

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATEMATIKY

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATHEMATICS

## STABILITA KARBIDŮ ŽELEZA, KOBALTU A NIKLU Z PRVNÍCH PRINCIPŮ

STABILITY OF IRON, COBALT AND NICKEL CARBIDES AND NITRIDES FROM FIRST  
PRINCIPLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JOSEF SVATOŇ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. RNDr. MOJMÍR ŠOB, DrSc.

## **Abstrakt**

Tato práce je věnována stabilitě krystalové struktury karbidů a nitridů kobaltu a niklu a přímo strukturám o složení NiC a CoN. Stabilitou se rozumí v tomto případě nejnižší energetický stav, ve kterém se krystal nachází. Využitím programu ABINIT získáme numerické výsledky elektronových struktur pro predikci stability vybraných struktur. Všechny struktury jsou odvozeny od experimentálních pozorování. Celková energie a elektronová struktura jsou počítány pseudopotenciálovou metodou zahrnutou programem ABINIT. Ve výsledku jsem se dopracoval ke struktuře pro NiC a CoN stejným a to kubické plošně středěné, blejna zinkového.

## **Abstract**

The present thesis is devoted to crystal structure stability of cobalt and nickel carbides and nitrides and exactly structures NiC and CoN. In this case we understand this structure as lowest energetic status which the crystals are in. Using computational program ABINIT we get numerical solutions of electronic structures to predicate stability of chosen structures. All structures are compared with experimental observation. The total energies and the electronic structures are calculated by means of pseudopotential method implemented in ABINIT. As a solution of my observation consider I the structures of the zincblende for both solids NiC and CoN, thus face centered cubic structure.

## **Klíčová slova**

elektronová struktura, výpočty z prvních principů, karbidy niklu, nitridy kobaltu

## **Keywords**

electronic structure, ab – initio calculation, nickel carbides, cobalt nitrides

SVATOŇ, J. *Stabilita karbidů a nitridů železa, kobaltu a niklu z prvních principů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 32 s. Vedoucí prof. RNDr. Mojmír Šob, DrSc.

**Konzultant:**

Jméno: Ing. Pavlína Elstnerová

Pracoviště: Ústav chemie  
Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity,  
Kotlářská 2, 611 37 Brno

**Garant:**

Jméno: Prof. RNDr. Jan Franců, CSc.

Pracoviště: Ústav matematiky  
Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně,  
Technická 2, 61669 Brno

Pro celou tuto práci jsem čerpal z literárních zdrojů, které jsem pečlivě ocitoval a uvedl v seznamu literatury. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT

Josef Svatoň



Především velký dík patří vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Mojmiru Šobovi, DrSc. za uvedení do tajů materiálové fyziky, za vedení a velmi užitečné připomínky. Děkuji mé konzultantce Pavlíně Elstnerové, která se mi celou dobu cílevědomě věnovala a vedla mě

Josef Svatoň

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Úvod</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>5</b>
<b>I</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Popis krystalové struktury</b>	<b>7</b>
4.1	Základní parametry mřížky . . . . .	7
4.1.1	Primitivní buňka a konstrukce Wignerovy-Seitzovy buňky . . . . .	8
4.1.2	Bravaisova mřížka . . . . .	8
4.2	Reciproká mřížka a Brillouinova zóna . . . . .	9
4.2.1	Reciproká mřížka . . . . .	9
4.2.2	Brillouinova zóna . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Metody výpočtu elektronové struktury</b>	<b>10</b>
5.1	Teorie funkcionálu hustoty . . . . .	10
5.1.1	Základní teorémy . . . . .	10
5.2	Pseudopotenciály . . . . .	13
5.3	LDA a GGA . . . . .	13
5.3.1	Aproximace lokální hustoty (LDA) . . . . .	13
5.3.2	Zobecněná gradientová aproximace (GGA) . . . . .	14
5.4	Metody výpočtu elektronových struktur dokonalých krystalů . . . . .	14
<b>6</b>	<b>Elastické konstanty</b>	<b>16</b>
6.1	Modul objemové pružnosti . . . . .	16
<b>7</b>	<b>Výpočetní program ABINIT</b>	<b>17</b>
7.1	Metody výpočtů . . . . .	17
7.1.1	Metoda pseudopotenciálů . . . . .	17
7.2	Příkazová syntax . . . . .	18
7.3	Exemplární příklad . . . . .	19
<b>8</b>	<b>Co je známo o karbidu niklu a nitridu kobaltu</b>	<b>20</b>
8.1	Zkoumané struktury . . . . .	20
8.1.1	Popis vybraných struktur . . . . .	20
8.1.2	Zobrazení struktur použitých pro výpočty elektronové struktury . . . . .	20

<b>II</b>	<b>Výsledky a zpracování výpočtů</b>	<b>22</b>
<b>9</b>	<b>Výpočty elektronové struktury</b>	<b>23</b>
9.1	Konvergenční testy . . . . .	23
9.2	Celková energie jako funkce objemu . . . . .	24
9.2.1	Nitrid kobaltu CoN . . . . .	25
9.2.2	Karbid niklu NiC . . . . .	26
9.3	Modul objemové pružnosti . . . . .	30
<b>10</b>	<b>Závěr</b>	<b>31</b>

# 1. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

NiC	karbid niklu
CoN	nitrid kobaltu
ab – initio	prvoprincipiální
GGA	zobecněná gradientová aproximace
LDA	aproximace lokální hustoty
DFT	teorie funkciónálu hustoty



## 2. ÚVOD

Tato bakalářská práce je pokračováním předešlé studie nitridů niklu, provedené ve skupině prof. M. Šoba. Zabýváme se zde studiem látek příbuzných chemickým složením právě k těmto nitridům niklu. V tenkých vrstvách niklu v přítomnosti dusíku dochází k transformaci na nitridy dusíku. Vyrábějí se odpařováním a následným napařováním samotného kovu na dodaný základ, který je tvořen uhlíkem. Při depozici tenkých niklových vrstev je aparatura z technických důvodů proplachována inertní atmosférou dusíku. Díky přítomnosti dusíku dochází k již zmiňovaným transformacím čistého niklu na nitridu niklu. Tyto tenké vrstvy niklu se pak následně používají jako např. kontakty při výrobě čipů. Je tedy pravděpodobné, že by mohlo docházet i k transformaci niklu na např. karbidy niklu, díky přítomnosti uhlíku v základu používaném pro výrobu těchto niklových vrstev.

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem předložené bakalářské práce bylo nalézt jednotlivá nejstabilnější uspořádání binárních sloučenin karbidu niklu a nitridu kobaltu o složení CoN a NiC pomocí prvoprincipiálních výpočtů elektronové struktury. U nitridu kobaltu pak provést porovnání nalezeného stabilního uspořádání s experimentálně zjištěnými daty.

K výpočtům bude použita pseudopotenciálová metoda zahrnutá v programu ABINIT s použitím dvou aproximací pro výměnnou a korelační energii, a to zobecněnou gradientovou aproximací a aproximací lokální hustoty.

# Část I

## Teoretická část

## 4. POPIS KRYSTALOVÉ STRUKTURY

V této části popíšeme z čeho se vychází při počítání elektronových struktur. U pevných látek je důležitá jejich stavba a strukturování. Jejich pravidelně se opakující uložení atomů ve struktuře usnadňuje výpočty. Stejně tak symetrie oblastí, které atomy ohraničí.

Nejprve definujeme bázi. Báze je strukturní jednotka opakující se v prostoru tvoří krystalovou strukturu. Většinou je tvořena jedním nebo několika atomy, ale může být složena i z 10 000 atomů v krystalech bílkovin.

Dále si zavedeme mřížku. Ta dohromady s bází tvoří krystalovou strukturu. Ideální krystal je složen z atomů uspořádaných na mřížce definované takovými třemi základními translačními vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , že uspořádání atomů vypadá zcela stejně, je-li pozorováno z libovolného bodu  $\mathbf{r}$ , nebo z bodu

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (4.1)$$

kde  $u, v, w$  jsou libovolná celá čísla. Množina bodů  $\mathbf{r}'$ , určených vztahem 4.1, v němž  $u, v, w$  probíhají celočíselné hodnoty, definuje mřížku. Mřížka je pravidelné periodické uspořádání bodů v prostoru. Mřížka a její translační vektory se nazývají primitivní, jestliže každé dva body  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ , z nichž seskupení atomů vypadá stejně, vždy splňují 4.1 s vhodně vybranými celými čísly  $u, v, w$ . Touto definicí zaručíme, že neexistuje buňka s menším objemem. Jak je uvedeno v [4].

