

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

AB-INITIO VÝPOČTY STABILITY STRUKTUR SLOUČENIN NIKLU A
DUSÍKU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

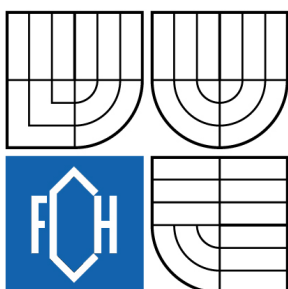
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVLÍNA ELSTNEROVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

AB-INITIO VÝPOČTY STABILITY STRUKTUR SLOUČENIN NIKLU A DUSÍKU

AB-INITIO CALCULATION OF STRUCTURES' STABILITY OF NI-N COMPOUNDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

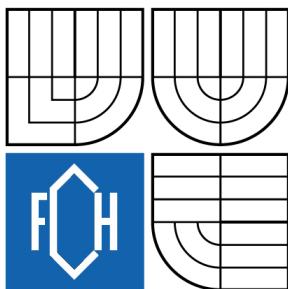
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVLÍNA ELSTNEROVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

PROF. RNDR. MOJMÍR ŠOB, DRSC.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0193/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Elstnerová Pavlína Bc.

Studijní program

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)

Studijní obor

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)

Vedoucí diplomové práce

Konzultanti diplomové práce

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Název diplomové práce:

Ab-initio výpočty stability struktur sloučenin niklu a dusíku

Zadání diplomové práce:

Nitridy dusíku se v poslední době staly předmětem vědeckého zájmu, protože v přítomnosti iontu dusíku dochází k transformacím v tenkých vrstvách niklu.

Samotný rozklad těchto nitridů dusíku na nikl a molekulární dusík začíná okolo 600 K. Při přípravě niklových vrstev v kombinaci s uhlíkem za použití inertní atmosféry dusíku dochází k vytvoření vrstvy niklu s vysokým obsahem nitridů niklu. Prozatím však neexistuje žádné spolehlivé informace o elektronové struktuře nitridů niklu kromě Ni₃N, který má stejnou strukturu jako Fe₃N. Cílem diplomové práce bude provést výpočty elektronové struktury nitridů NiN, Ni₂N, Ni₃N, Ni₄N a Ni₈N z prvních principů a na základě těchto výsledků vysvětlit některé rysy Rámanovských spekter těchto látek. Výpočty budou prováděny pomocí pseudopotenciálového programu Abinit.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Pavlína Elstnerová
student(ka)

Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 5.10.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce je věnována studiu elektronové struktury nitridů niklu o složení NiN, Ni₂N, Ni₃N a Ni₄N. Získané výsledky jsou využity pro předpověď nejstabilnějších struktur pro každé složení. Celková energie a elektronová struktura jsou počítány pseudopotenciálovou metodou pomocí programu Abinit a dále metodou linearizovaných přidružených vln s úplným zahrnutím krystalového potenciálu (FLAPW), implementovanou v programu Wien2k. Pro výměnnou a korelační energii je použita aproximace lokální hustoty (LDA) a zobecněná gradientová aproximace (GGA). Jako nejstabilnější struktura byla předpovězena pro složení NiN struktura kubická plošně centrovaná B3, pro Ni₂N struktura prostá tetragonální C4, pro Ni₃N struktura hexagonální v souladu s experimentálními daty a pro Ni₄N struktura prostá kubická.

ABSTRACT

The present thesis is devoted to ab initio study of electronic structure of nickel nitrides NiN, Ni₂N, Ni₃N and Ni₄N. The results are used to predict the most stable structures for each composition. The total energies and the electronic structures are calculated by means of the pseudopotential method implemented in the Abinit code and by full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method incorporated in the Wien2k code. For the exchange-correlation energy, both the local density approximation (LDA) and generalized approximation (GGA) are employed. We predicted the face centered cubic structure B3 as the most stable modification of NiN, the primitive tetragonal structure C4 as the most stable modification of Ni₂N, the hexagonal structure as the most stable modification of Ni₃N (in agreement with experimental data) and the primitive cubic structure as the most stable modification of Ni₄N.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektronová struktura, výpočty z prvních principů, nitridy niklu

KEYWORDS

electronic structure, ab initio calculations, nickel nitrides

ELSTNEROVÁ, P. Ab initio výpočty stability struktur sloučenin niklu a dusíku. Brno, 2008. 49 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Mojmír Šob, DrSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCh VUT.

