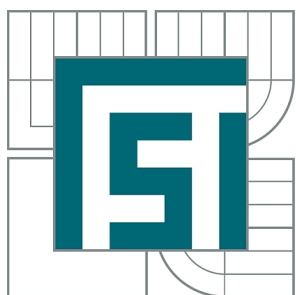


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝPOČTY INTERAKCE SYSTÉMU GRAFEN/SIO₂ S ADSORBOVANÝMI ATOMY A MOLEKULAMI POMOCÍ DFT METOD

CALCULATION OF INTERACTIONS OF GRAPHENE/SIO₂ SYSTEM WITH ADSORBED ATOMS
AND MOLECULES USING DFT METHODS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. DAVID NEZVAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. David Nezval

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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

Výpočty interakce systému grafen/SiO₂ s adsorbovanými atomy a molekulami pomocí DFT metod

v anglickém jazyce:

Calculation of Interactions of Graphene/SiO₂ System with Adsorbed Atoms and Molecules using DFT Methods

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Interakce už jednotlivých molekul s grafenovou vrstvou má za následek změnu jeho vodivosti [1], kterou lze využít při výrobě senzorů. Zároveň přítomnost adsorbovaných atomů příměsí na povrchu grafenu pomáhá otevírat pás zakázaných energií v blízkosti Diracova bodu [2] a umožňuje grafen použít v běžných tranzistorech. Přitom za účelem zdokonalení (zvýšení citlivosti) takových senzorů a návrhu funkčních tranzistorů je třeba porozumět tomu, jak přítomnost naadsorbovaných atomů/molekul mění jejich elektronické vlastnosti. K tomu lze s výhodou použít teorii funkcionálu hustoty (DFT), což je předmětem této diplomové práce [3,4,5].

Cíle diplomové práce:

1. Napište krátký úvod do teorie funkcionálu hustoty, používané v diplomové práci.
2. Proved'te rešerši použití teorie funkcionálu hustoty pro výpočty elektronické struktury systému grafen/SiO₂ s adsorbovanými molekulami H₂O a atomy Ga.
3. Proved'te výpočet elektronové struktury pomocí teorie funkcionálu hustoty s využitím programového systému VASP pro grafen na povrchu SiO₂ (systém grafen/SiO₂), a následně pro molekuly H₂O a atomy Ga adsorbované na systému grafen/SiO₂.
4. Diskutujte výsledky výpočtu s experimenty publikovanými v literatuře s důrazem na otevírání/zavírání pásu zakázaných energií grafenu.

Seznam odborné literatury:

- [1] SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* 6, 652–5 (2007).
- [2] LOSURDO, M. et al. De Schedin, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* 6, 652–5 (2007).
- [3] FAN, X. F., ZHENG, W. T., SHEN, Z. X. & Kuo, J. Interaction between graphene and SiO₂ surface. 1–17 (2011).
- [4] WEHLING, T. O., LICHTENSTEIN, A. I. & KATSNELSON, M. I. First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *Appl. Phys. Lett.* 93, 202110 (2008).
- [5] EYERT, V. Electronic structure of Crystalline Materials, in: *Density Functional Methods: Applications in Chemistry and Materials Science*, edited by M. Springborg (Wiley, Chichester 1997), pp. 233-304.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 24.11.2014

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce studuje změny elektrických vlastností grafenu vlivem substrátu SiO_2 , adsorbovaných molekul vody a atomů gallia. Jsou zde testovány různé geometrické konfigurace těchto systémů a následně počítána pásová spektra pro odvození změn elektronových vlastností: zejména dopování a otevírání pásu zakázaných energií grafenové vrstvy.

Klíčová slova: Ab initio výpočty, grafen, elektronové vlastnosti, substrát SiO_2 , voda, gallium

Abstract

This master's thesis studies the electronic properties changes of graphene caused by substrate SiO_2 , adsorbed molecules of water and atoms of gallium. There are tested different geometrical configurations of these systems and consequently calculated band structures to derive the changes of the electronic properties: the doping effect and band gap opening of graphene layer.

Keywords: Ab initio calculations, graphene, electronic properties, substrate SiO_2 , water, gallium

NEZVAL, D. *Výpočty interakce systému grafen/ SiO_2 s adsorbovanými atomy a molekulami pomocí DFT metod.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Výpočty interakce systému grafe-
n/SiO₂ s adsorbovanými atomy a molekulami pomocí DFT metod“ jsem vypracoval
samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a
dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu
literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením
této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl
nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom
následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb.,
včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního
zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Miroslavovi Bartošíkovi, Ph.D. za odborné vedení mé práce, jeho rady, připomínky a také za jeho vstřícný přístup během celého mého studia. Dále chci poděkovat Ing. Petru Šestákovi, Ph.D. a doc. Mgr. Miroslavu Černému, Ph.D. za pomoc v problematice Ab initio výpočtů.

OBSAH

1	Úvod	1
2	Ab initio metody	3
2.1	Bornova-Oppenheimerova aproximace	3
2.2	Hartreeho a Hartreeho-Fockova aproximace	4
2.3	Teorie funkcionálu hustoty	5
2.4	Aproximace výměnného-korelačního funkcionálu	6
2.4.1	Aproximace lokální hustoty (LDA)	6
2.4.2	Aproximace zobecněného gradientu (GGA)	6
2.5	DFT výpočetní cyklus	7
2.6	Bázová reprezentace vlnové funkce	7
2.7	Pseudopotenciály	8
2.8	Rozmazávání (smearing)	9
3	Výpočetní program VASP	11
3.1	Základní informace	11
3.2	Vstupní soubory	11
3.2.1	INCAR	11
3.2.2	POSCAR	12
3.2.3	POTCAR	12
3.2.4	KPOINTS	13
3.3	Výstupní soubory	13
3.3.1	OUTCAR	13
3.3.2	EIGENVAL	14
3.3.3	DOSCAR	15
3.3.4	Ostatní výstupní soubory	15
4	Grafen	17
4.1	Základní vlastnosti	18
4.2	Elektronové vlastnosti grafenu	19
5	Výsledky vypočítaných struktur	23
5.1	Nastavení výpočtů	23
5.2	Grafen a substrát oxidu křemičitého	23
5.2.1	Výpočty 3D krystalu oxidu křemičitého	23
5.2.2	Výpočty povrchů SiO ₂	24
5.2.3	Umístění grafenu na substrát v různých konfiguracích	25
5.2.4	Elektronové vlastnosti systému grafen/SiO ₂	29

5.3	Grafen a voda	29
5.3.1	Optimalizace geometrie	31
5.3.2	Elektronové vlastnosti	32
5.4	Grafen a gallium	37
5.4.1	Optimalizace geometrie	37
5.5	Elektronové vlastnosti	37
6	Závěr	43
	Literatura	45
	Seznam použitých zkratek	49
	Seznam použitých symbolů	51

1 ÚVOD

Grafen je prvním opravdu dvoudimenzionálním materiálem. Díky jeho unikátním vlastnostem, jako je například vysoká mechanická pevnost, vynikající elektrická vodivost a vysoká tepelná vodivost, se stal jedním z nejintenzivněji zkoumaných materiálů na světě. Předpokládá se, že do budoucna v oblasti elektroniky nahradí křemík. Dále se očekává jeho využití jako senzoru. Už interakce jednotlivých molekul způsobuje změnu jeho vodivosti [1]. Využití grafenu jako tranzistoru může být uskutečněno v případě otevření pásu zakázaných energií v blízkosti Diracova bodu. To mohou způsobovat například adsorbované atomy příměsí na povrchu grafenu [2]. Porozumění, jak adsorbované atomy a molekuly ovlivňují elektronové vlastnosti grafenu, je klíčové ke zdokonalení těchto elektronických zařízení. Nejenom adsorbované atomy a molekuly ovlivňují elektronové vlastnosti grafenu, ale i samotný substrát má velký vliv [3].

Pro zkoumání elektronových vlastností grafenu lze s výhodou využít kvantově mechanických výpočtů založených na teorii funkcionálu hustoty. Právě takovéto výpočty jsou předmětem této práce. Konkrétně se práce věnuje zkoumání vlivu substrátu a adsorbentů na elektronové vlastnosti grafenu. Jsou studovány struktury grafen na substrátu SiO_2 , dále vliv molekul vody a atomů gallia adsorbovaných na volné grafenové vrstvě i na systému grafen/ SiO_2 . V minulosti byla již tato problematika částečně studována [4, 5, 6]. Tato práce využívá a komplexně rozšiřuje tyto poznatky, zejména vlivy různých typů zakončení substrátu a vliv různých koncentrací adsorbujících atomů a molekul.

Práce je rozdělena do šesti kapitol. Po úvodu následuje druhá kapitola, která je věnována základním principům kvantově mechanických výpočtů. Jsou zde vysvětleny základní aproximace, které umožňují počítat i složité systémy. Důraz je kladen na vysvětlení teorie funkcionálu hustoty a představení výměnných-korelačních funkcionálů.

Ve třetí kapitole je představen výpočetní program VASP, který je využíván v této práci. Jsou zde ukázány základní vstupní i výstupní soubory.

Grafen je hlavním tématem čtvrté kapitoly, ve které jsou rozebrány jeho unikátní strukturní a elektronové vlastnosti.

Páta kapitola se věnuje výpočtům studovaných struktur. Je zde uvedeno nastavení a výpočetní postupy. Dále obsahuje výsledky optimálních geometrií a elektronových vlastností počítaných struktur.

V poslední kapitole jsou stručně shrnuty získané poznatky a zhodnoceny dosažené výsledky.

2 AB INITIO METODY

Termín Ab initio pochází z latiny a znamená "z prvních principů". Používá se pro metody, pomocí nichž můžeme popisovat látky z teoretických principů, bez nutnosti použít experimentální data. Nejčastěji je používán pro kvantově mechanické výpočty, které vycházejí ze Schrödingerovy rovnice (SR). Stacionární Schrödingerovu rovnici [7] lze psát ve tvaru

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

kde \hat{H} je operátor celkové energie (hamiltonián), E je celková energie systému a Ψ je vlnová funkce závislá na poloze jednotlivých částic. Kvantově mechanická vlnová funkce ve své podstatě obsahuje veškeré informace o zkoumaném systému.

Modelovaný systém se skládá z jader atomů (iontů) a elektronů. Hamiltonián [8] pro systém mnoha částic má tvar

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \\ & - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

kde M_i je hmotnost jádra atomu v poloze \mathbf{R}_i , \mathbf{r}_i je poloha elektronu o hmotnosti m_e . Atomové číslo Z_i odpovídá počtu nosičů kladného náboje v jádru atomu. První člen rovnice je operátor kinetické energie pro jádra, druhý pro elektrony. Další tři členy odpovídají elektrostatické interakci mezi elektrony a jádry, elektrony a dalšími elektrony a mezi jádry navzájem.

Nalézt vlnovou funkci analytickým řešením SR lze pouze pro triviální systémy (např. atom vodíku), které obsahují velmi malé počty částic. Pro složitější systémy začíná být hamiltonián (2.2) komplikovaný a je nezbytné zavést řadu matematických aproximací a zjednodušení, z nichž některé budou popsány dále v textu.

2.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Základní zjednodušení systému mnoha částic nabízí Bornova-Oppenheimerova aproximace. Ta vychází z předpokladu, že jádra mají o 3 až 4 řády vyšší hmotnost než elektrony, tudíž jsou mnohem pomalejší. Jádra nestíhají reagovat na rychlé pohyby elektronů, ale lehké elektrony reagují okamžitě na změnu pozice jader. Díky této úvaze můžeme při výpočtech jejich vzájemný pohyb oddělit a zabývat se pohybem elektronů v určité statické konfiguraci jader. Vlnová funkce poté může být upravena do tvaru [9]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_J) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.3)$$

kde ψ je vlnová funkce elektronů ve statické konfiguraci jader \mathbf{R}_J a Φ je vlnová funkce jader. Pozice jader jsou dány vektory $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ a pozice elektronů $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$.

Použití takovéto aproximace zjednodušuje hamiltonián systému mnoha částic (2.2), kdy první člen je roven nule, protože kinetická energie jader je nulová. Poslední člen se nahradí konstantou. Zjednodušený hamiltonián tedy obsahuje člen kinetické energie \hat{T} elektronového plynu, člen potenciální energie způsobenou elektrostatickou interakcí elektronů navzájem \hat{V} a člen potenciální energie \hat{V}_{ext} reprezentující interakci elektronů s externím polem, daným statickým rozložením jader. To formálně zapíšeme

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}}. \quad (2.4)$$

Ovšem použití této aproximace vnáší do výpočtu několik chyb, neboť odděleným řešením pohybu elektronů a jader nelze pozorovat vlastnosti závislé na jejich vzájemné interakci. Týká se to zejména elektrické vodivosti a supravodivosti. Dále musíme vzít v potaz, že zafixováním jader do statické konfigurace simulujeme chování systému při teplotě 0 K.

2.2 Hartreeho a Hartreeho-Fockova aproximace

Další zjednodušení hamiltoniánu provedl Hartree. Ten nahradil interakci elektronů mezi sebou pohybem elektronu v efektivním poli, které je tvořeno ostatními elektrony. Operátor potenciální energie \hat{V}_{ef}^H daný touto interakcí vyjádříme vztahem

$$\hat{V}_{ef}^H = \sum_i e^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.5)$$

Tato aproximace ovšem neuvažuje existenci spinu u elektronu a tím pádem nesplňuje Pauliho vylučovací princip.

Zahrnout spin elektronu do Hartreeho aproximace se povedlo roku 1930 Fockovi. Ten odvodil tzv. Hartree-Fockovu (HF) aproximaci, kdy vztah interakce elektronů navzájem přepsal do tvaru

$$\hat{V}_{ef}^{HF} = \sum_i e^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum_{\substack{i=j \\ s=s'}} e^2 \frac{\psi_i(\mathbf{r})}{\psi_j(\mathbf{r})} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.6)$$

První člen se shoduje se vztahem (2.5). Výraz $s = s'$, uvedený v sumaci druhého členu, vyjadřuje, že se součet provádí přes stavy s paralelní orientací spinu. Více o této tématice lze nalézt například v [9].

2.3 Teorie funkcionálu hustoty

V současné době tvoří základ většiny ab initio výpočtů metoda teorie funkcionálu hustoty (DFT - Density Functional Theory). Základní myšlenkou této metody je popis systému částic pomocí hustoty elektronového náboje na rozdíl od HF metody, která pracuje s mnohačasticovou vlnovou funkcí. To dovoluje podstatně zvýšit rychlost výpočtů, díky snížení počtu proměnných. Mnohačasticová vlnová funkce je závislá na $3N$ proměnných (souřadnice všech N částic systému), zatímco elektronová hustota je funkcí pouze 3 proměnných (x, y, z). První krok k využití elektronové hustoty pro ab initio výpočty provedli pánové Hohenberg a Sham v roce 1964. Ti představili teorém [10], který říká, že vlastnosti mnohaelektronového systému v základním stavu jsou jednoznačně určeny funkcionálem prostorově závislé hustoty elektronového náboje, tedy:

$$E_0 = \min(E[\rho(\mathbf{r})]), \quad (2.7)$$

kde E_0 je energie základního stavu a $E[\rho]$ vyjadřuje funkcionál elektronové hustoty ρ o souřadnicích \mathbf{r} . Tento teorém nám v podstatě říká, že minimalizováním funkcionálu elektronové hustoty dostaneme energii základního stavu systému.

V rozvoji teorie pokračovali Kohn a Sham [11], kteří v roce 1965 vyjádřili celkovou energii pomocí funkcionálu elektronové hustoty ve tvaru

$$E[\rho] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r}}_{T[\rho]} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{E_{\text{H}}[\rho]} + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.8)$$

kde $T[\rho]$ je kinetická energie systému neinteragujících elektronů. V_{ext} je potenciál reprezentující interakci elektronů s externím polem, jenž je způsobeno statickým rozložením jader. E_{H} je energie daná elektrostatickou interakcí elektronů definovaná jako funkcionál elektronové hustoty, vychází z Hartreeho aproximace. E_{xc} je výměnný-korelační funkcionál, jenž bude vysvětlen později. Elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$ je dána vztahem

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.9)$$

S využitím vztahu (2.8) můžeme jedoelektronovou SR přepsat do tvaru tzv. Kohnovy-Shamovy (KS) rovnice

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

2.4 Aproximace výměnného-korelačního funkcionálu

Výměnný-korelační funkcionál se zavádí jako korekce energie z důvodů výměnného a korelačního jevu. Oba jevy souvisí se spinem elektronů. První z nich je dán nutností splnění Pauliho vylučovacího principu a souvisí s antisymetrickou vlnovou funkcí pro částici s opačným spinem. Protože antisymetrická vlnová funkce změní pouze znaménko při výměně dvou elektronů, říká se této opravě výměnný (exchange, X) funkcionál. Druhým efektem je korelace pohybu elektronů, způsobená vzájemnou coulombovskou interakcí částic s opačným spinem. Proto se zavádí oprava jako korelační (correlation, C) funkcionál. Neznalost přesného tvaru výměnného-korelačního funkcionálu, což je zásadní v DFT, nás nutí používat aproximace. Dvě základní aproximace budou popsány níže.