Krystalová struktura je vytvořena přidáním báze ke každému mřížkovému bodu.

**mřížka + báze = krystalová struktura**

### 4.1. Základní parametry mřížky

Pro popis krystalové mřížky se používají bázové vektory udávající parametrický prostor a parametry, kterými se určují pozice jednotlivých atomů [4]

Operace mřížková translace  $\mathbf{T}$  je definována jako rovnoběžné posunutí celého krystalu o krystalový translační vektor

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (4.2)$$

a zároveň každé dva body jsou spojeny vektorem tohoto tvaru.

Operace symetrie, které jsou možné aplikovat na mřížku a převést tak mřížku samu v sebe, nikoliv bázi, jsou rotace kolem osy, zrcadlení podle roviny. Abychom zobrazili mřížku samu v sebe rotací kolem osy, nalezneme jen mřížky které přecházejí v sebe jen rotací o celočíselné násobky úhlů  $2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}$ . Dalším způsobem převedení mřížky samu v sebe jsou zrcadlení podle roviny procházející mřížkovým bodem. Kombinací rotace o úhel  $\pi$  a zrcadlení podle roviny kolmé k ose rotace získáme operaci inverze. Všechny tyto operace shrnuje **bodová grupa mřížky**, která při aplikaci na mřížkový bod převede mřížku samu v sebe.

### 4.1.1. Primitivní buňka a konstrukce Wignerovy-Seitzovy buňky

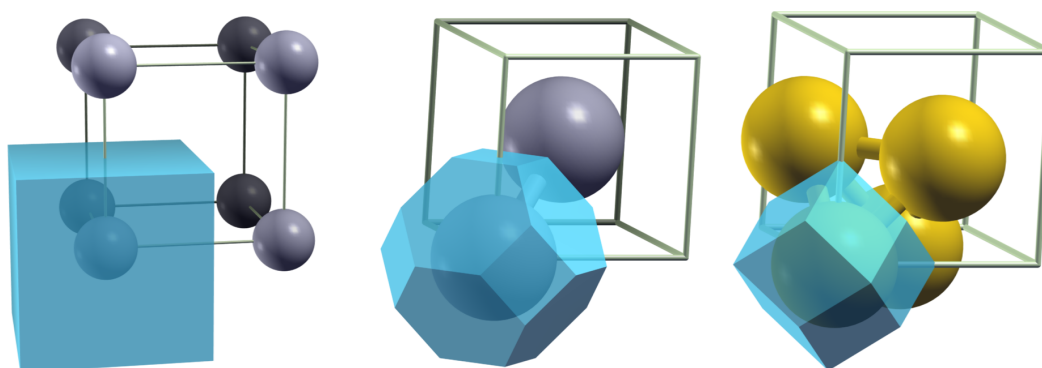
Primitivní buňka je elementární buňka s nejmenším objemem. Je vymezena rovnoběžnostěněm definovaným primitivními translačními vektory  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Primitivní translační vektory dané mřížky se dají zvolit mnoha způsoby, avšak každý mřížkový bod se musí dát zapsat jako celočíselná kombinace vektorů  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Jakkoliv zvolená buňka tímto způsobem obsahuje vždy stejný počet atomů a na primitivní buňku připadá jeden mřížkový bod.

Objem buňky definované translačními vektory  $a$ ,  $b$ ,  $c$  je

$$V_c = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}|, \quad (4.3)$$

jak plyne z elementární vektorové analýzy. Báze spojená s mřížkovým bodem primitivní buňky se může nazývat primitivní bází, jelikož žádná báze neobsahuje méně atomů než primitivní báze.

Jiný možný výběr buňky o stejném objemu  $V_c$  z 4.3 je znám jako Wignerova-Seitzova primitivní buňka. Konstruuje se okolo jednoho mřížkového bodu ležícího uprostřed. Buňka je vymezena rovinami kolnými na spojnice s okolními mřížkovými body a procházejícími středy spojnic. Nejmenší útvar vymezený tímto způsobem tedy Wignerova-Seitzova primitivní buňka a stejně jako primitivními buňkami může být vyplněn celý prostor.



(a) Jednoduchá (b) Objemově středěná (c) Plošně středěná

Obrázek 4.1: Primitivní buňka a Wignerova-Seitzova buňka

### 4.1.2. Bravaisova mřížka

Bravaisova mřížka nemá přesnou exaktní definici. Označují se takto jednotlivé typy mřížek. V rovině existuje pět různých typů mřížek a v prostoru existuje čtrnáct různých typů mřížek.

## 4.2. Reciproká mřížka a Brillouinova zóna

### 4.2.1. Reciproká mřížka

Základními translačními vektory reciproké mřížky definujeme takto:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}. \quad (4.4)$$

Jsou-li  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , primitivní vektory krystalové mřížky, pak  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  jsou primitivní vektory reciproké mřížky. Každý z vektorů 4.4 je kolmý ke dvěma translačním vektorům krystalové mřížky.

Libovolná trojice primitivních translačních vektorů  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  vytváří stejnou množinu bodů reciproké mřížky

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}, \quad (h, k, l = \text{celá čísla}). \quad (4.5)$$

Každý vektor  $\mathbf{G}$  tohoto tvaru se nazývá **vektor reciproké mřížky**, který definuje reciprokou mřížku. [4]

S každou krystalovou strukturou jsou tedy spojeny dvě mřížky – krystalová mřížka a reciproká mřížka. Krystalová mřížka je mřížka v reálném prostoru, reciproká mřížka je mřížka ve sdruženém Fourierově prostoru. [4]

### 4.2.2. Brillouinova zóna

Brillouinova zóna je definována jako Wignerova-Seitzova buňka v reciproké mřížce [4]. Geometrickou konstrukci Wignerovy-Seitzovy buňky jsem zavedl dříve v sekci 4.1.1 vztahující se k primitivní buňce. Tedy geometrická konstrukce Brillouinovy zóny je v reciprokém prostoru

## 5. METODY VÝPOČTU ELEKTRONOVÉ STRUKTURY

V této kapitole se budeme zabývat popisem výpočtů elektronových struktur krystalů, abychom jimi mohli popsat makroskopické vlastnosti krystalů. Základem dnešních výpočtů elektronových struktur je teorie funkcionálu hustoty (ve zkratce DFT - density functional theory), jejíž základní teorémy byli zavedeny Hohenbergem a Kohnem v roce 1964 [2]. Prvopočátky DFT položily už Thomas a Fermi, když aproximovaly řešení Schrödingerovy rovnice. Od této teorie jsou odvozeny další speciální metody jako třeba TDDFT, časově závislá DFT. Za svou práci v roce 1998 obdržel Kohn Nobelovu cenu za chemii.

Dále zavedeme pseudopotenciálové metody a aproximaci pomocí GGA a LDA.

### 5.1. Teorie funkcionálu hustoty

V dnešní době je tato teorie základním aparátem pro výpočty elektronových struktur ve fyzice pevných látek a dalších fyzikálně chemických odvětvích. Hlavní myšlenkou je náhrada komplikované  $N$ -elektronové vlnové funkce  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  a s ní spojené řešení Schrödingerovy rovnice mnohem jednodušší jednoelektronovou hustotou  $\rho(\mathbf{r})$  s příslušným výpočetním aparátem.

#### 5.1.1. Základní teorémy

**Věta 5.1.1** (Existenční věta). *Nechť  $\rho(\mathbf{r})$  je jednočásticová hustota nedegenerovaného základního stavu systému elektronů ve vnějším poli  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  a necht' je  $\rho'(\mathbf{r})$  hustota spojená stejným způsobem s vnějším polem  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Pak rovnost  $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$  implikuje  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + C$ , kde  $C$  je konstanta.*

Tato věta jednoznačným způsobem spojuje elektronovou hustotu s externím potenciálem. Jakmile známe základní stav elektronové hustoty v  $N$ -rozměrném prostoru, máme jednoznačně určenu vlastnost základního stavu. A tedy vlastnost základního stavu je funkcionálem elektronové hustoty v daném prostoru, ale věta 5.1.1 nám neříká nic o vlastnostech funkcionálu.

**Věta 5.1.2** (Variační věta). *Celková energie  $E[\rho]$  systému tvořeného  $N$  elektrony nabývá minimální hodnoty pro takovou nezápornou hustotu ( $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ ) zachovávající počet částic ( $N = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$ ), která odpovídá základnímu stavu tohoto systému.*

Variační věta 5.1.2 vychází z řešení pomocí variačního principu, tedy hledání minimálního energetického stavu. V této větě Hohenberg a Kohn dokázali, že výše zmíněný funkcionál dosahuje minima pro elektronovou hustotu odpovídající základnímu stavu systému.

Tím, že elektronová hustota určuje  $N$  a  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , z existenční věty, definuje také všechny vlastnosti v základním stavu. Celková energie lze tedy vyjádřit pomocí funkcionálu hustoty

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (5.1)$$

kde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (5.2)$$

$F[\rho]$  je univerzální funkcionál hustoty,  $T[\rho]$  je kinetická energie systému neinteragujících elektronů s hustotou  $\rho$  a  $V_{ee}[\rho]$  je v našem případě výměnná a korelační energie interagujících elektronů s hustotou  $\rho$ .

Důležitým faktem je, že funkcionál  $F[\rho]$  zahrnuje nejenom klasické vlastnosti, ale také ostatní kvantově-mechanické efekty systému: výměnné a korelační:

1. *korelační efekt* popisuje vzájemné působení elektronů v závislosti na jejich poloze, jelikož jsou elektrony vystaveny neustále se měnícímu se vnějšímu poli mění se také elektronová hustota
2. *výměnný efekt* zamezuje dvěma elektronům být v jednom místě ve stejný čas podle Fermiho-Diracovy statistiky.

Pro  $V_{ee}$  v našem případě můžeme psát

$$V_{ee}[\rho] = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + W_{ee}[\rho], \quad (5.3)$$

kde integrál popisuje klasickou elektronovou repulsi a  $W_{ee}$  je neklasický popis pro interakci elektron-elektron.

Přesný tvar kinetické energie základního stavu je dán

$$T = \sum_i \bar{n}_i \langle \bar{\Psi}_i | -\nabla^2 | \bar{\Psi}_i \rangle, \quad (5.4)$$

kde  $\bar{\Psi}_i$  jsou orbitály a  $\bar{n}_i$  jejich obsazovací čísla. V souladu s prvním teorémem od Hohenberga a Kohna je  $T$  funkcionál celkové elektronové hustoty

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \bar{n}_i |\bar{\Psi}_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.5)$$

Kohn a Sham [3] předpokládají, že existuje neinteragující referenční systém s hamiltoniánem

$$H_s = \sum_{i=1}^N [-\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i)], \quad (5.6)$$

ve kterém nejsou žádné repulse pro interakce elektron-elektron, a pro které je elektronová hustota základního stavu přesně daná  $\rho$ . Pro tento systém přesná vlnová funkce základního stavu pak bude

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \cdots \Psi_N], \quad (5.7)$$



kde  $\Psi_i$  representují  $N$  nejnižších vlastních stavů jednoelektronového hamiltoniánu  $H_s$

$$H_s \Psi_i = [-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i. \quad (5.8)$$

Odpovídající jednočásticová hustota je poté

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.9)$$

a kinetická energie  $T_s[\varrho]$  je

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\nabla^2 | \Psi_i \rangle. \quad (5.10)$$

Kohn a Sham definovali

$$F[\varrho] = T_s + \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\varrho], \quad (5.11)$$

kde  $E_{xc}[n]$  je výměnný a korelační funkcional, který přesně vystihuje podstatu přístupu podle Kohna a Shama

$$E_{xc}[\varrho] = T[\varrho] - T_s[\varrho] + W_{ee}[\varrho]. \quad (5.12)$$

Jde o vztah mezi celkovou energií a elektronovou hustotou reálného systému (tím co hledáme) a energií a hustotou fiktivního neinteragujícího systému.

Jednočásticová hustota může být obdržena řešením jednoelektronové rovnice Schrödingerova typu odpovídající neinteragujícím elektronům pohybujícím se v potenciálu  $V_{eff}(\mathbf{r})$ ,

$$H_s \Psi_i(\mathbf{r}) \equiv [-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (5.13)$$

a

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{2\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\mathbf{r})}, \quad (5.14)$$

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.15)$$

Rovnice je třeba řešit iterativním postupem známým jako metoda selfkonzistentního pole (Self-Consistent Field, SCF), protože efektivní potenciál je funkcioálem elektronové hustoty. Po skončení iterací, je možné využít vlastní hodnoty rovnice 5.13  $\varepsilon_n$  při výpočtu celkové energie elektronového systému

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N - \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \underbrace{V_{xc}(\mathbf{r})}_{\frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\mathbf{r})}} \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\varrho], \quad (5.16)$$

kde  $V_{xc}(\mathbf{r})$  je výměnný a korelační potenciál, který může být nelokalizovaný.

## 5.2. Pseudopotenciály

Z našich teorií vycházíme z výpočtů pozic elektronů a jejich energetických stavů, ale jádro nemůžeme popsat elektrony. Proto zavádíme pseudopotenciály. V blízkosti jádra se chovají elektrony odpudivě a dochází tam k singulárnímu nárůstu potenciální energie. Pro popsání takového chování je potřeba buď komplikované nebo moc velké základní nastavení. Pro usnadnění byl potenciál předělán, například odstraněním singularity potenciálu jádra a nastavení na jistou hodnotu.

Metody pro zjištění vychází z tzv. „all – electron“ metody, která využívá výpočtu funkcionálu hustoty pro všechny elektrony sférického atomu. Tyto výpočty jsou ale velmi složité a tudíž je snaha popsat chování všech elektronů pouze jedním. To však sebou nese určité problémy. Jak je uvedeno v [7]:

- *Problém energetického přenosu:* Dokonce pro potenciál referenčního atomu jsou rozptýlené vlastnosti přesné jen na daném energetickém výřezu.
- *Problém přenosu zatížení:* V molekule nebo v krystalu se potenciál mění od potenciálu spočítaného pro osamocený atom.

## 5.3. Aproximace lokální hustoty (LDA) a zobecněná gradientová aproximace (GGA)

### 5.3.1. Aproximace lokální hustoty (LDA)

Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA) byla navržena Kohnem a Shamem [3]. Představuje nejjednodušší aproximaci výměnného a korelačního funkcionálu  $E_{xc}[\rho]$  ve tvaru

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (5.17)$$

kde  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  je výměnná a korelační energie homogenního elektronového plynu s hustotou  $\rho$ . Jak už vyplývá z názvu, jde o lokální aproximaci, která jednoduše v každém bodě prostoru  $\mathbf{r}$  nahrazuje skutečnou (neznámou) výměnnou a korelační energii studovaného elektronového systému výměnnou a korelační energií homogenního elektronového plynu se stejnou hustotou  $\rho$ .

Jakkoliv hrubé se zdá toto přiblížení, výsledky výpočtu jsou v řadě případů v překvapivě dobré shodě s experimentálními daty. Pokud bychom měli alespoň v hrubých rysech shrnout vlastnosti LDA, pak je možno říci, že LDA

- pro pevné látky typicky podhodnocuje rovnovážný objem o 1 – 10%,
- nadhodnocuje modul objemové pružnosti  $B$ ,
- často nadhodnocuje vazebnou energii molekul,

- pro základní stav feromagnetických prvků je celkem úspěšná v předpovědi hodnoty magnetického momentu (Fe, Co, Ni),
- zcela selhává při předpovědi vlastností některých materiálů, např. základního stavu železa, kdy v rámci LDA vychází nemagnetická hcp struktura, ale experimentálně je jím feromagnetická fáze s bcc mřížkou.