2.4.1 Aproximace lokální hustoty (LDA)

První a nejjednodušší aproximace výměnného-korelačního funkcionálu byla navržena Kohnem a Shamem [11] a nazývá se aproximace lokální hustoty (local density approximation, LDA). Vychází z představy elektronového systému jako homogenního elektronového plynu s konstantní hustotou. Je dána vztahem:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

kde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ je funkcí hustoty. Výměnná a korelační energie určená touto aproximací, je v každém bodě systému \mathbf{r} rovna výměnné a korelační energii homogenního elektronového plynu s hustotou ρ . Ačkoliv je toto přiblížení velmi hrubé, výsledky jsou v řadě výpočtů překvapivě kvalitní a ve shodě s experimentálními daty i pro nehomogenní systémy. Nedostatky této aproximace jsou nadhodnocování kohezivní energie a síly vazeb, podhodnocování rovnovážného objemu u pevných látek, nadhodnocování objemové pružnosti a neschopnost popsat silně korelující systémy.

2.4.2 Aproximace zobecněného gradientu (GGA)

Aproximace zobecněného gradientu (generalized gradient approximation, GGA) vylepšuje přesnost oproti LDA tím, že bere v úvahu i gradient elektronové hustoty. Výměnná a korelační energie je v GGA vyjádřena vztahem

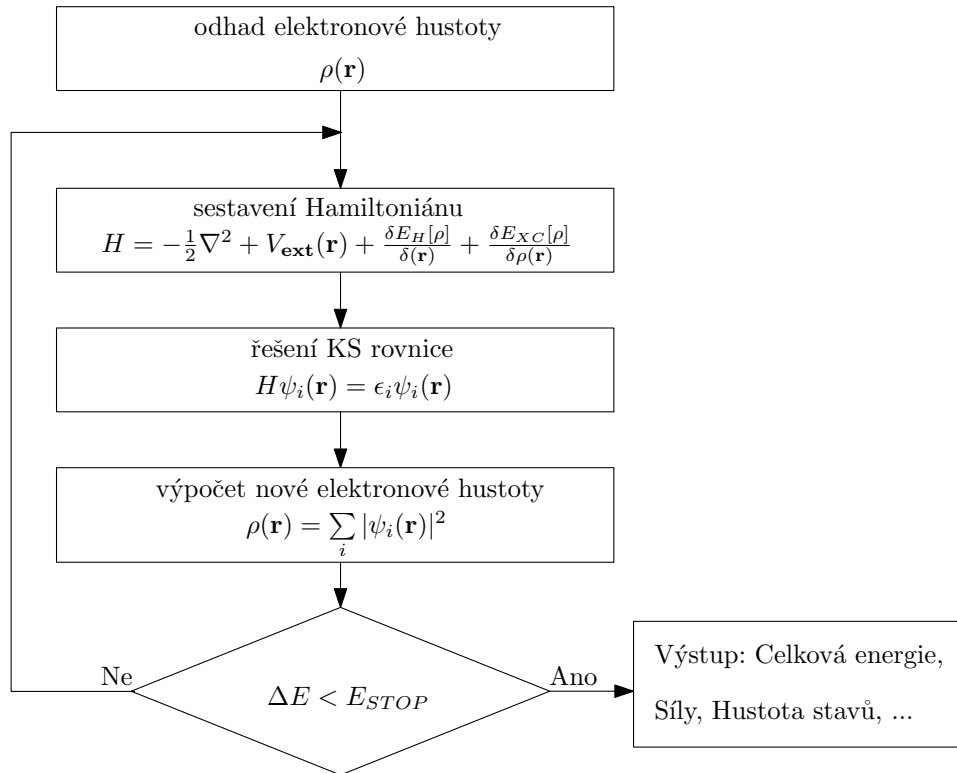
$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

GGA obecně oproti LDA vylepšují spočtené hodnoty celkových energií [12]. Dále zpřesňuje výsledky u počítaných vazeb [13]. Bylo vytvořeno mnoho parametrizací

funkcionálů založených na GGA. Nejpoužívanější jsou zejména Pedrewova-Burkeho-
Ernzerhofova parametrizace (PBE) [14] a Pedrewova-Wangova parametrizace PW91
[15].

2.5 DFT výpočetní cyklus

Výpočetní princip DFT metody je znázorněn na schématu (obrázek 2.1). Po prvotním odhadu elektronové hustoty začíná self-konzistentní cyklus, který skončí po dosažení požadované přesnosti, nebo po dosažení maximálního počtu kroků cyklu. Požadované přesnosti je dosaženo, když se energie základního stavu změní oproti předchozímu kroku o energii ΔE menší než je stanovená energie E_{STOP} . Poté dochází k výpisu výstupních souborů a ukončení celého výpočtu.



Obr. 2.1: Blokové schéma výpočtu metodou DFT.

2.6 Bázová reprezentace vlnové funkce

Vlnová funkce v DFT se nejčastěji vyjadřuje pomocí báze rovinných vln (plane waves). Každou vlnovou funkci lze vyjádřit pomocí lineární kombinace rovinných

vln ve tvaru:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (2.13)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor v první Brillouinově zóně, \mathbf{G} je vektor reciproké mříže a $c_{\mathbf{G}}$ jsou koeficienty rovinné vlny.

Hlavní výhoda báze rovinných vln je ta, že splňuje Blochův teorém, tedy je periodická se stejnou periodou jako krystalická struktura. Jednoduše se na ní aplikuje Fourierova transformace, což dovoluje provádět výpočty v reciprokém prostoru. Další výhody jsou, že báze rovinných vln je ortogonální, je nezávislá na pozici atomových jader a jednoduše lze zvýšit přesnost výpočtu použitím většího počtu rovinných vln. Počet rovinných vln se omezuje nastavením energie E_{cutoff} , kdy jsou použity rovinné vlny s kinetickou energií menší než je tato mezní energie. Maximální vektor reciproké mříže souvisí s E_{cutoff} vztahem

$$E_{\text{cutoff}} = \frac{G_{\text{max}}^2}{2}. \quad (2.14)$$

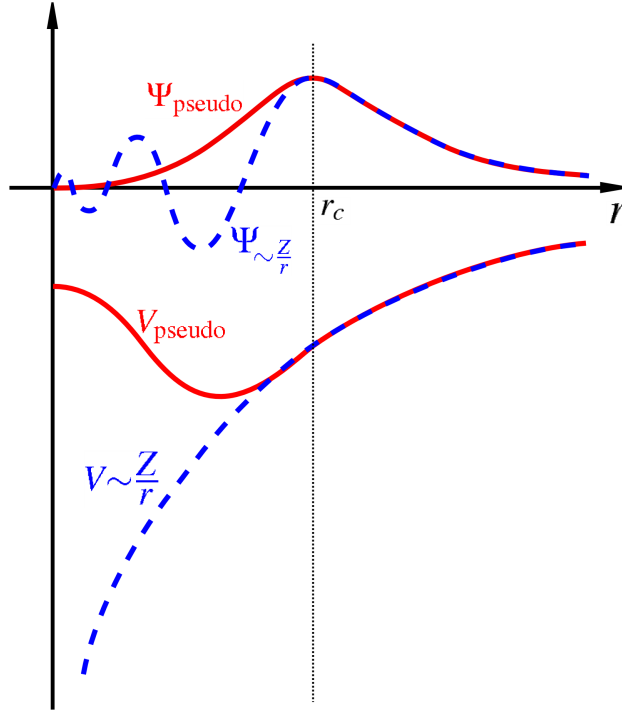
Hlavní nevýhodou je nutnost použít velmi velký počet rovinných vln ke kvalitnímu popsání systému. Kvůli tomu se v DFT zavádí tzv. pseudopotenciály.

2.7 Pseudopotenciály

Při popisování orbitalů v blízkosti jader atomů je potřeba velmi velké množství bazových funkcí, to z důvodu velmi rapidních změn vlnové funkce, což neúnosně prodlužuje výpočet. Naopak u elektronů vzdálenějších od jader atomů jsou změny hladší a stačí podstatně menší počet bazových funkcí. V DFT výpočtech se proto používá tzv. pseudopotenciálů, které dovolují snížení počtu bazových funkcí a zároveň zachování dostatečující přesnosti. Přitom se využívá rozdělení elektronů na ty, které jsou blízko jader atomů a neúčastní se chemických vazeb a na valenční elektrony. Pseudopotenciál pro vzdálenosti elektronu od jádra odpovídající valenčním elektronům zůstává shodný s elektrostatickým potenciálem (viz obrázek 2.2). Pro kratší vzdálenosti elektronů od jader než je mezní poloměr r_c se pseudopotenciál liší. To sice způsobí, že takové elektrony nebudou přesně popsány, ale protože se neúčastní chemických vazeb, nemá to ve výsledku podstatný vliv na přesnost výpočtu.

Při tvorbě pseudopotenciálu je nutno brát ohled na dva parametry „přenositelnost“ a „tvrdost“. Přenositelné potenciály jsou ty, které jdou použít jak pro výpočty molekul, povrchu, objemových výpočtů a v různých magnetických uspořádáních. Tvrdost zase udává, jaký je minimální počet bazových funkcí, který je potřeba použít, a tedy i rychlost konvergence. V poslední době se dostávají do popředí takzvané „Projector augmented wave“ (PAW) [16, 17] pseudopotenciály s nízkým počtem

bázových funkcí, u kterých je velmi rychlá konvergence. U výpočtu s použitím pseudopotenciálů se explicitně řeší pouze valenční elektrony, proto je systém brán jako soubor elektronů a iontů, místo elektronů a jader.



Obr. 2.2: Srovnání vlnových funkcí Ψ pro elektrostatický potenciál V (modře) a pro pseudopotenciál V_{pseudo} (červeně). Reálná a pseudo vlnová funkce se shoduje pro vzdálenost od jader r větší než r_c [18].

2.8 Rozmazávání (smearing)

Během výpočetního cyklu metodou DFT se stává, že se energie dvou sousedních elektronových stavů mění tak, že tyto dva stavy mění pořadí. Pokud k tomu dojde u stavů, kdy se střídá obsazený stav a neobsazený, dochází k narušení konvergence výpočtu.

Proto se zavádí tzv. rozmazávání, kdy místo pevného obsazení N stavů se určí rozmezí energií $(\epsilon_{\min}, \epsilon_{\max})$. Stavů s energií nižší než ϵ_{\min} se považují za obsazené a stavů s energií vyšší než ϵ_{\max} za neobsazené. Stavů s energií mezi těmito hodnotami jsou obsazeny částečně. Střed takového rozmezí se nazývá Fermiho mez. Optimální konvergence je ovlivněna volbou vhodné metody rozmazání a intervalu, na kterém k němu dochází. Špatná volba může zapříčinit prodloužení výpočtu, nebo výpočet nebude konvergovat vůbec. Podrobnější rozbor rozmazání a postupy ke stanovení parametrů lze nalézt například v [19].

3 VÝPOČETNÍ PROGRAM VASP

3.1 Základní informace

VASP neboli Vienna Ab-initio Simulation Package je komplexní program sloužící pro kvantově mechanické výpočty a molekulární dynamiku. Na Vídeňské Universitě jej vyvíjejí pánové George Kresse, Martijn Marsman a Jürgen Hafner. Podrobná historie a základní principy jsou popsány v manuálu [20]. Pro své výpočty využívá bázi rovinných vln, periodické okrajové podmínky a PAW pseudopotenciály. VASP je založen na metodě DFT a je možné vybrat z velkého množství nastavení pro výpočty. Vypočítané síly a tenzor napětí mohou být použity k relaxaci jader atomů a nalezení rovnovážného stavu.

3.2 Vstupní soubory

Základními vstupními soubory, které zadáváme do programu VASP jsou INCAR, POSCAR, POTCAR a KPOINTS. Pro spuštění výpočtu je nutné mít správně vytvořené všechny tyto soubory.

3.2.1 INCAR

Soubor INCAR říká programu, co má udělat a jak to má udělat. Může obsahovat velké množství nastavení, naštěstí nejzákladnější úlohy mohou být úspěšně provedeny i s výchozím nastavením. Se složitostí systému musí být brán větší zřetel na správné nastavení výpočtu a musí se nastavovat více parametrů. V této práci budou vysvětleny pouze nejzákladnější parametry. Ukázka souboru INCAR:

```
SYSTEM = Si           !Název
ENCUT = 400           !Mezní energie rovinné vlny (eV)
ISMEAR = 0            !Rozmazávání
SIGMA = 0.05          !Interval rozmazání
ISPIN = 1              !Bez použití spinové polarizace
NSW = 10              !10 kroků relaxace jader
IBRION = 2            !Použití metody konjugovaných gradientů pro relaxaci
ISIF = 2              !Bez změny tvaru a objemu počítané buňky
```

SYSTEM - obsahuje název systému, pro výpočet není důležitý.

ENCUT - parametr ovlivňuje velikost báze rovinných vln, které budou použity, čímž výrazně ovlivňuje přesnost a dobu výpočtu. Zadaná hodnota je rovna

energii poslední rovinné vlny která je použita viz vztah (2.14). Výchozí hodnota je volena podle prvků, které systém obsahuje.

NSW - nastavuje počet kroků při relaxaci jader atomů.

IBRION - určuje, jakými algoritmy bude prováděna relaxace jader.

ISIF - nastavuje doplňující parametry pro relaxaci jader. Nastavuje, co se během relaxace bude optimalizovat (jádra, tvar buňky, objem buňky).

ISPIN - nastavuje, zda bude při výpočtu použita spinová polarizace.

ISMEAR - určuje jaká metoda pro rozmazávání (smearing) bude využita. Výchozí rozmazání dané Gaussovou funkcí. SIGMA - určuje pro jaké rozmezí energií bude rozmazávání použito.

3.2.2 POSCAR

Soubor POSCAR obsahuje informace o geometrii počítaného systému. Ukázka souboru POSCAR:

```
Si - diamantová struktura
5.4700000000000000
0.0000000000000000    0.5000000000000000    0.5000000000000000
0.5000000000000000    0.0000000000000000    0.5000000000000000
0.5000000000000000    0.5000000000000000    0.0000000000000000
Si
2
Direct
0.8750000000000000    0.8750000000000000    0.8750000000000000
0.1250000000000000    0.1250000000000000    0.1250000000000000
```

První řádek má funkci komentáře. Na druhém řádku je škálovací konstanta (např. mřížkový parametr). Další tři řádky udávají translační vektory (v násobku škálovací konstanty) popisující počítanou elementární buňku. Šestý řádek je volitelný a obsahuje informaci o prvcích systému. Další řádek už je povinný a obsahuje počet atomů jednotlivých prvků v počítaném systému. Další řádek informuje program v jakých souřadnicích budou zadány pozice atomů. V případě slova „Direct“ jsou pozice atomů zadány pomocí násobků translačních vektorů elementární buňky. V případě použití slova „Cartesian“ jsou pozice atomů zadány v kartézských souřadnicích. Další řádky obsahují už jednotlivé pozice atomů.

3.2.3 POTCAR

Soubor POTCAR obsahuje pseudopotenciál prvku a základní konstanty jako například hmotnost atomu a mocenství prvku. Vývojáři programu VASP poskytují

pseudopotenciály pro všechny prvky v různých tvrdostech. Pokud systém obsahuje atomy více prvků, je potřeba sloučit jednotlivé POTCAR soubory jednotlivých prvků. Důležité je dodržet pořadí prvků, jaké je použito v souboru POSCAR.

3.2.4 KPOINTS

Soubor KPOINTS určuje konstrukci sítě reciprokého prostoru. Ukázka souboru KPOINTS:

```
Auto
0          !automatické generování
Monkhorst-Pack
4 4 4
0 0 0
```

První řádek je komentář. Druhý řádek udává zda bude síť k-bodů zadána automaticky, nebo explicitně. Pro automatické generování sítě se používá schéma „Monkhorst-Pack“. To postupuje tak, že rozdělí reciproké obrazy translačních vektorů. Počet částí, na kolik jsou vektory rozděleny, jsou zadány na čtvrtém řádku. Poslední řádek udává volitelné translační posunutí sítě k-bodů. Vyšší množství použitých k-bodů zpřesňuje výsledky, ale také prodlužuje dobu výpočtu. Explicitní zadávání k-bodů se využívá hlavně při počítání pásové struktury systému. V takových případech zadáme přímo souřadnice jednotlivých bodů například v souřadném systému tvořeném vektory reciproké mříže.

3.3 Výstupní soubory

VASP používá velké množství výstupních souborů z nichž základní je OUTCAR. Dalšími výstupními soubory jsou OSZICAR, IBZKPT, CONTCAR, CHGCAR, WAVECAR, DOSCAR, EIGENVAL a další. Některé výstupní soubory se dají použít v dalších výpočtech. Ve většině případů si lze vystačit jen s několika z nich, v závislosti na typu výpočtu.

3.3.1 OUTCAR

Výstupní soubor OUTCAR obsahuje téměř veškerý relevantní výstup z výpočtu. Obsahuje výsledné hodnoty energie základního stavu, rozložení náboje, magnetických momentů, pásové struktury, tenzoru napětí, sil mezi jednotlivými atomy a spoustu dalších informací. Soubor většinou má několik tisíc řádků, u složitějších výpočtů to mohou být i statisíce řádků. Ukázka malé části souboru je uvedena zde:

VOLUME and BASIS-vectors are now :

```
-----  
energy-cutoff   :      400.00  
volume of cell  :      40.89  
  direct lattice vectors  
    0.000000000  2.734345032  2.734345032  
    2.734345032 -0.000000000  2.734345032  
    2.734345032  2.734345032  0.000000000  
length of vectors  
    3.866947828  3.866947828  3.866947828
```

FORCES acting on ions

```
  electron-ion (+dipol)          ewald-force  
-----  
  0.915E-06  0.915E-06  0.863E-06  -.276E-14  0.838E-15  -.220E-16  
  -.915E-06  -.915E-06  -.863E-06   0.245E-14  -.977E-15  -.201E-15  
-----  
  0.960E-13  0.435E-14  -.258E-13  -.309E-15  -.139E-15  -.223E-15
```

POSITION

```
-----  
    4.78510      4.78510      4.78510  
    0.68359      0.68359      0.68359  
-----
```

FREE ENERGIE OF THE ION-ELECTRON SYSTEM (eV)

```
-----  
free energy  TOTEN  =  -10.84943991 eV  
  
energy without entropy= -10.84943991  energy(sigma->0) =  -10.84943991  
  
d Force = 0.0000000E+00  d Energy = 0.1313084E-02-0.131E-02  
d Force = 0.0000000E+00  d Ewald  =-0.8230083E+00  0.823E+00
```

3.3.2 EIGENVAL

Soubor EIGENVAL se nachází vlastní hodnoty energie systému, vyřešené z KS rovnice ve všech k-bodech reciprokého prostoru. Tento soubor je velmi důležitý pro zobrazování pásové struktury systému. Ukázka začátku souboru je uvedena zde:

Graphene

```
  8  42  8
0.0000000E+00  0.0000000E+00  0.0000000E+00  0.7812500E-02
  1    -20.516692
  2    -12.746347
  3     -9.496920
  4     -7.126272
  5     0.574290
  6     1.330754
  7     1.649017
  8     3.261572
0.1250000E+00  0.2775558E-16  0.0000000E+00  0.3125000E-01
  1    -20.278186
  2    -13.146083
  3     -9.134169
  4     -6.960256
  5     0.989828
  6     1.747297
  7     2.072635
  8     3.675873
```

V souboru jsou zapsány souřadnice k-bodu v reciprokém prostoru, pod nimi jsou pak v pravém sloupci hodnoty energie, které může elektron v počítaném systému nabývat v daném k-bodě.

3.3.3 DOSCAR

Jak název napovídá, obsahuje tento soubor hustotu stavů (DOS - Density of States). Ta obecně určuje, kolik dovolených stavů odpovídá pro vlastní hodnoty energie systému. Dále obsahuje Fermiho energii a integrovanou hustotu stavů (Integrated Density of States). Po hlavičce souboru, která udává rozsah počítaných energií a Fermiho energii, následují 3 sloupce zobrazující: energii, DOS a integrovanou DOS.

3.3.4 Ostatní výstupní soubory

Ostatní soubory nejsou pro tuto práci až tak významné, proto budou uvedeny pouze v krátkosti.

OSZICAR - informuje o průběhu elektronové minimalizace.

IBZKPT - obsahuje souřadnice všech k-bodů.

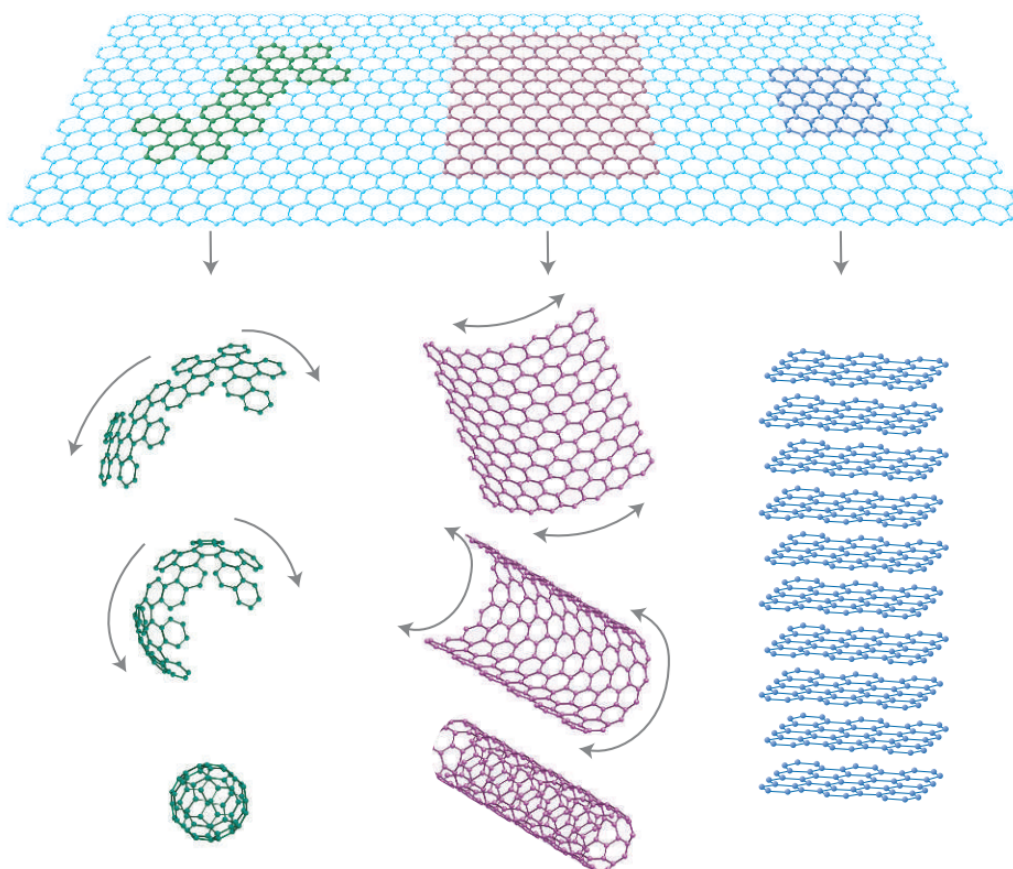
CONTCAR - má stejný formát jako POSCAR a zobrazuje, jak vypadá systém po relaxaci (pokud byla použita při výpočtu).

CHGCAR - obsahuje údaje o elementární buňce, souřadnicích atomu a hlavně rozložení celkové hustoty náboje. Může být použit i jako vstupní soubor.

WAVECAR - soubor s údaji o vlnové funkci, což může být využito jako vstupní parametr dalšího výpočtu.

4 GRAFEN

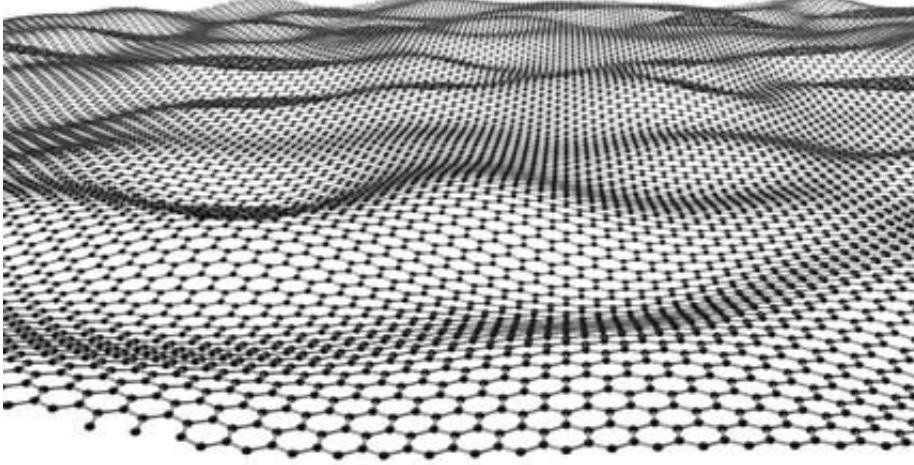
Grafen je dvourozměrný materiál, tvořený atomy uhlíku, uspořádanými do pravidelné šestiúhelníkové struktury. Je to základní struktura pro vytvoření uhlíkových materiálů všech dalších dimenzí (Obr. 4.1). V případě sbalení části grafenové vrstvy do tvaru koule vzniká 0D struktura - fulleren. V případě stočení grafenové vrstvy do trubice vzniká 1D struktura tzv. nanotrubičky. Složením několika vrstev grafenu vzniká grafit, což je 3D krystal uhlíku.



Obr. 4.1: Grafenová vrstva jako 2D stavební materiál pro ostatní formy uhlíkových krystalů: fulleren 0D, nanotrubičky 1D a 3D krystal grafitu [21].

Dlouho se předpokládalo, že grafen nemůže volně existovat z důvodů termodynamické nestability. Důvodem k tomuto tvrzení byly odhady velikosti tepelných kmitů mřížky, které byly větší než meziatomová vzdálenost, a zničily by jakoukoliv krystalovou monovrstvu. Předpokládalo se, že bude u grafenu docházet k přeuspořádání atomů uhlíku do stabilnějších forem, jako jsou fullereny nebo nanotrubičky. Poté se však v roce 2004 na univerzitě v Manchesteru podařilo fyzikům Andre Geimovi a Konstantinu Novoselovi pomocí lepicí pásky (metoda exfoliace) izolovat z grafitu stabilní grafenovou vrstvu [22, 23]. Dokázali tedy, že je možné vytvořit stabilní

dvoudimenzionální krystal za normálních podmínek. Stabilita krystalu je způsobena mírným zvlněním vrstvy (Obr. 4.2).



Obr. 4.2: Grafické znázornění grafenu s mírným zvlněním povrchu [24].

Grafen se projevuje mnoha zajímavými vlastnostmi. Jedná se o nejtenčí a nejpevnější dosud známý materiál. Monovrstva čistého grafenu dosahuje nejvyšší mobility nosičů náboje ze známých materiálů. Další výjimečné vlastnosti jsou vysoká vodivost a vysoká propustnost ve viditelné oblasti spektra. Tyto vlastnosti předurčují grafen jako materiál budoucnosti, který by mohl nahradit v současnosti dominantní křemík, na poli elektrotechnických zařízení.

4.1 Základní vlastnosti

Atomy uhlíku v hexagonální struktuře grafenu jsou vázány silnými kovalentními sp^2 vazbami. Elementární buňka je kosočtverečná a obsahuje dva bázevé atomy (Obr. 4.3). Pro translační vektory reálné mřížky platí

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad (4.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (4.2)$$

kde $a = 1,42 \text{ \AA}$ je vzdálenost dvou nejbližších atomů uhlíku. Pro vektory reciproké mřížky \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 platí

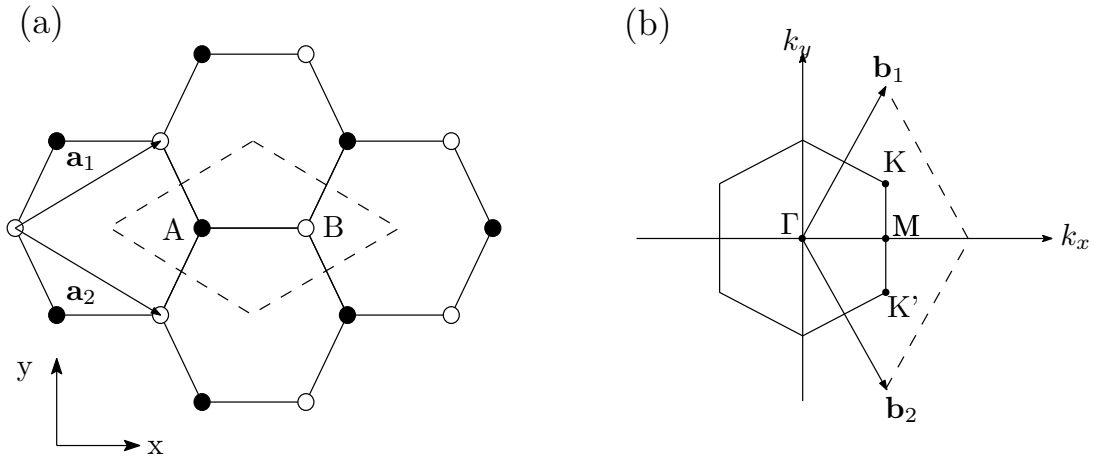
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad (4.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}), \quad (4.4)$$

kde \mathbf{n} je jednotkový vektor kolmý na rovinu určenou vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 . Důležitými body ve fyzice grafenu jsou dva body vysoké symetrie K a K' . Ty leží v rozích Brillouinovy zóny grafenu a nazývají se Diracovy body (viz dále). Jejich pozice v recipročném prostoru je dána vztahy

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right), \quad (4.5)$$

$$\mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right). \quad (4.6)$$



Obr. 4.3: (a) Schéma hexagonální mřížky grafenu v reálném prostoru. Mřížka obsahuje dva bázevé atomy (A a B) na elementární buňku. (b) Schéma první Brillouinovy zóny recipročné mřížky s body vysoké symetrie.

4.2 Elektronové vlastnosti grafenu

Výjimečné vlastnosti grafenu jsou dány zejména sp^2 vazbou mezi sousedními atomy uhlíku. Ta vzniká hybridizací s a dvou p orbitalů ležících v rovině krystalu. Takto tvořená kovalentní vazba je velmi silná a vede k vysoké mechanické pevnosti. Orbital p_z orientovaný kolmo k rovině krystalu nepřispívá tedy k vazbě mezi atomy, ale vede ke vzniku π a π^* stavů v pásové struktuře, což vede k unikátním elektronovým vlastnostem grafenu. π stav tvoří valenční pás a π^* vodivostní pás.