### 5.3.2. Zobecněná gradientová aproximace (GGA)

Zobecněná gradientová aproximace (Generalized Gradient Approximation, GGA) se snaží vyjádřit výměnnou a korelační energii v obecnějším tvaru a bere v úvahu gradient elektronové hustoty. Formálně se dá výměnná a korelační energie v GGA vyjádřit jako

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (5.18)$$

Tvar funkce  $\varepsilon_{xc}$  je předmětem mnoha aproximací a navrhuje se tak, aby byla splněna součtová pravidla a další vlastnosti výměnné a korelační díry, jako např. asymptotické chování efektivních potenciálů a hustoty. Opět se jedná o semilokální aproximaci v tom smyslu, že hustota energie v  $\mathbf{r}$  závisí na nejbližším okolí tohoto bodu.

Pro výpočty se používá např. modely PW91 nebo PBE.

## 5.4. Metody výpočtu elektronových struktur dokonalých krystalů

Řešení jednoelektronového problému (rovnice (5.13-5.15)) se výrazně zjednoduší, pokud budeme předpokládat, že uspořádání atomů je periodické. Efektivní potenciál se tedy řídí podmínkou periodicity.

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (5.19)$$

kde  $\mathbf{R}$  je libovolný translační vektor krystalové mřížky. Příмым důsledkem této podmínky je proslulý Blochův teorém [1], který říká, že každé řešení rovnice (5.13) odpovídá určitému  $\mathbf{k}$  tak, že platí

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}), \quad (5.20)$$

kde  $u_{\mathbf{k}}$  je funkce, mající stejnou periodu jako krystalová mřížka

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.21)$$

Proto je dostačující nalézt vlnovou funkci  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  v primitivní buňce.

Řešení Kohn-Shamovy rovnice (5.13) můžeme rozvinout do tvaru

$$\Psi_{n\mathbf{k}} = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}}\chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.22)$$

kde funkce báze  $\chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  vyhovují Blochově podmínce a tvoří úplný systém a  $n$  je tzv. pásový index. Pro koeficienty  $c_{i,n\mathbf{k}}$  dostáváme

$$\sum_j [\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] c_{j,n\mathbf{k}} = 0, \quad (5.23)$$

kde

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.24)$$

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.25)$$

kde  $\Omega$  je objem primitivní buňky. Energie  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  jsou určeny sekulární rovnicí

$$\det[\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] = 0 \quad (5.26)$$

## 6. ELASTICKÉ KONSTANTY

Pro popis elastických konstant je důležité definovat tenzor deformace.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial u_i(\mathbf{R})}{\partial R_j} + \frac{\partial u_j(\mathbf{R})}{\partial R_i} \right], \quad (6.1)$$

kde  $\partial u_i(\mathbf{R})/\partial R_j$  je gradient výchylek.

Jednoindexový tenzor deformace ve tvaru matice:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

kde indexy jsou číslovány podle Voigtova označení:  $xx \rightarrow 1$ ,  $yy \rightarrow 2$ ,  $zz \rightarrow 3$ ,  $yz \rightarrow 4$ ,  $xz \rightarrow 5$ ,  $xy \rightarrow 6$ .

### 6.1. Všesměrová deformace - modul objemové pružnosti

Za podmínek všesměrové deformace (také někdy nazývaná triaxiální, nebo hydrostatická) měníme u krystalu homogenně jeho objem při zachování jeho geometrických proporcí. Hodnotu působícího napětí  $\sigma_{triax}$  (záporného tlaku  $p$ ) můžeme vyjádřit jako první derivaci celkové energie  $E$  podle objemu

$$\sigma_{triax} = \frac{\partial E}{\partial V} \quad (6.3)$$

a v blízkém okolí rovnovážného stavu s objemem  $V_{eq}$  definovat i příslušnou materiálovou konstantu *modul objemové pružnosti*  $B$  vztahem

$$B = V_{eq} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_{eq}}. \quad (6.4)$$

## 7. VÝPOČETNÍ PROGRAM ABINIT

Programový balík ABINIT je určen k výpočtu elektronových struktur. Jeho hlavní výhodou je snadné použití a velmi dobře propracovaný návod. Je tedy vhodný k použití jak pro začátečníky, tak pro pokročilé užítí v každodenní praxi s elektronovými výpočty mnoha krystalických látek. Dalším kladným faktem je jeho použitelnost na mnoha výpočetních platformách, přenositelnost, vývoj v otevřeném licenčním prostředí (GNU/GPL) a jeho testovací charakteristiky, kterým při kompilaci jeho zdrojového kódu zajistíme jeho správnou funkčnost a přesnost. Hlavní program balíku ABINIT dokáže nalézt hodnotu celkové energie, hustotu náboje a elektronovou strukturu systému tvořeného elektrony a jádry zkrze teorii funkcionálu hustoty (DFT), za kterou byla udělena Nobelova cena. Navíc je k hlavnímu kódu přidáno mnoho různých užitečných nástrojů.

### 7.1. Metody a postupy výpočtů

ABINIT je pseudopotenciálový program, tedy využívá pseudopotenciálů a báze rovinných vln. Dále také obsahuje možnosti optimalizace tvaru buňky vzhledem k nalezeným silám a napětím z DFT, nebo předvézt molekulovou dynamiku za využití těchto sil a vygenerovat dynamické matice. Lze také získat Bornovy efektivní náboje a dielektrické konstanty. Excitované stavy mohou být spočteny pomocí časově závislé teorie funkcionálu hustoty (Time-Dependent DFT) pro molekuly, a nebo zkrze mnohočásticovou pertubační teorii (Many-Body Perturbation Theory).

#### 7.1.1. Metoda pseudopotenciálů

O pseudopotenciálech jsme se již zmínili v části 5.2, ale jen okrajově. Hlavním cílem této metody je zjednodušení chování elektronů v těsné blízkosti jader. Proto jsou tyto elektrony zaměňovány právě za tzv. pseudopotenciál. Nejdříve byly pseudopotenciály určovány semiempiricky, aby co nejvíce nahrazovaly skutečný potenciál. Nyní jsou už generovány spolehlivé pseudopotenciály založené na prvoprincipiálních výpočtech.

Elektronovou strukturou máme na mysli soubor vlastních hodnot a vlastních funkcí, které odpovídají nejnižší možné celkové energii pro daný základní stav. Zadáním popisu základní buňky, polohy atomů a pseudopotenciálů vytvoří program potenciál krystalu využitím vstupní vlnové funkce k vytvoření počáteční hustoty náboje. Tzv. selfkonzistentní algoritmus je použit k iterativnímu přizpůsobení koeficientů rovinných vln, dokud není dosažena dostatečná konvergence celkové energie.

Nejjednodušší druh výpočtu elektronové struktury je zadán pevnou polohou atomů v periodicky se opakující buňce. Dalším rozšířením programu je analýza sil působících mezi atomy a uzpůsobení jejich polohy, aby tyto síly byly nulové.

## 7.2. Seznam základních použitých příkazů a parametrů

Pro zádání parametrů buňky jsou základní příkazy `acell`, `rprim`, `xred`. Pro určení atomů je příkaz `znucl`. Pro konvergenci výsledků je důležité popsat strukturu k-bodů. Pro to jsou určené příkazy `ngkpt`, `nshiftk`, `shiftk`. K-body popisují dělení první Brillouinovy zóny pro její integraci.

**acell** Popisuje rozměr primitivní buňky, v našem případě jsme používali kubické struktury, takže všechny tři rozměry byli stejné. Parametry jsou v jednotkách Bohr, tedy musíme přepočítávat z Ångströmů poměrem  $1 \text{ Bohr} = 0,5291772108 \text{ Ångström}$ .

**rprim** Pole primitivních vektorů. Vektory určující polohu báze, tedy translační vektory báze. Zadávat se tři vektory.

**xred** Vektory báze popisující polohy atomů v bázi. Vektory popisující umístění atomů v bázi. Jejich počet je určen počtem atomů v bázi.