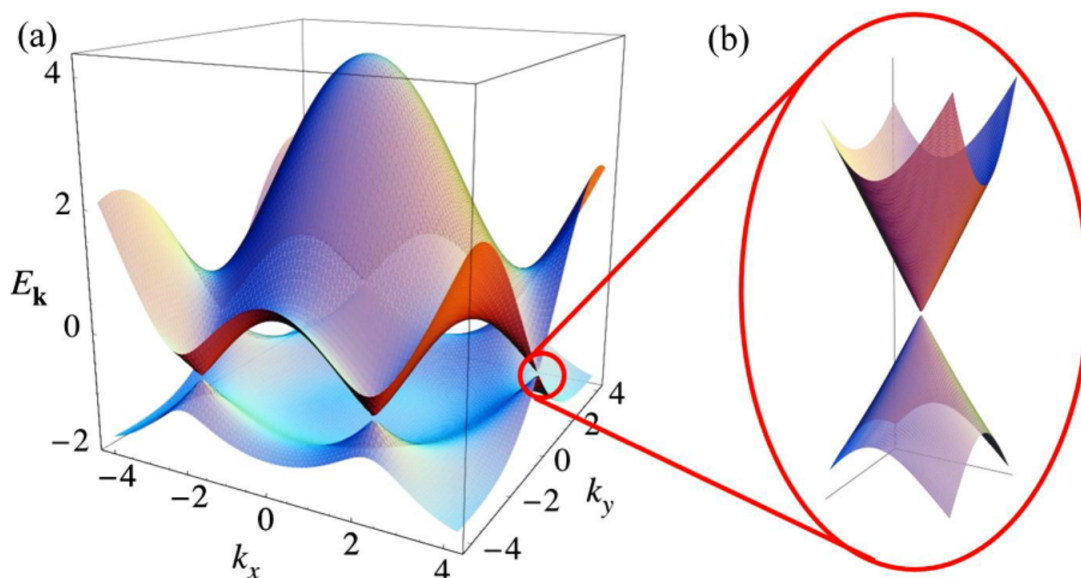
Pro matematický popis těchto energiových pásem je vhodné použít model těsné vazby (Tight Binding Model). Pásová struktura valenčního a vodivostního pásu je pak dána rovnicí [25]

$$E = \pm\gamma_0 \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}k_y a_0) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right)}, \quad (4.7)$$

kde $\gamma_0 \approx 2,8$ eV je vazebná energie. Plus před odmocninou se vztahuje k vodivostnímu pásu a mínus k valenčnímu. Tyto dva pásy se protínají v Diracových bodech (Obr. 4.4), které odpovídají K a K' bodům vysoké symetrie reciprokého prostoru. Energiové spektrum v blízkém okolí těchto bodů má kuželovitou disperzní závislost, která může být zapsána ve tvaru

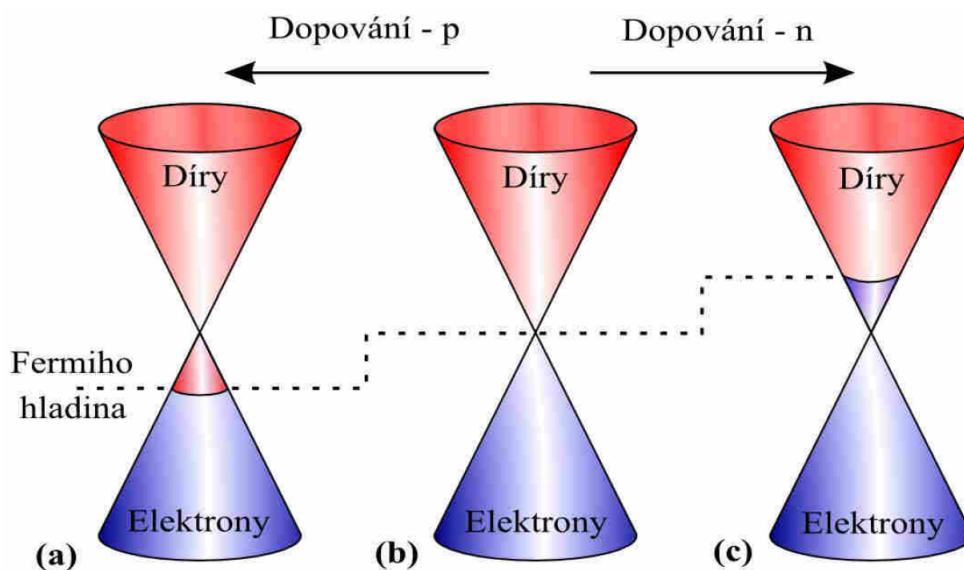
$$E = \pm v_F p, \quad (4.8)$$

kde $v_F \approx 10^6$ ms⁻¹ je Fermiho rychlost. Tato lineární závislost mezi energií E a hybností p naznačuje, že elektrony v grafenu se chovají podobně jako nehmotné relativistické částice (Diracovy fermiony). Jejich rychlost je konstantní a nezávislá na hybnosti. Tyto vlastnosti mají podobné jako fotony ve vakuu, které se šíří konstantní rychlostí světla.



Obr. 4.4: (a) Zobrazení valenčního a vodivostního energiového pásu grafenu v recipročném prostoru. (b) Detail Diracova bodu. [25]

Díky své unikátní pásové struktuře je grafen charakterizován jako polovodič s nulovým pásem zakázaných energií. V případě dokonale uspořádané grafenové vrstvy leží Fermiho hladina přímo v Diracově bodě. Pokud dojde k poklesu Fermiho hladiny pod Diracův bod, dojde ke vzniku neobsazených stavů, které se chovají jako kladně nabitě díry a grafen vykazuje děrovou vodivost (p - dopování). V případě zvýšení Fermiho hladiny nad místo křížení valenčního a vodivostního pásu dochází k elektronové vodivosti (n - dopování). Výše popsané je názorně zobrazeno na obrázku 4.5.



Obr. 4.5: Vliv pozice Fermiho hladiny na dopování grafenu. (a) Fermiho hladina pod Diracovým bodem - jedná se o dopování typu P. (b) Fermiho hladina v Diracově bodu - bez dopování. (c) Fermiho hladina nad Diracovým bodem - dopování typu N. [26]

Protože nosiče náboje v grafenu se chovají podobně jako relativistické částice, je výhodné pro jejich popis nahradit Schrödingerovu rovnici dvourozměrnou Diracovu rovnici ve tvaru [27]

$$\pm c \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

kde p je hybnost částice, c je rychlost a $\Psi_A(\mathbf{r})$ a $\Psi_B(\mathbf{r})$ jsou vlnové funkce popisující šestiúhelníkovou mřížku grafenu. Indexy A a B představují další stupeň volnosti v grafenu. Ten je brán v potaz z důvodu možného přeskokování elektronu z jednotlivých básových atomů v elementární buňce. Tento další stupeň volnosti se nazývá pseudospin. Elektron pohybující se v kladném směru má stejný spin jako díra pohybující se v opačném směru. Dále pro popis nosičů náboje v grafenu se zavádí další stupeň volnosti a to chiralita. Ta je důležitá pro vysvětlení některých jevů v grafenu, jako je například kvantový Hallův jev a Kleinův paradox [25].

5 VÝSLEDKY VYPOČÍTANÝCH STRUKTUR

V této práci byly zkoumány elektronové vlastnosti grafenu, zejména jak se tyto vlastnosti mění, pokud je grafen umístěn na substrátu oxidu křemičitého SiO_2 . Dále byly zkoumány změny těchto vlastností v přítomnosti adsorbovaných molekul vody a atomů gália. Byly provedeny výpočty pro atomy a molekuly adsorbované na čistém grafenu i na grafenu na SiO_2 .

5.1 Nastavení výpočtů

Veškeré výpočty byly provedeny pomocí DFT metody implementované v programu VASP. Výměnný-korelační funkcionál byl vyjádřen pomocí aproximace typu GGA, konkrétně parametrizací PBE. Byla provedena optimalizace vzorkování mřížce recipročního prostoru. Pro optimalizaci geometrie povrchů bylo zvoleno nastavení sítě $7 \times 7 \times 1$ k-bodů. Pro výpočty celkové energie byla používána síť $11 \times 11 \times 1$ k-bodů. V obou případech byla mříž tvořena automaticky dle schématu Monkhorst-Pack. Dále byla optimalizována hodnota kinetické energie pro mezní rovinou vlnu na 600 eV. Výpočty povrchů byly prováděny separací struktur 17 Å vakua.

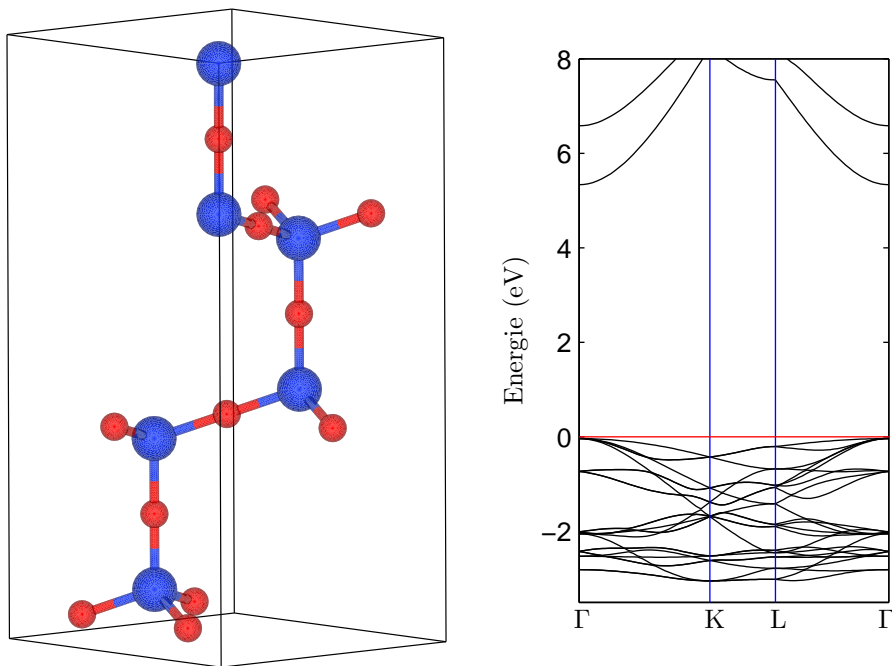
5.2 Grafen a substrát oxidu křemičitého

Je dobře známo, že SiO_2 tvořící se na povrchu křemíku, je ve většině experimentů ve formě amorfnní struktury. Amorfnní SiO_2 nemá pravidelnou krystalickou strukturu a je velmi těžké jej modelovat. Nicméně lokální struktury amorfnního SiO_2 jsou stejné jako některé krystalické struktury. Například SiO_2 ve formě β -cristobalitu má čtyřvazné atomy křemíku v tetrahedrálím uspořádání a dvojevazné atomy kyslíku. Z lokálního pohledu lze tedy kvalitativně nahradit amorfnní oxid křemičitý krystalickým. Protože předmětem práce je modelovat SiO_2 s grafenem, je vhodné použít krystalickou formu β -cristobalitu v konformaci povrchu (111) a to z důvodu podobného mřížkového parametru, jako má 2×2 superstruktura grafenu.

5.2.1 Výpočty 3D krystalu oxidu křemičitého

Nejprve byly provedeny výpočty pro objemovou optimalizaci β -cristobalitu. Délka vazby mezi atomy kyslíku a křemíku pro tuto strukturu je 1,61 Å, úhly mezi atomy O-Si-O je $109,5^\circ$ a Si-O-Si je 180° . Následně byla z této struktury vybrána elementární buňka, tak aby mřížkové vektory \mathbf{a} a \mathbf{b} ležely v rovině krystalu (111). Tato elementární buňka je zobrazena na obrázku 5.1; její mřížkové parametry jsou

$a = b = 5,21 \text{ \AA}$ a $c = 12,8 \text{ \AA}$. Tyto hodnoty se velmi blíží experimentálním hodnotám [28]. Po optimalizaci struktury byly počítány elektronové vlastnosti. Spočítané pásové spektrum je zobrazeno vůči významným bodům symetrie první Brillouinovy zóny. Jak je patrné z obrázku 5.1 SiO_2 má velký pás zakázaných energií a vykazuje tedy izolační vlastnosti, což se shoduje s předchozími výpočty [29, 30].



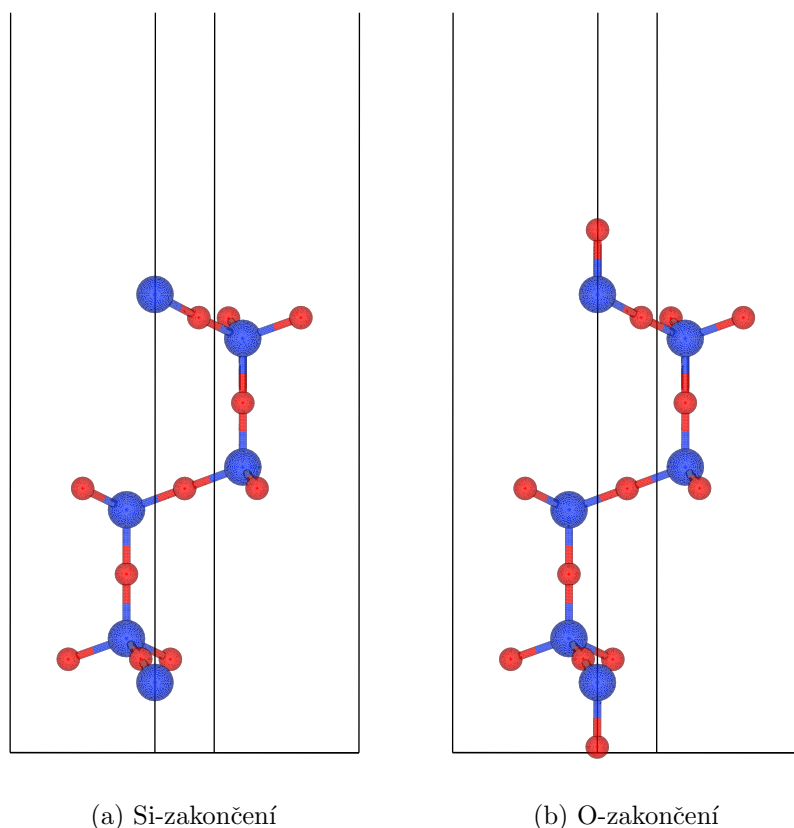
Obr. 5.1: Struktura 3D krystalu SiO_2 ve formě β -cristobalitu (Si atomy modře, O atomy červeně) a vpravo jeho pásová struktura.

5.2.2 Výpočty povrchů SiO_2

Povrchové výpočty SiO_2 byly simulovány pro zakončení povrchu atomem křemíku (dále Si-zakončení) a atomem kyslíku (O-zakončení) viz obrázek 5.2. Pro obě zakončení platí, že povrchové atomy mají jednu volnou vazbu. Proto byly vybrány další dva typy povrchů, u kterých jsou tyto volné vazby pasivovány atomem vodíku (SiH-zakončení a OH-zakončení). Z důvodu o 4% většího mřížkového parametru SiO_2 oproti grafenu, musela být struktura substrátu stlačena [4], [5]. Byla provedena optimalizace počtu vrstev oxidu křemíku pro kvalitní povrchové výpočty. Všechny struktury obsahují 6 vrstev atomů Si.

Před vyšetřováním vlivu interakce substrátu SiO_2 a grafenu byly nejprve vypočítány elektronové vlastnosti různých zakončení povrchu SiO_2 . Na obrázku 5.3 a je vidět, že existence volné vazby u povrchového atomu křemíku způsobuje lokalizovaný stav v oblasti pásu zakázaných energií. Tento stav se nachází na hranici Fermiho

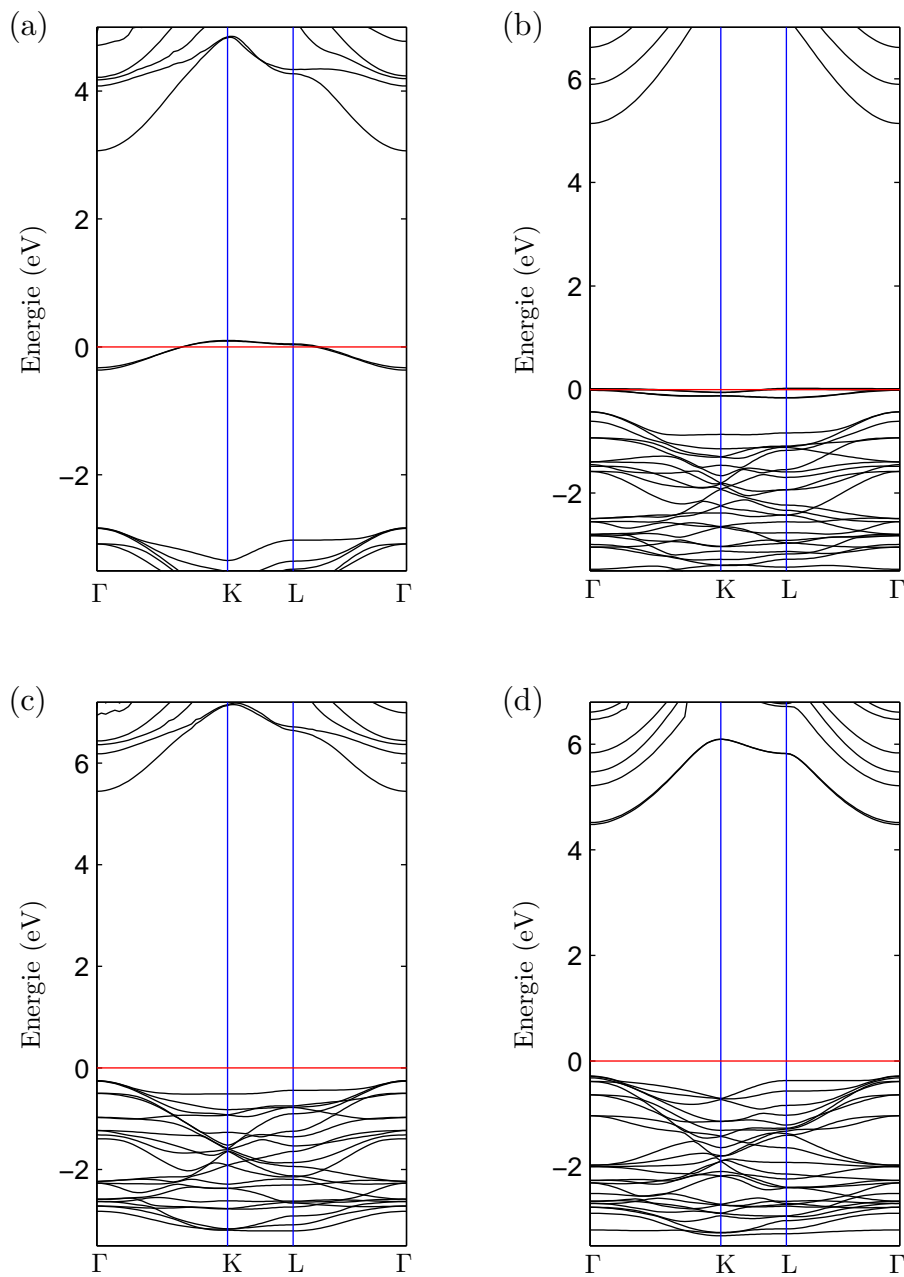
meze a je částečně obsazen. Pokud se volný elektron spáruje s atomem vodíku (Obr. 5.3 c) dojde k posunu stavu k valenčním stavům. V případě povrchu zakončeného kyslíkem (Obr. 5.3 b) dochází z důvodu volné vazby opět ke tvorbě lokalizovaných stavů v oblasti pásu zakázaných energií, tentokrát se ovšem nachází mnohem blíže valenčním stavům. Pasivací kyslíku atomem vodíku (Obr. 5.3 d) tyto stavy opět sestoupily k valenčním stavům.