**znucl** Počet parametrů udávající počet atomů a každý parametr udává atomové číslo.

**ngkpt** Dimenze třídimenzionální mřížky k-bodů.

**nshiftk** Tento parametr udává číslo posunutých mřížek, aby byl použit současně ke tvorbě plné mřížky k-bodů.

**shiftk** Posuny určené tímto parametrem odpovídají redukovanému systému souřadnic definujícího k-bodovou mřížku.

**ecut** Kinetická energie rovinné vlny v Hartree.

### 7.3. Příklad zadání jednoduché struktury

Ukázka vstupního souboru pro program ABINIT. Jako příklad je zvolena struktura CoN v uspořádání B3, struktura blejna zinkového. Programu je potřeba zadat pseudo-potenciály z externího souboru pro každý atom. Výstupem je formátovaný výpis všech důležitých výpočtů, chybových hlášení a soupis konečných výsledků.

```
acell 3*8.2425706
rprim 0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.5 0.5 0.0
ntypat 2
znucl 27 7
natom 2
typat 1 2
xred 0.0 0.0 0.0
0.25 0.25 0.25
ecut 40.0
tsmear 0.01
occopt 4
kptopt 1
ngkpt 20 20 20
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
nstep 100
toldfe 1.0d-6
```



## 8. CO JE ZNÁMO O KARBIDU NIKLU A NITRIDU KOBALTU

Struktura binární sloučeniny o složení CoN, jak jsme zjistili, je experimentálně dobře popsána. Narozdíl od struktury NiC, která, jak se zdá, má strukturu neznámou. Stablním uspořádáním sloučeniny CoN je struktura B3 s mřížkovým parametrem o velikosti 4,297 Å[8]. Budeme tak moci později provést srovnání námi zjištěného stabilního uspořádání pro složení CoN s experimentálně zjištěnými daty. Pro složení NiC se nám bohužel nepodařilo nalézt žádná experimentální data.

### 8.1. Zkoumané struktury a uspořádání

Pro naše výpočty jsme zvolili čtyři různá uspořádání binárních sloučenin. Náš výběr se řídil nejčastěji se vyskytujícími se binárními sloučeninami. Všechny vybrané strukturní modifikace jsou kubické a tabulka 8.1 obsahuje jejich krystalografický popis včetně výpisu poloh jednotlivých atomů v každé z buněk.

#### 8.1.1. Popis vybraných struktur

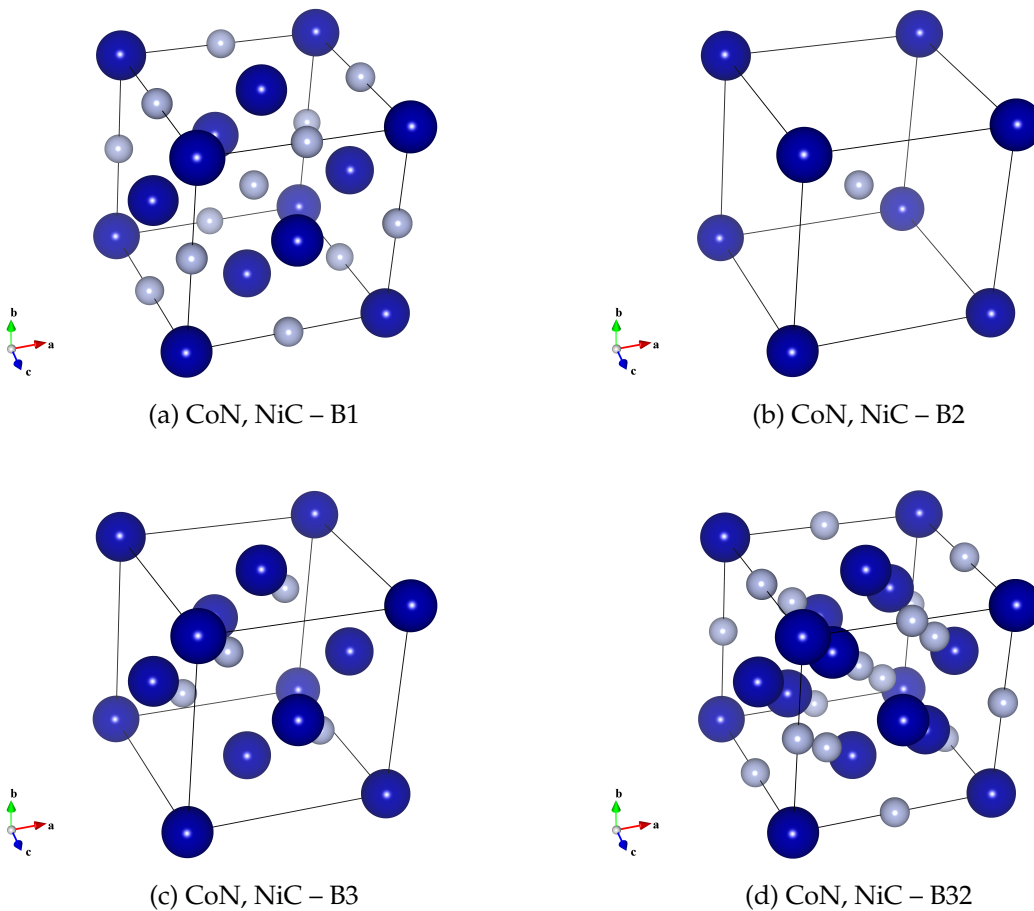
	(I)	(II)	(III)	(IV)
prototyp	NaCl	CsCl	ZnS	NaTl
Pearsonův symbol	cF8	cP2	cF8	cF16
označení podle Strukturbericht	B1	B2	B3	B32
číslo prostorové grupy	225	221	216	227
Bravaisova mřížka	fcc	sc	fcc	bcc
počet atomů v buňce	2	2	2	4
atom X v polohách	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(1/8, 1/8, 1/8) (-1/8, -1/8, -1/8)
atom Y v polohách	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/8, 3/8, 3/8) (-3/8, -3/8, -3/8)

Tabulka 8.1: Krytalografické shrnutí strukturních parametrů vybraných binárních sloučenin pro složení Co-N a Ni-C pro čtyři různé kubické modifikace.

#### 8.1.2. Zobrazení struktur použitých pro výpočty elektronové struktury

Grafické zobrazení jednotlivých krystalických modifikací pro CoN a NiC, které jsme použili pro výpočet elektronové struktury, můžeme vidět na obrázku 8.1. Modifikace 8.1a a 8.1c jsou velmi blízké. V buňce mají stejný počet atomů a tedy zaplnění prostoru je podobné. Oproti tomu v modifikaci 8.1b je méně atomů v buňce a tedy zaplnění

není tak těsné a kolem atomů je více volného prostoru ve srovnání s předešlými strukturami.



Obrázek 8.1: Jednotlivá vyobrazení všech použitých struktur v našich výpočtech elektronové struktury karbidu niklu a nitridu kobaltu. Velké modré kuličky reprezentují atomy kobaltu nebo niklu a malé šedé kuličky atomy dusíku nebo uhlíku.

## **Část II**

# **Výsledky a zpracování výpočtů**

## 9. VÝPOČTY ELEKTRONOVÉ STRUKTURY

V této kapitole shrneme všechny získané výsledky z prvoprincipiálních výpočtů elektronové hustoty nitridu kobaltu o složení CoN a karbidu niklu o složení NiC. Všechny provedené Výpočty jsme provedli pomocí pseudopotenciálového programu ABINIT a použili jsme jak aproximaci lokální hustoty (LDA), tak i zobecněnou gradientovou aproximaci (GGA).

Samotným výpočtům elektronové struktury vybraných látek předchází tzv. konvergenční testy. Pomocí těchto konvergenčních testů hledáme takovou hodnotu výpočetních parametrů, kdy samotný výpočet běží ještě dostatečně rychle, ale přitom dostáváme výsledky s dostatečnou přesností. Parametr, který určuje přesnost výpočtů, je hodnota celkové energie.

Dalším krokem jsou samotné výpočty elektronových struktur konkrétních krystalových látek daného složení. Provedli jsme tedy prvoprincipiální výpočty celkové energie pro dané struktury s fixními hodnotami mřížkových parametrů, tedy za konstantního objemu. V některých strukturách se vyskytuje tzv. vnitřní parametr, který popisuje polohy atomů v buňce a není diktován symetrií. Pro tento parametr je nutné najít rovnovážnou hodnotu. V námi vybraných studovaných strukturách se takový vnitřní parametr nevyskytuje a polohy atomů v buňkách jsou diktovány symetrií dané struktury. My jsme se tedy zabývali hledáním pouze hodnot rovnovážného objemu pro jednotlivé studované struktury. Hodnotu tohoto rovnovážného objemu jsme získali ze závislosti získané celkové energie na objemu vztaženého na atom. Touto závislostí jsme poté proložili polynomickou funkci a rovnovážný objem jsem tak dopočítali.

Všechny obdržené výsledné hodnoty jsme přepočítávali na stejné jednotky. Hodnoty celkové energie jsme získávali v jednotkách Hartree, definovaných jako elektronovou potenciální energii vodíku v základním neexcitovaném stavu. Přepočet na známější jednotky je  $4,35974394 \cdot 10^{-18} \text{ J} \doteq 27,21138387 \text{ eV}$ . Pro délkové rozměry jsme používali pro vstup do pseudopotenciálního programu jednotky Bohr a přepočítávali jsme je na používanější jednotky Ångströmu. Jejich vzájemný poměr je  $1 \text{ Bohr} = 0,5291772108 \text{ Å}$  a zároveň přepočet na metr je  $1 \text{ Å} = 10^{-10}$

*mathrmm*. Výstupní hodnoty celkových energií a objemů jsme přepočítávali na atom, kvůli následné porovnatelnosti jednotlivých výsledků mezi sebou, takže ve všech grafech a všech tabulkách se objevují jednotky Å/atom nebo Ha/atom.

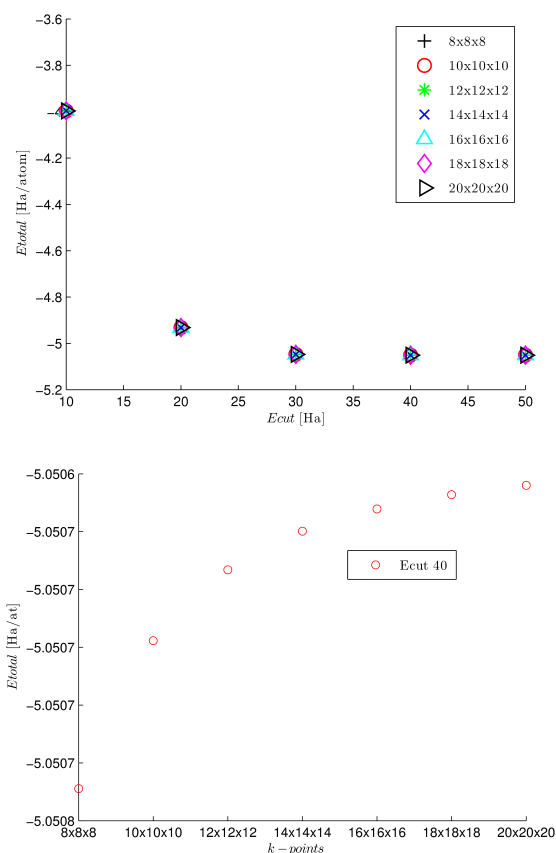
Všechny uvedené výpočty v rámci pseudopotenciálního programu ABINIT i obou použitých aproximací pro výměnnou a korelační energii GGA i LDA odpovídají podmínkám nulové absolutní teploty.

### 9.1. Konvergenční testy

Jak již bylo zmíněno nejprve jsme se museli zabývat konvergenčními testy. Při těchto výpočtech je potřeba nalézt závislost celkové energie na počtu jednak k-bodů a jednak energie „cut-off“. Konvergenční testy byly provedeny pro strukturu o složení

NiC v uspořádání B1, kubickou plošně středěnou s jedním mřížkovým parametrem  $a = 4,01 \text{ \AA}$ . Použili jsme sadu „cut-off“ energií 10 – 50 Ha a sítě k-bodů  $\langle 8 \times 8 \times 8 \rangle$ ,  $\langle 10 \times 10 \times 10 \rangle$ ,  $\langle 12 \times 12 \times 12 \rangle$ ,  $\langle 14 \times 14 \times 14 \rangle$ ,  $\langle 16 \times 16 \times 16 \rangle$ ,  $\langle 18 \times 18 \times 18 \rangle$  a  $\langle 20 \times 20 \times 20 \rangle$ .

Na obrázku 9.1 jsou grafická znázornění obou použitých konvergenčních testů. Z těchto provedených testů jsme vybrali pro parametr „cut-off“ energii 40 Ha a pro síť k-bodů  $\langle 20 \times 20 \times 20 \rangle$ . Tato vybraná síť k-bodů se ale musí vždy přizpůsobit u ostatních použitých modifikací počtu atomů v jednotlivých buňkách. Jako např. u modifikace B32 je původní vybraná síť přepočtena na hodnoty  $\langle 16 \times 16 \times 16 \rangle$ , aby hustota sítě na atom byla stejná jako pro předešlou strukturu. Za těmito vybranými hodnotami výpočetních parametrů považujeme celkovou energii za neměnnou.



Obrázek 9.1: Konvergenční testy závislosti celkové energie na parametru „Cut-off“ (nahore) a k-bodů (dole) pro strukturu B1 o složení NiC.

## 9.2. Celková energie jako funkce objemu

Určení stability dané struktury daného složení je dáno získanou celkovou energií rovnovážného objemu, který odpovídá minimu závislosti celkové energie na objemu dané struktury. Z této závislosti celkové energie na objemu pro jednotlivé struktury stejného složení lze tedy určit pořadí struktur od nejstabilnějšího uspořádání po nejméně sta-

bilní, přičemž struktura s nejnižší celkovou energií v porovnání s ostatními strukturami stejného složení je strukturou nejstabilnější.

Závislosti celkové energie dané struktury na jejím objemu jsou interpretovány tzv. EV křivkami. Tyto jednotlivé EV křivky jsme poté proložili polynomickou funkcí a získali jsme tak hodnoty rovnovážných objemů a celkové energie pro jednotlivá uspořádání.

Celkovou energii jsme počítali pomocí pseudopotenciálního programu ABINIT v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii GGA i LDA pro různé strukturní modifikace sloučenin o složení CoN a NiC.

### 9.2.1. Nitrid kobaltu CoN

První studovanou skupinou binárních látek byly nitridy kobaltu o složení CoN. Tyto nitrid kobaltu jsme počítali ve strukturních modifikacích krystalograficky popsanych v tabulce 8.1 nacházející se v kapitole zabývající se popisem jednotlivých studovaných strukturních modifikací. Náš výběr daných studovaných struktur se řídil nejčastěji se vyskytujícími se binárními strukturami o složení 1:1. V této kapitole pak můžeme vidět i vyobrazení jednotlivých vybraných binárních struktur.

Pomocí programu ABINIT v rámci obou aproximací GGA i LDA jsme získali pro všechny studované struktury rovnovážné hodnoty objemu vztaženého na atom, mřížkových parametrů, modulu objemové pružnosti a rozdílů celkové energie vztažených k celkové energii nejstabilnější struktury. Všechny tyto získané hodnoty jsme zanesli do tabulky 9.1. Nejstabilnější struktura má tedy hodnotu rozdílu celkové energie rovnu nule.

Pro každou studovanou strukturu jsme pak získané hodnoty celkové energie vynesli jako závislost na objemu jednotlivých struktur. Všechny tyto závislosti hodnot celkové energie na objemu můžeme vidět na obrázku 9.2.

Z jednotlivých rozdílů rovnovážných hodnot celkové energie, tedy minim závislosti celkové energie na objemu, jsme mohli určit pořadí struktur od nejstabilnějšího uspořádání po nejméně stabilní. Jako nejstabilnější uspořádání o složení CoN struktura B3, tedy struktura blejna zinkového, což je ve shodě s experimentálně zjištěnou strukturou pro složení CoN. Po struktuře B3 následují struktury v pořadí B1, B2 a jako nejméně stabilní modifikace o složení CoN vychází struktura B32. Pořadí struktur od nejstabilnější po nejméně stabilní se shoduje v rámci obou aproximací.

Srovnání s experimentálními daty bylo možné provést pouze u struktury B3 o složení CoN. Experimentálně zjištěný objem pro tuto strukturu B3 je  $9,92 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ . Námí zjištěná hodnota rovnovážného objemu pro strukturu B3 o složení CoN získaná v rámci aproximace GGA je o 1,80% nadhodnocená a v rámci aproximace LDA o 5,97% podhodnocená. Z porovnání experimentálně zjištěné hodnoty rovnovážného objemu a námí zjištěné hodnoty pro tuto strukturu B3 v rámci GGA můžeme vidět velice dobrou shodu obou hodnot.