Obr. 5.2: Struktura povrchu SiO_2 zakončeného atomy (a) Si a (b) O.

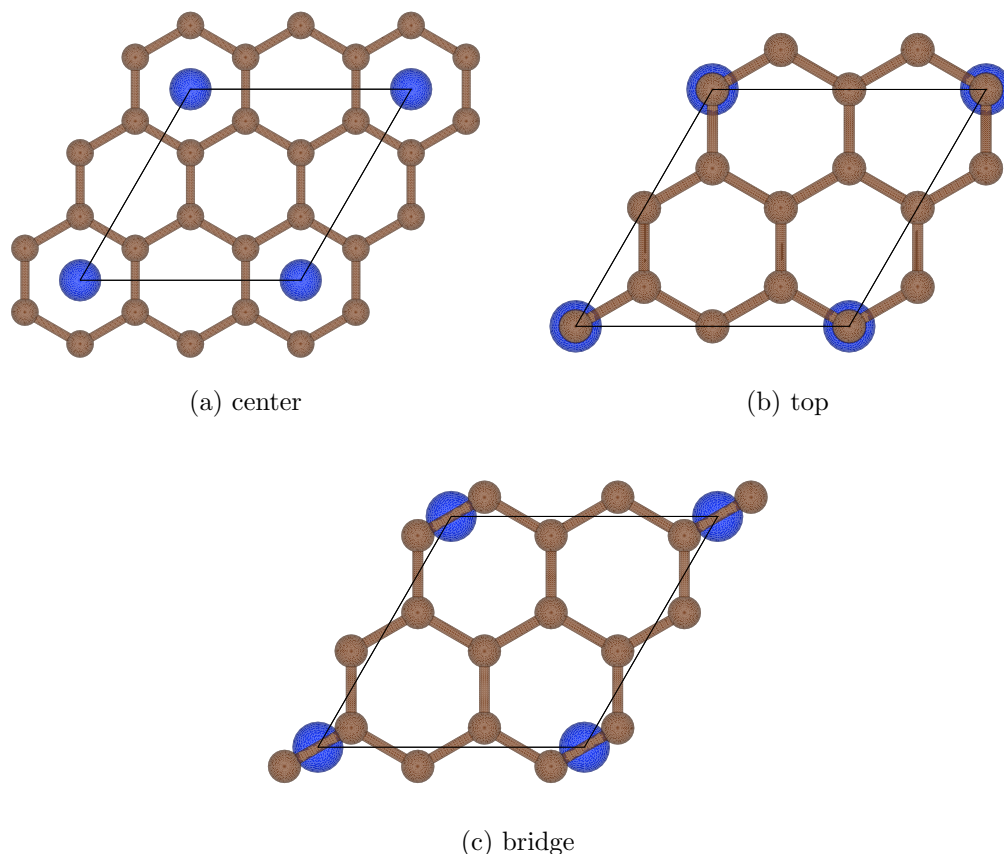
5.2.3 Umístění grafenu na substrát v různých konfiguracích

Dále byla zkoumána nejstabilnější geometrie grafenu na substrátu SiO_2 . Byly vybrány tři konfigurace umístění grafenu a to „center“, „top“ a „bridge“. Názvy jednotlivých konfigurací vycházejí z angličtiny a byly zvoleny z konvenčních důvodů. U konfigurace center (obr. 5.4 a) tvoří povrchový atom substrátu střed šestiúhelníkové mřížky grafenové vrstvy. V konformaci top (obr. 5.4 b) se povrchový atom nachází přímo pod atomem uhlíku. U poslední konfigurace bridge (obr. 5.4 c) tvoří vazba mezi atomy uhlíku můstek nad svrchním atomem povrchu. Stabilita geometrie byla zkoumána pro všechny 4 předešlé zakončení povrchu. Grafen byl nejprve umístěn do různých



Obr. 5.3: Pásová struktura modelů povrchu SiO₂ pro (a) Si-zakončení, (b) O-zakončení, (c) SiH-zakončení a (d) OH-zakončení.

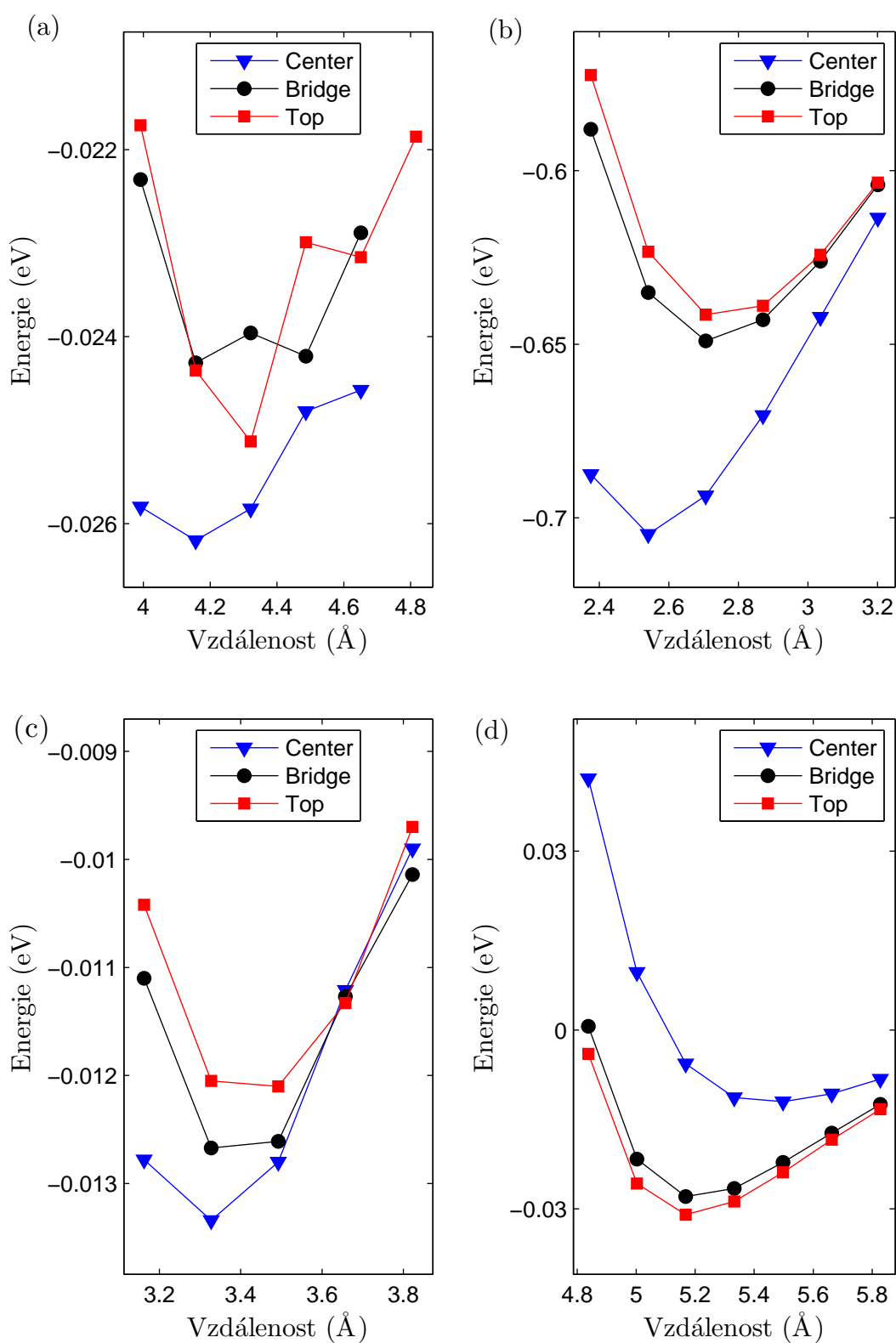
výšek nad povrch substrátu. Z těchto dat byla vytvořena energetická závislost, která je v oblasti lokálního minima každé konfigurace vynesena v grafech na obrázcích 5.5 a-d. Energie vynesena v těchto grafech udává je určena jako energie systému grafen/SiO₂ minus energie grafenové vrstvy minus energie substrátu s daným zakončením povrchu. Následně byla provedena relaxace atomů uhlíku u struktur se zjištěnými optimálními vzdálenostmi povrchu substrátu a grafenové vrstvy.



Obr. 5.4: Geometrie umístění grafenové vrstvy na povrchu SiO₂.

Pro všechny konfigurace grafen vykazoval fyzikální adsorpci. V případě Si-zakončení substrátu byla nejstabilnější konfigurace center, jak je vidět na obrázku 5.5 a. Grafen si zachovával svůj hexagonální vzor mříže. Vazebná energie je pro uspořádání center 26 meV na elementární buňku a optimální vzdálenost rovin povrchu substrátu a grafenu je 4,16 Å, čemuž odpovídá vzdálenost 4,48 Å mezi povrchovým atomem křemíku a nejbližším atomem uhlíku, což se shoduje s předchozí studií [4]. Uspořádání center je nejstabilnější, protože elektrostatické odpuzování mezi substrátem a grafenem je slabší, díky většímu prostoru mezi atomy grafenu a substrátu.

Pro zakončení povrchu Si-H je vazebná interakce slabší: 13,4 meV na elementární buňku. Avšak díky slabšímu elektrostatickému odpuzování je grafenová vrstva blíže



Obr. 5.5: Závislost energetického zisku na vzdálenosti rovin povrchu substrátu a grafenové vrstvy při adsorbci pro (a) Si-zakončení, (b) O-zakončení, (c) SiH-zakončení a (d) OH-zakončení povrchu.

substrátu. Optimální vzdálenost rovin je 3.33 Å pro opět nejstabilnější uspořádání center. Vzdálenost vodíku a uhlíku je v tomto případě 3,62 Å.

Adsorbce na povrchu s O-zakončením je nejstabilnější opět v uspořádání center. Vazebná energie odpovídá 720 meV na elementární buňku. Grafen je tedy vázán silněji než tomu bylo u předchozích zakončení. Optimální vzdálenost rovin je 2,54 Å, čemuž odpovídá vzdálenost 2,90 Å atomů C od O.

U zakončení OH, jako u jediného typu povrchu, nebylo nejstabilnější uspořádání center, ale uspořádání top. Vazebná energie pro tento typ povrchu je 32 meV na elementární buňku. Vzdálenost grafenu od povrchu je v tomto případě největší a to 5,16 Å, což je i vzdálenost atomů H a C.

5.2.4 Elektronové vlastnosti systému grafen/SiO₂

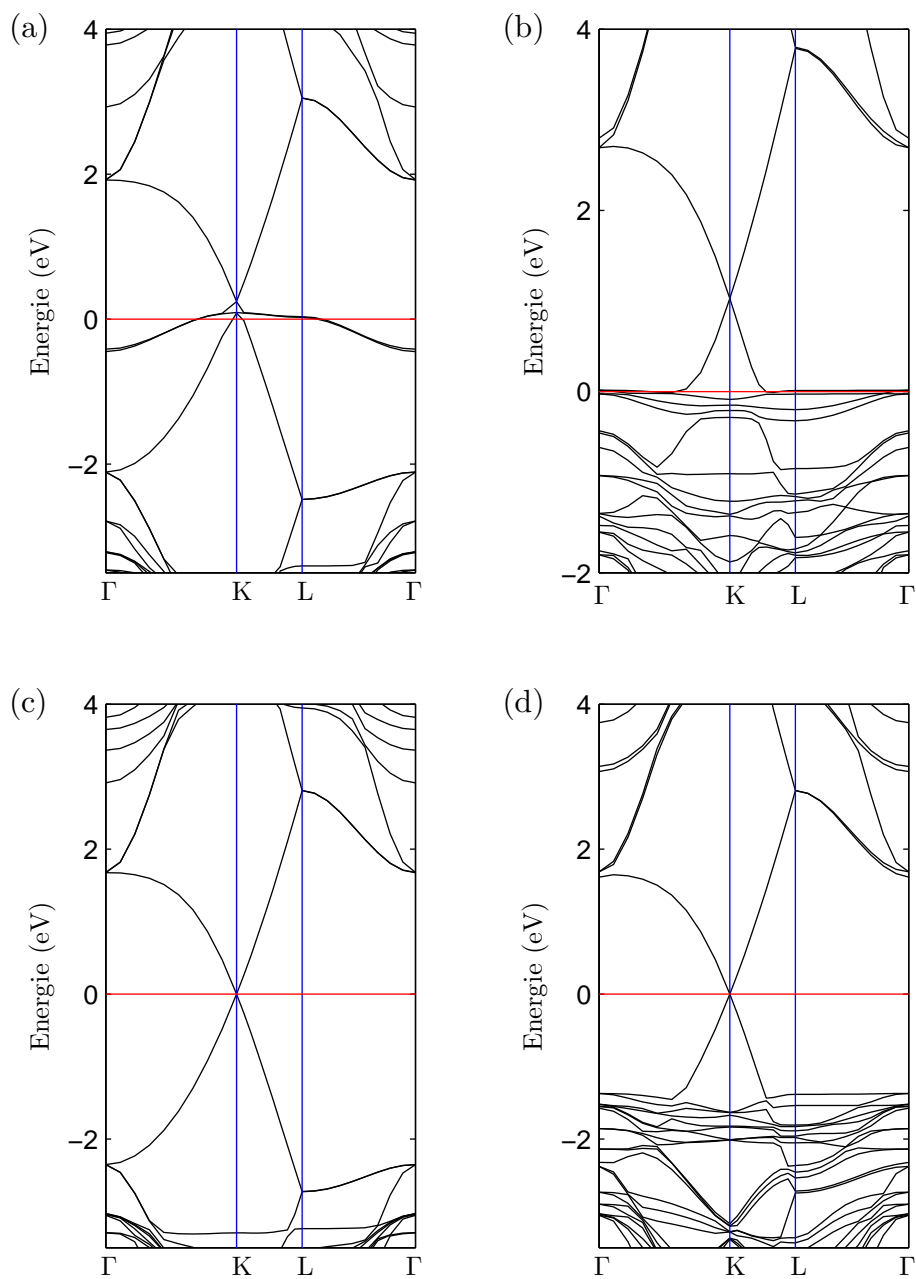
Na obrázcích 5.6 a-d jsou zobrazeny pásové struktury pro nejstabilnější konformace grafenu adsorbovaného na všech zkoumaných typech povrchu SiO₂. Pásové struktury se výrazně neliší v případě různých umístění grafenu na určitý povrch substrátu. Různé konfigurace umístění tedy nehrají velkou roli ve změně elektronových vlastností. Různé typy zakončení povrchu mají ovšem výrazně odlišné vlivy na elektronovou strukturu grafenu. Nejzajímavější je vliv povrchu zakončeného atomy kyslíku s volnou vazbou. Právě kvůli této vazbě dochází k přesunu elektronů z grafenu na povrch substrátu, což vede k všeobecně známému fenoménu p-dopování grafenu na substrátu SiO₂, jak vizuálně demonstruje pokles Fermiho hladiny v pásové struktuře (obr. 5.6 b).