CoN		GGA	LDA
B1	$a[\text{Å}]$	4,08	3,96
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	8,48	7,74
	$B[\text{GPa}]$	286,35	356,78
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	6,16	10,25
B2	$a[\text{Å}]$	2,54	2,47
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	8,21	7,54
	$B[\text{GPa}]$	279,60	306,01
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	32,31	32,27
B3	$a[\text{Å}]$	4,32	4,21
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	10,10	9,33
	$B[\text{GPa}]$	238,40	291,33
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	0,00	0,00
B32	$a[\text{Å}]$	5,22	5,07
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	8,92	8,17
	$B[\text{GPa}]$	235,51	288,55
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	61,94	65,32

Tabulka 9.1: Tabulka shrnující všechny získané hodnoty mřížkových parametrů ( $a$ ), rovnovážných objemů vztažených na atom ( $V_{\text{at}}$ ), modulů objemové pružnosti ( $B$ ) a rozdílů celkových energií vztažených k rovnovážné hodnotě celkové energie struktury B3 ( $\Delta E$ )

### 9.2.2. Karbid niklu NiC

Druhou skupinou studovaných struktur byly binární sloučeniny o složení NiC. Stejně jako u nitridů kobaltu jsme zvolili studium stejných binárních uspořádání. Všechny studované struktury jsou podrobně popsány v tabulce 8.1, která se nachází v kapitole, ve které můžeme také nalést vyobrazení těchto jednotlivých modifikací.

Pomocí pseudopotenciálového programu ABINIT v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii GGA i LDA jsme opět získali rovnovážné hodnoty objemu vztaženého na atom, mřížkových parametrů, modulu objemové pružnosti a rozdílů celkové energie vztažených k celkové energii nejstabilnější struktury jednotlivých studovaných struktur. Shrnutí všech těchto získaných hodnot můžeme vidět v tabulce 9.2.

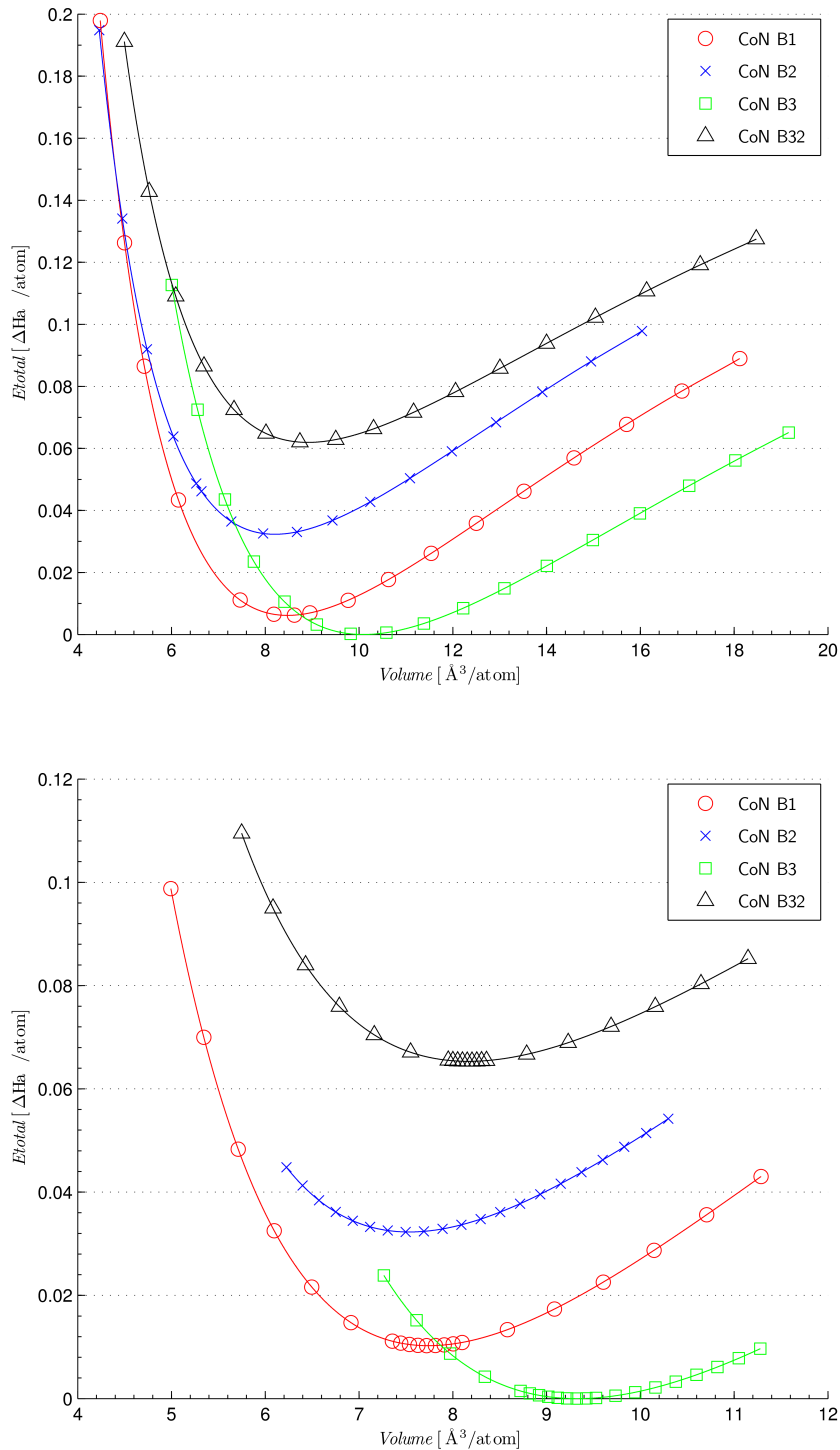
Opět z jednotlivých rozdílů rovnovážných hodnot celkové energie získaných v rámci obou aproximací v závislosti na objemu můžeme určit pořadí jednotlivých struktur od nejstabilnějšího uspořádání po nejméně stabilní. Jako nejstabilnější uspořádání vychází struktura B3, k ní energeticky nejbližší je struktura B1, dále následuje struktura B2 a jako nejméně stabilní struktura o složení NiC vychází struktura B32. Toto pořadí se jednak shoduje v rámci obou aproximací i jednak v rámci obou studovaných složeních.

Pro každou strukturu jsme pak získanou celkovou energii v rámci obou aproximací vynesli jako závislost na objemu jednotlivých struktur. Tyto závislosti získané pomocí programu ABINIT oběma aproximacemi pak můžeme vidět na obrázku 9.2.