V případě Si povrchu vznikají v Diracově bodě pásové struktury grafenu dva stavy (obr. 5.6 a). Vznik těchto stavů je, jak už bylo zmíněno, volnou vazbou na povrchu substrátu. I přes existenci volné vazby nedochází k posunu Fermiho hladiny. To lze vysvětlit podobnou elektronegativitou křemíku na povrchu SiO₂ a uhlíku v grafenu.

V obou případech, kdy jsou volné vazby povrchu nahrazeny atomy vodíku, je z obrázků 5.6 c-d vidět, že stavy π a π^* grafenu leží v oblasti pásu zakázaných energií substrátu, a proto nejsou elektronové vlastnosti grafenu ovlivněny.

5.3 Grafen a voda

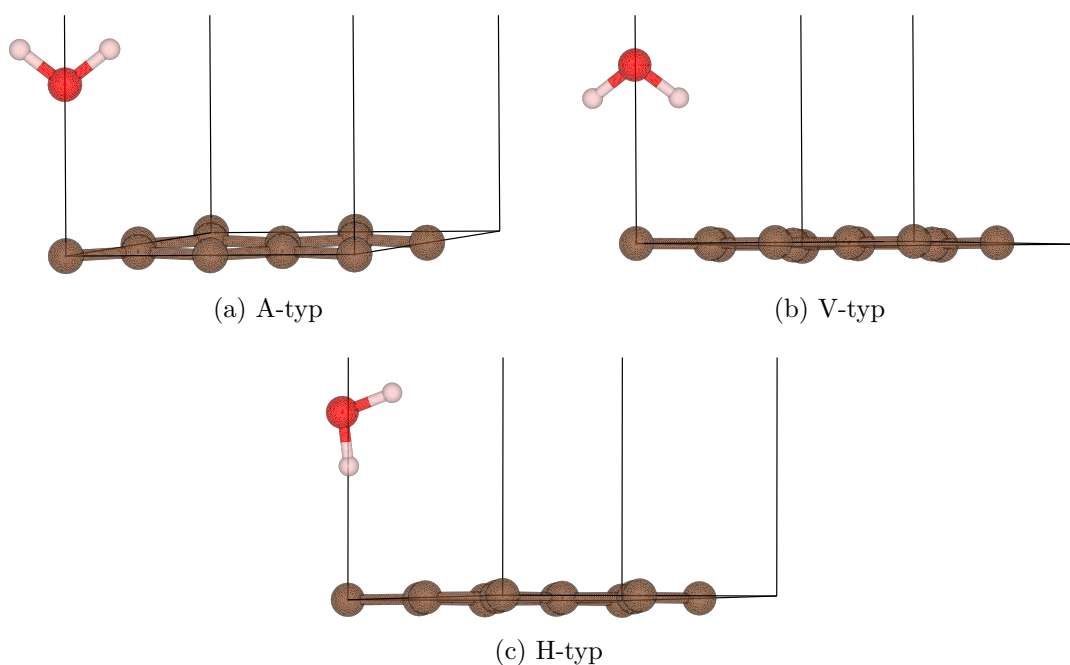
Voda, která se nachází v okolním vzduchu, se často sráží a ulpívá na površích. Zkoumání, jak ovlivňují molekuly H₂O adsorbované na grafenu jeho elektronové vlastnosti, je tedy velmi podstatné z hlediska použití grafenu v atmosférických podmínkách.



Obr. 5.6: Grafy pásové struktury pro grafen adsorbovaný na povrchu SiO₂ zakončeném atomy (a) Si (b) O (c) SiH a (d) OH.

5.3.1 Optimalizace geometrie

Nejprve byla provedena relaxace samotné molekuly vody. Vypočítaná délka vazby je 0,97 Å a úhel H-O-H je 104,1°. Obě tyto vypočtené hodnoty se blíží skutečným hodnotám. Dále byla hledána nejstabilnější geometrie adsorpce vody na grafenu. Testování proběhlo pro tři možné pozice umístění vody (stejně jako dříve zmíněné center, bridge a top pozice). Dále pro každou pozici byly zvoleny tři orientace natočení molekuly. První orientace, pojmenovaná V-typ, je pro molekulu vody, jejíž O-H vazby směřují nahoru od grafenu (obr. 5.7 a). Pokud O-H vazby směřují dolů ke grafenu, jedná se o orientaci A-typu (obr. 5.7 b). Jako poslední je orientace H-typ (obr. 5.7 c), u níž jedna O-H vazba směřuje přímo dolů ke grafenu a druhá ční směrem od grafenu svírající příslušný úhel s první vazbou.



Obr. 5.7: Různé natočení (orientace) molekuly H_2O adsorbované na grafenové vrstvě.

Výsledky závislosti pozice a orientace na adsorpční energii jsou zobrazeny v tabulce 5.1. Adsorpční energie je energie izolované grafenové vrstvy a izolované molekuly vody, od níž je odečtena energie plně relaxovaného systému grafenové vrstvy s adsorbovanou vodou.

Z tabulky vyplývá, že nejstabilnější pozice je v případě molekuly přímo nad atomem uhlíku. Nejstabilnější orientace molekuly je H-typ, tedy jedné O-H vazby směřující ke grafenu a druhé od něj. Konfigurace pozice top a H-typu orientace je

pozice	orientace	adsorpční energie (meV)
center	V-typ	18
	A-typ	24
	H-typ	48
bridge	V-typ	19
	A-typ	26
	H-typ	51
top	V-typ	20
	A-typ	27
	H-typ	52

Tab. 5.1: Závislost vazebné energie na pozici a orientaci vody adsorbované na grafenu.

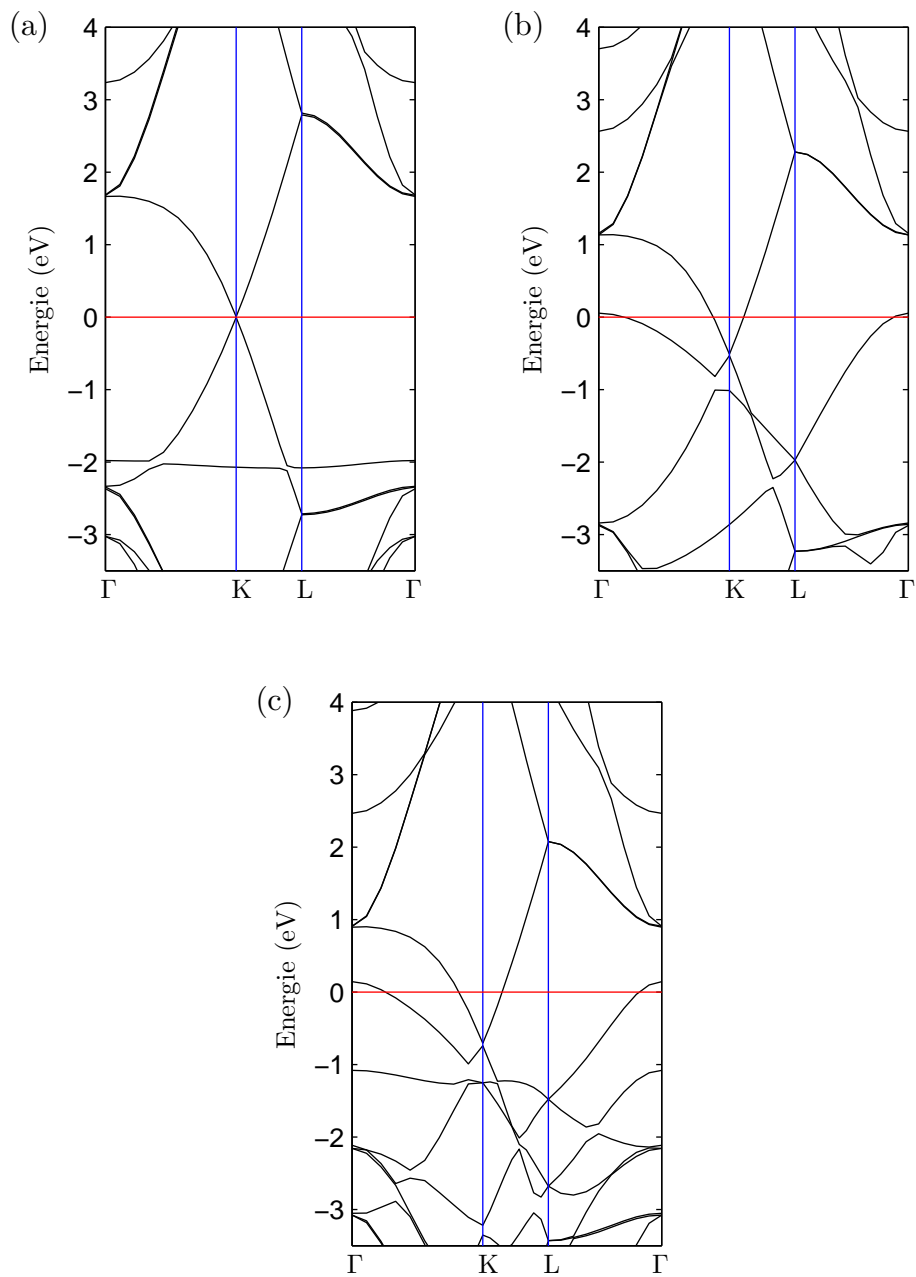
nejstabilnější. Tato konfigurace byla použita k výpočtům elektronových vlastností. Zjištěné hodnoty adsorpční energie se řádově shodují se studií [31].

5.3.2 Elektronové vlastnosti

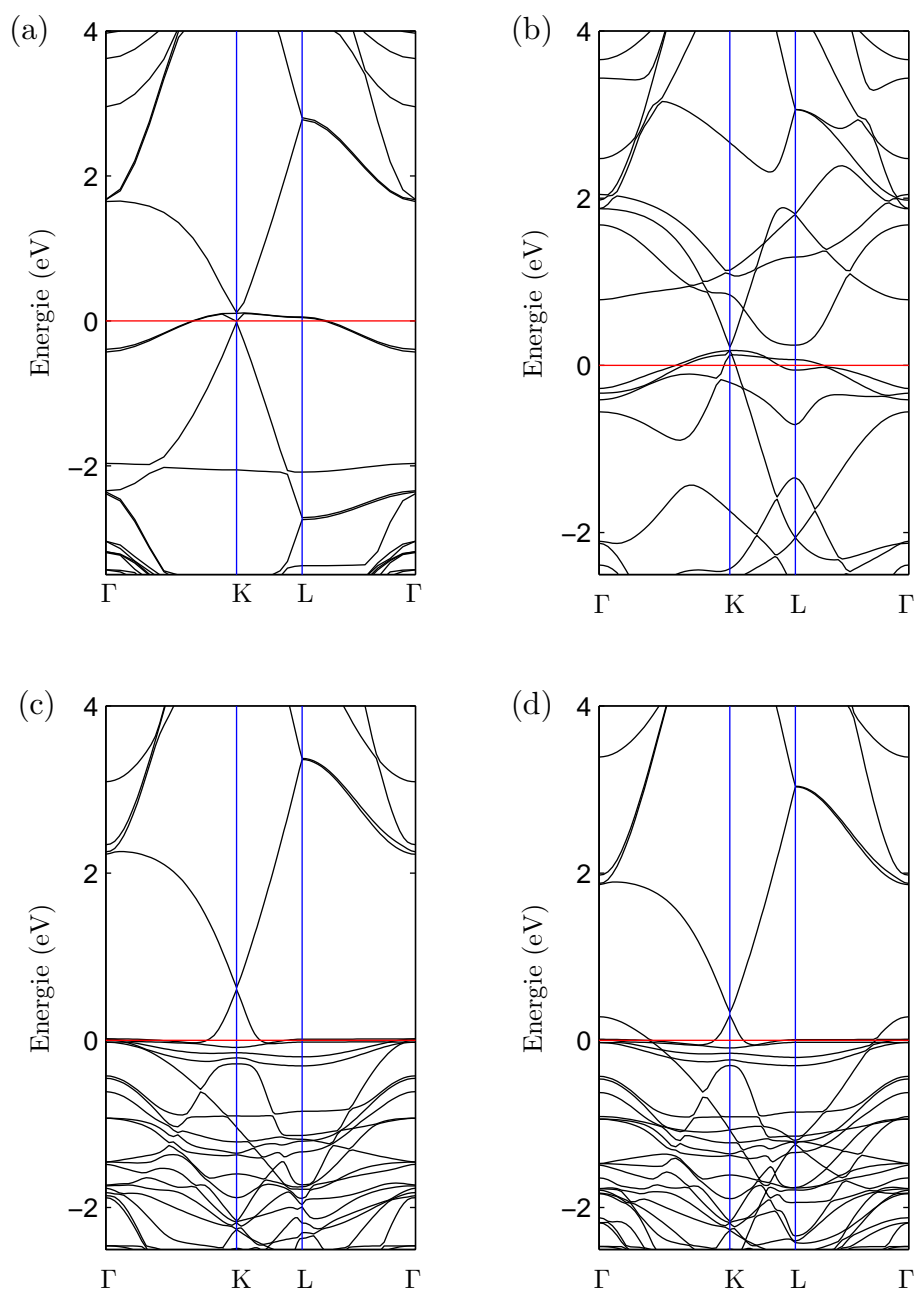
Nejprve byl zkoumán vliv vody, v různé koncentraci molekul, na čistou grafenovou vrstvu. Nejmenší počítanou koncentrací byla jedna molekula vody v elementární buňce, což odpovídá umístění vody nad každý osmý atom uhlíku a koncentraci $4,74 \cdot 10^{14}$ molekul/cm². Další koncentrace byla pro dvě molekuly vody v elementární buňce. To odpovídá umístění molekuly nad každý čtvrtý atom uhlíku a koncentraci $9,48 \cdot 10^{14}$ molekul/cm². Poslední koncentrace byla pro čtyři molekuly vody v elementární buňce, tedy nad každým druhým atomem uhlíku. Tuto koncentraci můžeme považovat za monovrstvu silně orientovaných molekul vody a odpovídá jí koncentrace $18,9 \cdot 10^{14}$ molekul/cm². Následně byly stejné vlivy zkoumány pro vodu umístěnou na systému grafen/SiO₂.

V případě čistého grafenu umístěním jedné molekuly do elementární buňky nemělo žádný vliv na elektronovou strukturu grafenu (obr. 5.8 a). V případě vyšší koncentrace dvou a čtyř molekul už docházelo k n-dopování grafenu. Fermiho hladina se posunula nad Diracův bod o 512 meV respektive 708 meV a u obou koncentrací docházelo k drobnému otevření pásu zakázaných energií 22 meV respektive 33 meV (obr. 5.8 b-c).

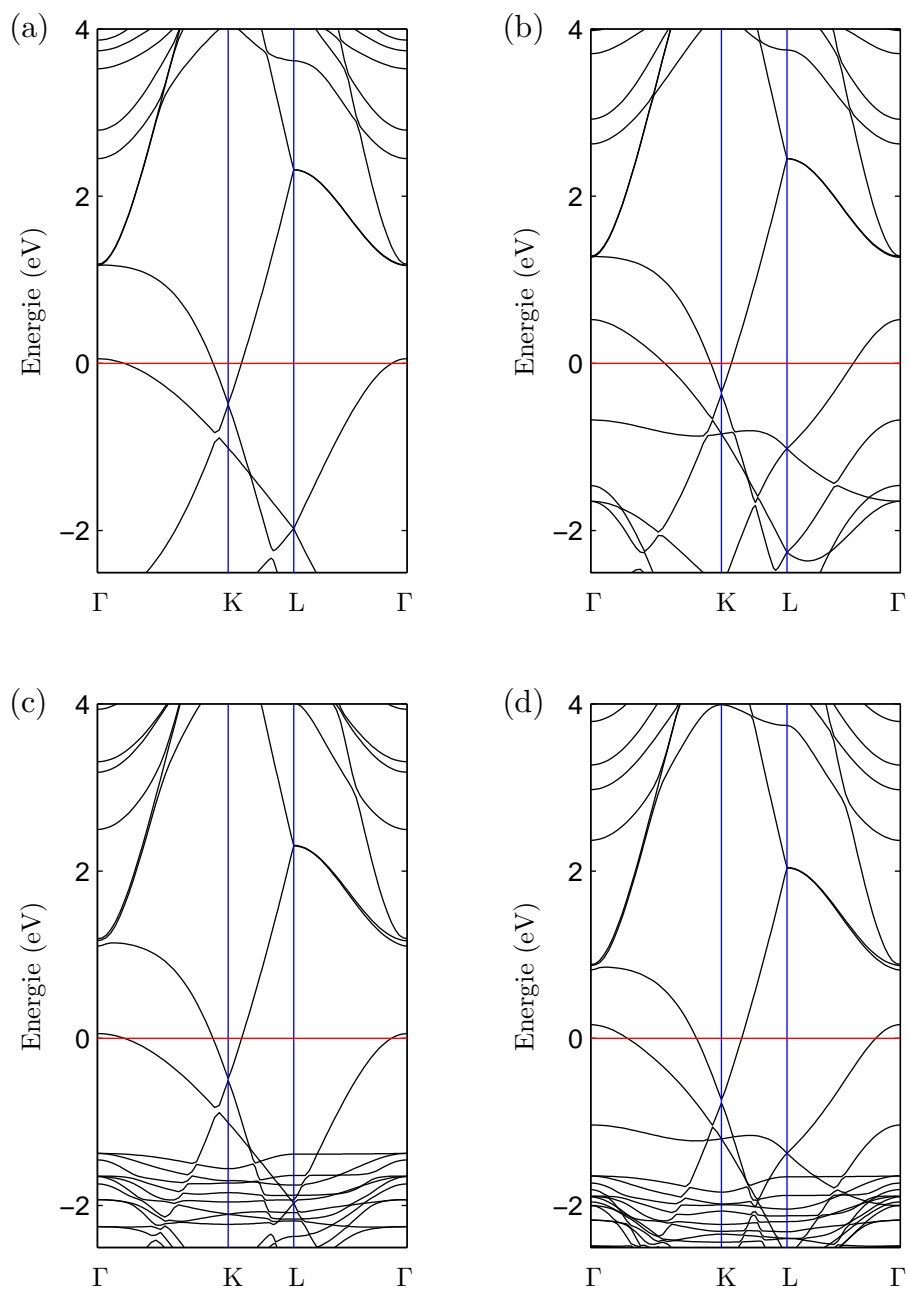
Přítomnost substrátu ovlivňuje vliv vody na elektronové vlastnosti podstatně více. I zde však při koncentraci jedné molekuly vody nedocházelo k výraznému



Obr. 5.8: Grafy pásové struktury pro vodu adsorbovanou na volné vrstvě grafenu v koncentracích (a) jedné, (b) dvou, (c) čtyř molekul vody v elementární buňce.



Obr. 5.9: Grafy pásové struktury pro vodu adsorbovanou na systému grafen/SiO₂ s Si-zakončením povrchu substrátu při koncentraci (a) jedné a (b) dvou molekul vody a s O-zakončením pro koncentrace (c) dvou a (d) čtyř molekul vody v elementární buňce.



Obr. 5.10: Grafy pásové struktury pro vodu adsorbovanou na systému grafen/SiO₂ s SiH-zakončením povrchu substrátu při koncentraci (a) dvou a (b) čtyř molekul vody a s OH-zakončením pro koncentrace (c) dvou a (d) čtyř molekul vody v elementární buňce.

ovlivnění viz obrázek 5.9 a. Pokud byl substrát zakončen atomy Si, docházelo s rostoucí koncentrací vody k výrazným změnám pásové struktury (obr. 5.9 b). U substrátu s O-zakončením docházelo s rostoucí koncentrací vody ke snížení p-dopování dané substrátem, kdy Fermiho hladina se nachází 607 meV respektive 300 meV pod Diracovým bodem při koncentraci dvou respektive čtyř molekul vody v elementární buňce. Také zde dochází k otevírání pásu zakázaných energií až na 50 meV u monovrstvy vody.

Pro substrát s OH-zakončením (obr. 5.9 c-d) s rostoucí koncentrací vody dochází k silnějšímu n-dopování a otevírání pásu zakázaných energií (spočtené hodnoty v tabulce 5.2). V případě SiH-zakončení substrátu (obr. 5.9 a-b) dochází nejprve k posunu Fermiho hladiny o 480 meV nad Diracův bod (2 molekuly vody), ale s následným zvýšením koncentrace (4 molekuly vody) se Fermiho hladina překvapivě nachází 343 meV nad Diracovým bodem.

Celkový přehled výsledků elektronových struktur pro vodu na grafenu respektive na systému grafen/SiO₂, je zapsán v tabulce 5.2. Záporné znaménko u posunu Fermiho hladiny vůči Diracovu bodu znamená, že je Fermiho mez pod Diracovým bodem.

zakončení	počet molekul vody v elementární buňce	posun Fermiho hladiny (meV)	velikost pásu zakázaných energií (meV)
čistý grafen	2	512	22
	4	708	33
Si	2	-127	-
	4	-607	24
O	2	-607	24
	4	-300	50
SiH	2	480	15
	4	343	26
OH	2	481	23
	4	733	40

Tab. 5.2: Výsledky elektronových vlastností pro vodu adsorbovanou na grafenu a na systému grafen/SiO₂.

Z výsledků je patrné, že voda ovlivňuje elektronové vlastnosti grafenu, s vyššími koncentracemi dochází k mírnému otevírání pásu zakázaných energií a obecně se dá říci, že posouvá Fermiho hladinu do vyšších energií, což může vést k n-dopování.

5.4 Grafen a gallium

Deponováním atomů gallia na grafen lze vhodně modifikovat elektronové vlastnosti grafenu (převládající typ nosičů náboje, šířku pásu zakázaných energií). Toho je možné využít v zařízeních na bázi grafenu a gallia, např. senzorech, solárních článcích a polem řízených tranzistorech. Tato oblast je v současné době intenzivně experimentálně studována na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně a po teoretické stránce k tomu chce přispět tato část diplomové práce.

5.4.1 Optimalizace geometrie

Testování umístění atomu gallia na grafen bylo realizováno pro pozice center, bridge a top. Podle adsorpčních energií (tab. 5.3) jednotlivých umístění atomu gallia je vidět, že nejstabilnější struktura je v pozici center. Atom Ga v tomto uspořádání leží ve výšce 2,18 Å nad povrchem grafenu, čemuž odpovídá vzdálenost 2,6 Å mezi atomy Ga a C. Adsorpční energie tohoto uspořádání je rovna 987 meV.

pozice	adsorpční energie (meV)
center	987
bridge	947
top	941

Tab. 5.3: Závislost vazebné energie na pozici a orientaci vody adsorbované na grafenu.

5.5 Elektronové vlastnosti

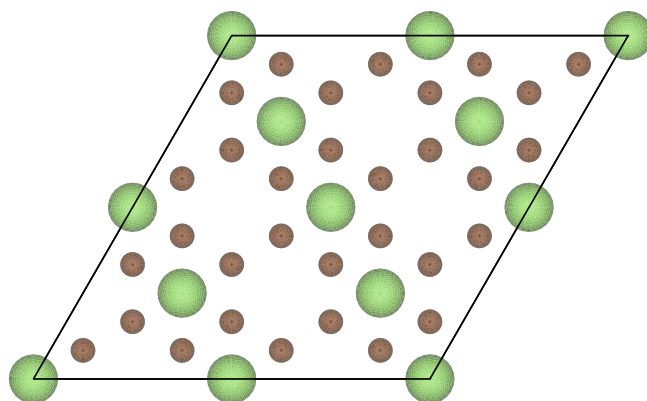
Atomy gallia ovlivňují grafen mnohem silněji než molekuly vody, proto byly počítány i struktury s menší koncentrací atomů než jeden atom na elementární buňku. Z toho důvodu byli nižší koncentrace počítány na superstrukturu 4×4 grafenu respektive 2×2 systému grafen/SiO₂. Nejmenší počítanou koncentrací byl jeden atom v superstrukturu, což odpovídá poměru jednoho atomu gallia na 32 atomů uhlíku v grafenové vrstvě. V přepočtu na povrch se jedná o koncentraci $1,19 \cdot 10^{14}$ atomů/cm². Nižší koncentrace nemohly být z důvodu výpočetní náročnosti případné superstruktury uskutečněny. Jako další byla koncentrace daná dvěma atomy v superstrukturu, tedy poměr jednoho atomu gallia na 16 atomů uhlíku a povrchové koncentraci $2,38 \cdot 10^{14}$ atomů/cm². Poslední dvě koncentrace byly pro 4 a 8 atomů gallia v superstrukturu, což odpovídá 1 a 2 atomům v elementární buňce (stejně jako u vody).

Pro gallium na volné grafenové vrstvě byli počítány struktury všech čtyř koncentrací. Pro gallium na systému grafen/SiO₂ obsahuje superstruktura více než 100 atomů a je tedy výpočetně náročná. Z toho důvodu pro výpočty se substrátem v superstruktuře byla zvolena jen koncentrace 1 atomu.

V případě koncentrací 1 a 4 atomů v superstruktuře je gallium umístěno na povrchu grafenu rovnoměrně v hexagonální symetrii. Avšak v případě simulování koncentrací 2 a 8 atomů v superstruktuře, za předpokladu dodržení adsorbování atomů v pozicích center, tvořily atomy gallia na povrchu grafenu řetízky viz obrázků 5.11. Tato geometrie, jak se ukázalo, způsobovala otevírání pásu zakázaných energií v Diracově bodu.

Výsledky elektronových vlastností (posun Fermiho hladiny, otevírání pásu zakázaných energií) jsou zobrazeny v tabulce 5.4. V případě adsorpce atomů na čistém grafenu 5.12, nebo na systémech grafen/SiO₂ zakončených vodíkem 5.14 (SiH-zakončení, OH-zakončení), můžeme obecně říct, že gallium už v nejnižší koncentraci silně dopovalo grafenovou vrstvu a vedlo k elektronové vodivosti (n-dopování). S přibývajícím koncentrací atomů se Fermiho mez posouvala dále od Diracova bodu a dopování sílilo. V případě adsorpcí atomů ve formě řetízků docházelo k otevírání pásu zakázaných energií v řádu desítek elektronvoltů. S vyšší koncentrací řetízků se pás zakázaných energií otevíral více. Zatímco v případě koncentrací 1 a 4 atomů (s hexagonální symetrií) zůstával pás zakázaných energií uzavřen.

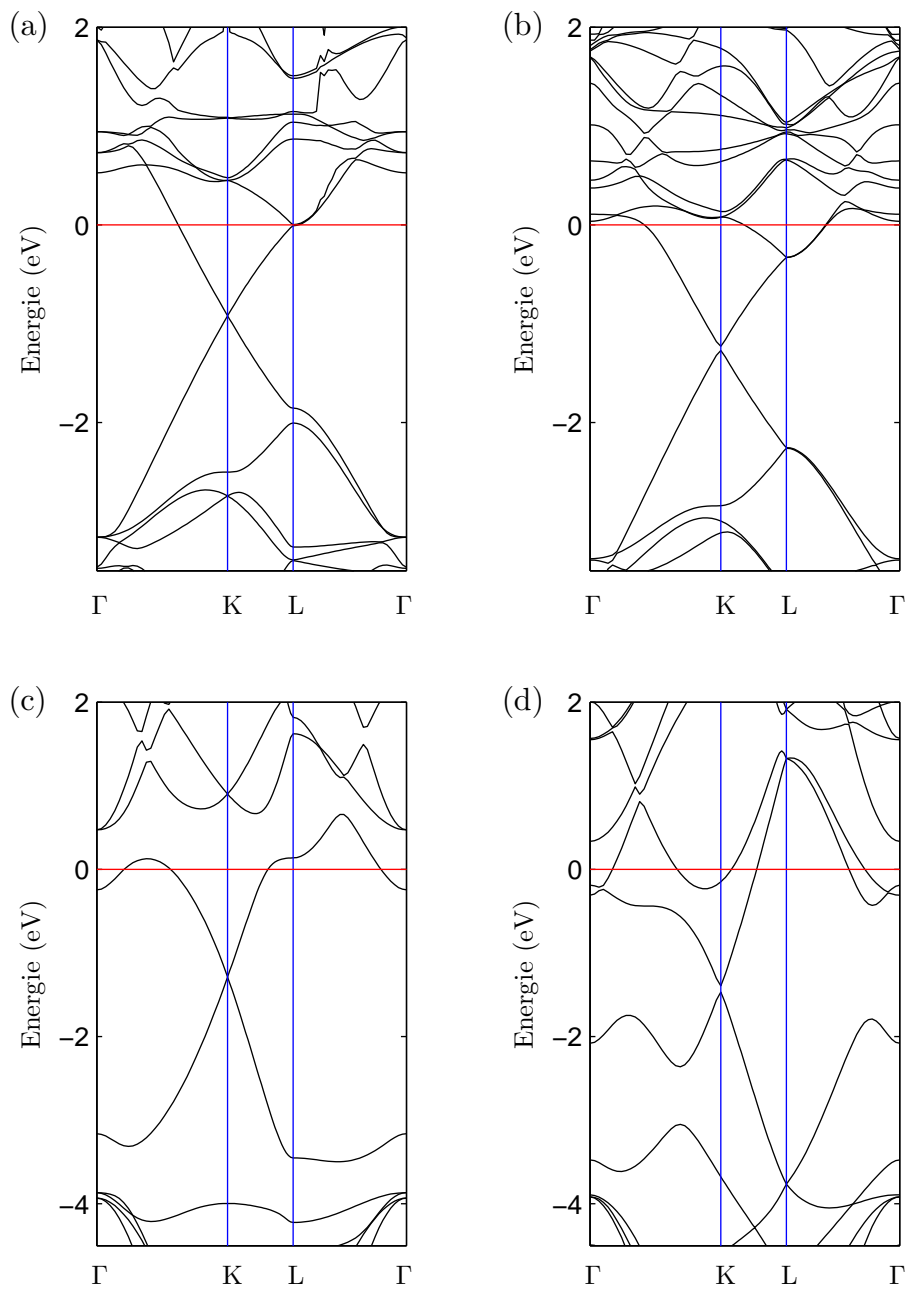
V případě systému grafen/SiO₂ s volnými vazbami na povrchu substrátu (obr. 5.13) (Si-zakončení, O-zakončení) se při nízkých koncentracích atomů gallia elektronové vlastnosti výrazně nemění a pásová struktura má charakter, jako v případě těchto systémů bez přítomnosti adsorbovaných atomů. Vlastnosti substrátu tedy převažují nad vlivem gallia. V případě vyšších koncentrací adsorbovaných atomů gallia začne převládat jejich vliv a dochází pro obě zakončení k n-dopování a posunu Diracova kužele blíže k valenčním pásům (Si-zakončení). U O-zakončení dochází ke kombinaci pásů Diracova kužele a valenčních pásů.