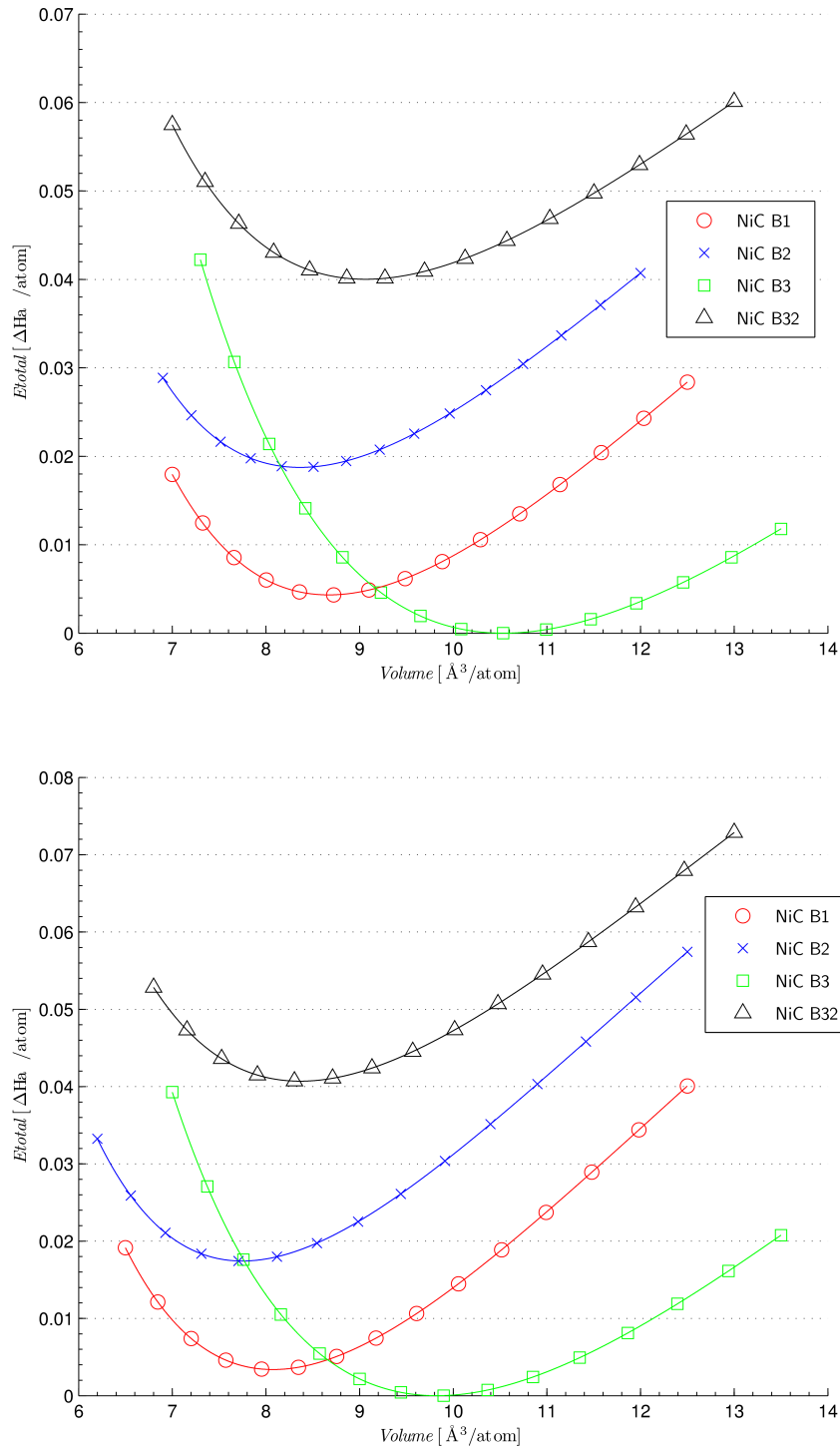
NiC		GGA	LDA
B1	$a[\text{Å}]$	4,11	4,01
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	8,67	8,08
	$B[\text{GPa}]$	254,55	293,09
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	4,33	3,39
B2	$a[\text{Å}]$	2,56	2,49
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	8,36	7,75
	$B[\text{GPa}]$	239,63	279,08
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	18,75	17,43
B3	$a[\text{Å}]$	4,38	4,28
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	10,54	9,82
	$B[\text{GPa}]$	241,94	283,27
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	0,00	0,00
B32	$a[\text{Å}]$	5,25	5,12
	$V_{\text{at}}[\text{Å}^3/\text{atom}]$	9,06	8,37
	$B[\text{GPa}]$	220,62	237,07
	$\Delta E[\text{mHa}/\text{atom}]$	40,02	40,70

Tabulka 9.2: Tabulka vypočtených hodnot pro struktury NiC mřížkových parametrů ( $a$ ), rovnovážných objemů ( $V_{\text{at}}$ ), modulů objemové pružnosti ( $B$ ) a rozdílů celkových energií vůči rovnovážné struktuře B3 ( $\Delta E$ )





Obrázek 9.2: Závislosti hodnot celkové energie na objemu vztaženého na atom pro všechny studované binární uskupení sloučenin o složení CoN získané v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii. Na horním obrázku můžeme vidět výsledky získané v rámci aproximace GGA, na dolním pak výsledky získané v rámci aproximace LDA.



Obrázek 9.3: Závislosti hodnot celkové energie na objemu vztáženého na atom pro všechny studované binární uskupení sloučenin o složení NiC získané v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii. Na horním obrázku můžeme vidět výsledky získané v rámci aproximace GGA, na dolním pak výsledky získané v rámci aproximace LDA.EV křivky konfigurací NiC pro dvě různé aproximace

### 9.3. Modul objemové pružnosti

Modul objemové pružnosti je jedna z elastických konstant, které můžeme na kubických látkách určit. Je to odpor materiálu proti všesměrové deformaci. Jelikož jsme relaxovali v našich výpočtech objem při zachování tvaru krystalové mřížky, můžeme tuto relaxaci v blízkosti rovnovážného objemu považovat za všesměrovou deformaci. Podle vztahů z části 6.1 o elastických konstantách jsme určili potřebné derivace EV křivek a dosadili jsme rovnovážný objem. Veličinu jsme označili písmenem  $B$ , podle anglického sousloví Bulk modulus. Výsledné hodnoty jsme zapsali v tabulkách 9.1 a 9.2 v jednotkách GPa.

## 10. ZÁVĚR

Tato práce je věnována studiu elektronové struktury karbidu niklu o složení NiC a nitridu kobaltu o složení CoN. Výpočty byly prováděny pseudopotenciálovým programem ABINIT, který využívá k výpočtu elektronových struktur teorii funkcionálu hustoty a pro výměnou a korelační energii byla použita jak aproximace lokální hustoty LDA, tak zobecněná gradientová aproximace GGA. Získané hodnoty celkové energie byly využity pro předpověď nejstabilnějších struktur pro jednotlivé složení daného karbidu i nitridu.

Pro nitrid kobaltu o složení 1:1 jsme určili jako nejstabilnější strukturu strukturu B3, tedy strukturu kubickou plošně centrovanou. Náš výsledek je ve shodě se strukturou CoN zjištěnou experimentálně. Podíváme-li se na srovnání hodnoty rovnovážného objemu struktury B3 nitridu kobaltu, nalezneme velice dobrou shodu mezi experimentálně zjištěnou hodnotou a hodnotou získanou v rámci GGA. Tyto dvě hodnoty se liší pouze o 1,80%.

Pro strukturu nitridu niklu o složení NiC jsme stanovili jako strukturu nejstabilnější také strukturu B3.

Dále jsme určili pro každou studovanou modifikaci hodnotu modulu objemové pružnosti.

Dalším pokračováním práce bude určení rovnovážných struktur i pro jiná složení než 1:1 a určení zbývajících hodnot elastických konstant pro jednotlivé studované struktury. Budeme se zabývat i studiem, zda látky vykazují magnetické vlastnosti a zda se jedná o vodivé materiály nebo o polovodičové. Půjde tedy dále o studium pásové struktury nejstabilnějších modifikací a hustoty stavů těchto látek.

# LITERATURA

- [1] BLOCH F.: Z.Phys. 52, 255 (1928)
- [2] HOHENBERG P., KOHN W.: *Inhomogeneous electron gas*. The American Physical Society, 1964. 7 p. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [3] KOHN W., SHAM L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. The American Physical Society, 1965. 5 p. DOI: 10.1103/PhysRev.140.B1133
- [4] KITTEL Ch.: *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & sons, 2005. 675 p. ISBN 0-471-41526-X
- [5] PEARSON W. B.: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. London: Pergamon Press, 1958. 1044 p. NRC No. 4303
- [6] SPRINGBORG M.: *Methods of Electronic Structure Calculations*. West Sussex: John Wiley & sons, 2000. 495 p. ISBN 0-471-97975-9
- [7] YIP S.: *Handbook of Materials Modeling*. Dordrecht: Springer, 2005. ISBN 1-4020-3287-0
- [8] SUZUKI K., KANEKO T., YOSHIDA H., MORITA H., FUJIMORI H.: *Crystal structure and magnetic properties of compound CoN*. Journal of Alloys and Compounds 224 Elsevier, 1995, p. 232-236. DOI: 10.1016/0925-8388(95)01561-2
- [9] AMARA H., ROUSSEL J. M., BICHARA C., GASPARD J. P., DUCASTELLE F.: *Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals: Application to the Ni-C system*. The American Physical Society, 2009. 17 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.014109
- [10] [http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v6.0/users/new\\_user\\_guide.html](http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v6.0/users/new_user_guide.html)