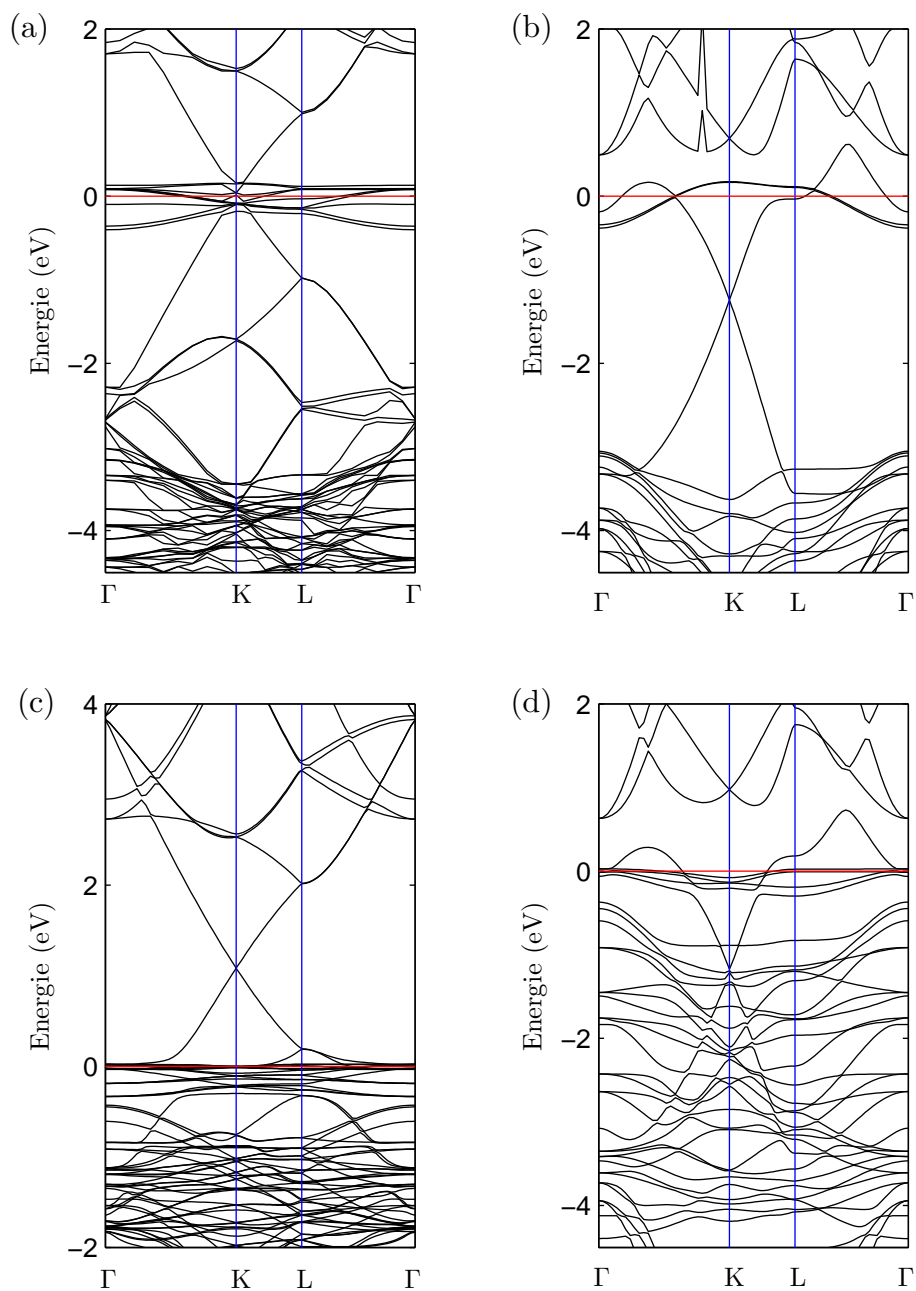
Obr. 5.11: Adsorbování atomů gallia ve formě řetízků při koncentraci 8 atomů Ga v superstruktúře.

zakončení	počet atomů Ga v superstruktúře	posun Fermiho hladiny (meV)	velikost pásu zakázaných energií (meV)
čistý grafen	1	920	0
	2	1229	44
	4	1264	0
	8	1392	76
Si	1	-	-
	4	1242	0
	8	1182	53
O	1	-1081	0
	4	1173	-
	8	1031	-
SiH	1	911	0
	4	1281	0
	8	1391	75
OH	1	911	0
	4	1279	0
	8	1395	74

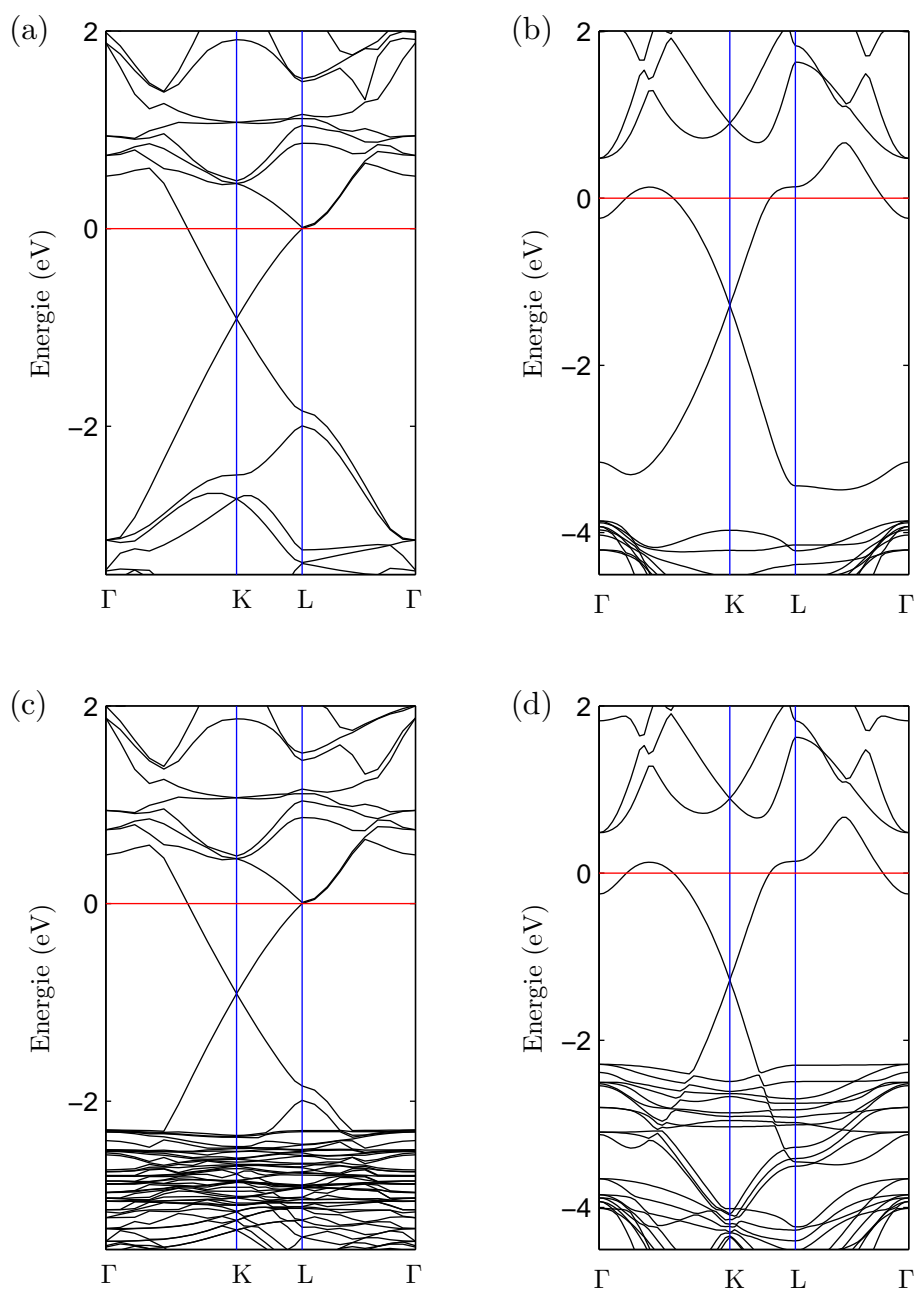
Tab. 5.4: Výsledky elektronových vlastností pro gallium adsorbované na grafenu a na systému grafen/SiO₂.



Obr. 5.12: Grafy pásové struktury pro gallium adsorbované na volné vrstvě grafenu v koncentracích (a) jednoho (b) dvou (c) čtyř a (d) osmi atomů v superstruktuře.



Obr. 5.13: Grafy pásové struktury pro gallium adsorbované na systému grafen/SiO₂ s Si-zakončením povrchu substrátu při koncentraci (a) jednoho a (b) čtyř atomů gallia a s O-zakončením pro koncentrace (c) dvou a (d) čtyř atomů gallia v superstruktúře.



Obr. 5.14: Grafy pásové struktury pro gallium adsorbované na systému grafen/SiO₂ s SiH-zakončením povrchu substrátu při koncentraci (a) jednoho a (b) čtyř atomů gallia a s OH-zakončením pro koncentrace (c) dvou a (d) čtyř atomů gallia v superstruktuře.

6 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla vytvořena studie změn elektrických vlastností grafenu vlivem substrátu SiO_2 , adsorbovaných molekul vody a atomů gallia. Byly testovány různé geometrické konfigurace těchto systémů a následně vypočítány pásová spektra pro odvození změn elektronových vlastností, zejména dopování a otevírá

-ní pásu zakázaných energií grafenové vrstvy.

Pro výpočty byla použita ab initio metoda založená na teorii funkcionalu hustoty implementována do programového balíčku VASP. Pro dosažení optimálních výpočetních vlastností musely být nalezeny parametry vzorkování ($4 \times 4 \times 4$) první Brillouinovy zóny a velikost báze rovinných vln omezena mezní energií 600 eV.

Výpočty se substrátem SiO_2 probíhaly ve čtyřech různých typech zakončení Si, O, SiH a OH. Ve všech případech zakončení byl grafen na substrátu zachycen fyzikální adsorpcí. Ve většině případů grafen na substrátu byl umístěn v pozici center, pouze pro OH-zakončení povrchu v pozici top. Byl potvrzen fenomén p-dopování grafenu na substrátu SiO_2 , jenž je způsoben povrchem zakončeným atomy kyslíku s volnou vazbou. V ostatních typech zakončení povrchu substrátu zůstávaly základní elektronové vlastnosti grafenu bez výrazných změn.

Nejstabilnější umístění molekuly vody je nad atomem uhlíku v orientaci, kdy jedna O-H vazba směřuje ke grafenové vrstvě a druhá v patřičné geometrii směrem od grafenu. Molekuly vody jsou ke grafenu vázány také fyzikální adsorpcí. Je ukázáno, že voda ovlivňuje dopování grafenu a od určité koncentrace způsobuje jeho elektronovou vodivost (n dopování). Také je ukázáno, že v případě adsorpcí molekul vody se stejnou orientací OH vazeb dochází k otevírání pásu zakázaných energií v řádu několika desítek elektronvoltů.

Atomy gallia mají tendenci dosedat na grafen v uspořádání center. Už při nízkých koncentracích atomů na povrchu se projevuje silné dopování typu n. S rostoucí koncentrací dopování roste. Pokud je gallium na grafenu umístěno s hexagonální symetrií nedochází k otevírání pásu zakázaných energií. Pokud je však gallium na povrchu grafenu ve formě řetízků, tak k otevírání pásu zakázaných energií dochází.

LITERATURA

- [1] SCHEDIN, F., *et al.*: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 652–625, 2007.
- [2] LOSURDO, M., *et al.*: Demonstrating the Capability of the High-Performance Plasmonic Gallium–Graphene Couple. *ACS Nano*, vol. 8, issue 3, p. 3031-3041, 2014.
- [3] GIERZ, I., *et al.*: Atomic Hole Doping of Graphene. *Nano Letters*, vol. 8, issue 12, p. 4603-4607, 2008.
- [4] FAN, X. F., *et al.*: Interaction between graphene and the surface of SiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, issue 30, p. 5004, 2012.
- [5] WEHLING, T. O., *et al.*: First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *Applied Physics Letters*, vol. 93, issue 20, 2008.
- [6] ABUBAKAR, S., *et al.*: Effect of Gallium and Arsenide Adsorbed on Graphene: A First-Principles Study on Structural and Electronic Properties. *Graphene*, vol. 1, issue 2, p. 78-85, 2013.
- [7] CELÝ J.: *Základy kvantové mechaniky pro chemiky - I. principy*. Brno: Masarykova Univerzita, Fakulta přírodovědecká, 1981.
- [8] COTTENIER, S.: *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Leuven: Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002. 65 s.
- [9] CELÝ, J.: *Kvazičástice v pevných látkách*. Brno: VUT v Brně - Vutium, 2004.
- [10] HOHENBERG, P. and KOHN, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, vol. 136, issue 3B, p. 864, 1964.
- [11] KOHN, W. and SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *The American Physical Society*, vol. 140, issue 4A, 1965.
- [12] PERDEW, J. P., *et al.*: Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, vol. 46, issue 11, p. 6671, 1992.

- [13] OZONLINŠ, V. and KÖRLING, M.: Full-potential calculations using the generalized gradient approximation: Structural properties of transition metals. *Phys. Rev. B*, vol. 48, issue 24, p. 18304-18307, 1993.
- [14] PERDEW, J. P., BURKE, K. and ERNZERHOF, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, issue 18, p. 1396, 1997.
- [15] PERDEW J. P., *et al.*: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, vol. 46, issue 11, p. 6671-6687, 1993.
- [16] BLÖCHL, P. E.: Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, vol. 50, issue 24, p. 17953-17979, 1994.
- [17] KRESSE, G. and JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, vol. 59, issue 3, p. 1758-1775, 1999.
- [18] KAXIRAS E.: *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [19] MARZARI N.: *Ab-initio Molecular Dynamics for Metallic Systems*. Cambridge: [Disertační práce], University of Cambridge, 1996.
- [20] KRESSE, G., *et al.*: *VASP the GUIDE*. Vídeň: [Technická zpráva], Faculty of Physics, Universität Wien, 2010.
- [21] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. 6, p. 183-191, 2007.
- [22] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., *et al.*: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, vol. 306, p. 666-669, 2004.
- [23] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., *et al.*: Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, vol. 102, issue 30, p. 1451-1453, 2005.
- [24] MEYER, J. C., *et al.*: The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, vol. 446, issue 7131, p. 60-63, 2007.
- [25] CASTRO NETO, A. H., *et al.*: The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, issue 1, p. 109-162, 2009.
- [26] PROCHAZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*, [Diplomová práce], Brno: VUT, FSI, ÚFI, 2012.

- [27] BERZI, A.: *Relativistic Fermions in Graphene*. [Diplomová práce], Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, Department of Physics, 2012.
- [28] WRIGHT, A. F. and LEADBETTER, A. J.: The structures of the β -cristobalite phases of SiO_2 and AlPO_4 . *Philosophical Magazine*, vol. 31, issue 6, p. 1391-1401, 1975.
- [29] LI, Y. P. and CHING, W. Y.: Band structures of all polycrystalline forms of silicon dioxide. *Physical Review B*, vol. 31, issue 4, p. 2172, 1985.
- [30] SCHNEIDER, P. M. and FOLWER, W. B.: Band Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide. *Physical Review Letters*, vol. 36, issue 8, p. 425, 1976.
- [31] LEENAERTS, O., *et al.*: Adsorption of H_2O , NH_3 , CO , NO_2 , and NO on graphene: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, vol. 77, issue 12, p. 5416, 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

SR	Schrödingerova rovnice
HF	Hartree-Fock
DFT	Teorie funkcionálu hustoty (<i>Density Functional Theory</i>)
X	Výměnný (<i>Exchange</i>)
C	Korelační (<i>Correlation</i>)
LDA	Aproximace lokální hustoty (<i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Aproximace zobecněného gradientu (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
PBE	Pedrewh-Burkeh-Ernzerhof
PW91	Pedre-Wang
PAW	<i>Projector augmented wave</i>
VASP	<i>Vienna Ab-Initio Simulation Package</i>
KS	Kohn-Sham
DOS	Hustota stavů (<i>Density of States</i>)
IDS	Integrovaná hustota stavů (<i>Integrated Density of States</i>)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

\hat{H}	operátor celkové energie (hamiltonián)
E	celková energie systému
Ψ	vlnová funkce
M_i	hmotnost i-tého atomového jádra
\mathbf{R}_i	poloha i-tého atomového jádra
\mathbf{r}_i	poloha i-tého elektronu
m_e	hmotnost elektronu
e	elementární náboj elektronu
Z_i	atomové číslo
h	Planckova konstanta
ψ	vlnová funkce elektronů
Φ	vlnová funkce jader
\hat{T}	operátor kinetické energie
\hat{V}	operátor elektrostatické potenciální energie
\hat{V}_{ext}	operátor externí potenciální energie
$\hat{V}_{\text{ef}}^{\text{H}}$	operátor efektivní potenciální energie - Hartreeho aproximace
$\hat{V}_{\text{ef}}^{\text{HF}}$	operátor efektivní potenciální energie - Hartreeho-Fockova aproximace
E_0	energie základního stavu
$E[\rho]$	energie jako funkcionál elektronové hustoty
ρ	elektronová hustota
r	polohový vektor
$T[\rho]$	kinetická energie jako funkcionál hustoty
V_{ext}	externí potenciál
E_{H}	Hartreeho energie
E_{XC}	vyměnný-korelační funkcionál
∇	operátor nabla
ϵ	vlastní hodnota energie
ΔE	změna energie
\mathbf{k}	vlnový vektor
\mathbf{G}	vektor reciproké mříže
$c_{\mathbf{G}}$	koeficienty rovinné vlny
E_{cutoff}	mezní energie
V_{pseudo}	pseudopotenciál
r_c	mezní poloměr
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	translační vektory reálné mřížky
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	vektory reciproké mřížky
\mathbf{n}	jednotkový normálový vektor

K, K^*	body symetrie v reciprokém prostoru
π, π^*	energetické stavy
γ_0	vazebná energie
v_F	Fermiho rychlost
p	hybnost
c	rychlost