Pavlaína Elstnerová

Poděkování:

Vznik této práce byl ovlivněn lidmi z mého okolí a zejména těm patří můj dík. Chtěla bych poděkovat:

- řediteli Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně (ÚChM FCh VUT) prof. RNDr. Josefu Jančářovi, CSc., řediteli Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity (ÚCh PřF MU) doc. RNDr. Ctiboru Mazalovi, CSc. a řediteli Ústavu fyziky materiálů Akademie věd ČR (ÚFM AV ČR) doc. RNDr. Petru Lukášovi, CSc. za umožnění provádět příslušné části této práce na jejich ústavech,
- vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Mojmíru Šobovi, DrSc., za to, že jsem měla možnost objevovat věci na poli fyziky a chemie pevných látek pomocí ab initio metod, za trpělivost a pomoc při řešení společného projektu,
- Mgr. Janě Pavlů, PhD., Ing. Monice Všianské, Ing. Petru Šestákovi, Ing. Martinu Zelenému, PhD. za trpělivost, kritiku, konzultace, mnohé vědecké diskuse a v neposlední řadě za to, že mi pomohli zorientovat se ve světě IT-Unixu,
- celé mé rodině za trpělivost a podporu...

Moje výzkumná práce byla částečně financována výzkumnými záměry PřF MU (MSM0021622410), ÚFM AV ČR (AV0Z20410507) a Grantovou agenturou České republiky (projekt č. 202/06/1509).

Obsah

1. Úvod	5
2. Cíle práce	7
I. Teoretická část	8
3. Krystalové mřížky a jejich transformace	9
3.1. Primitivní vektory a primitivní buňka	9
3.2. Wignerova-Seitzova buňka a Bravaisovy mřížky	10
3.3. Reciproká mřížka	11
3.4. Brillouinova zóna	12
4. Metody výpočtů elektronové struktury	13
4.1. Teorie funkcionálu hustoty	13
4.1.1. Základní teorémy	13
4.1.2. Metody výpočtů elektronové struktury dokonalých krystalů .	16
4.2. Výměnný a korelační funkcionál	16
4.2.1. Aproximace lokální hustoty (LDA)	16
4.2.2. Zobecněná gradientová aproximace (GGA)	17
4.3. Báze vlnových funkcí	17
4.3.1. Vlnová funkce v bázi rovinných vln	18
4.3.2. Metoda APW	19
4.3.3. Metoda FLAPW	20
4.4. Programový soubor Wien2k	20
4.4.1. Popis programu	21
4.5. Program Abinit	22
5. Co víme o nitridech niklu	24
II. Diskuse výpočtů	27
6. Výpočty elektronové struktury	28
6.1. Statické výpočty	28
6.2. Konvergenční testy	28

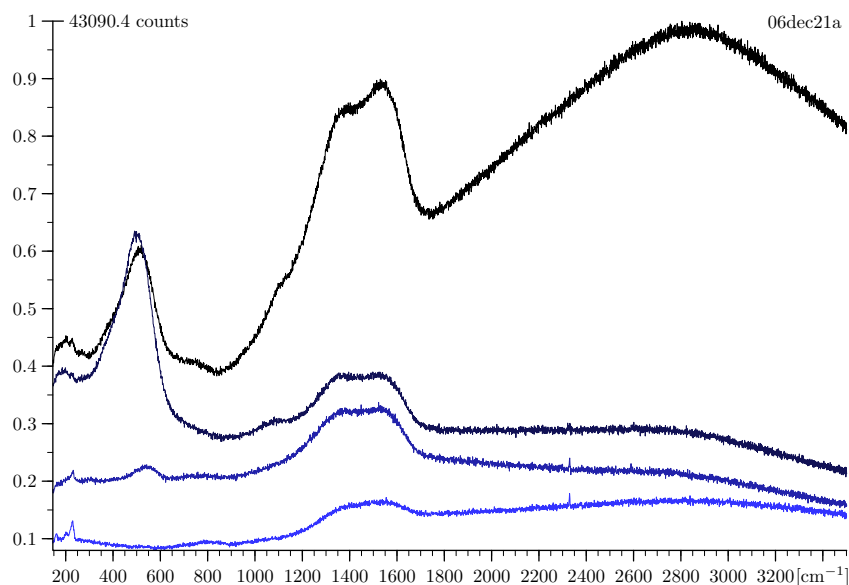
6.3.	Energie jako funkce objemu pro sloučeniny niklu a dusíku	30
6.3.1.	Nitridy niklu o složení NiN	30
6.3.2.	Nitridy niklu o složení Ni_2N	35
6.3.3.	Nitridy niklu o složení Ni_3N	38
6.3.4.	Nitridy niklu o složení Ni_4N	42
7.	Závěr a výhledy	46

1. Úvod

Nitridy niklu se v poslední době staly předmětem vědeckého zájmu, protože v přítomnosti iontů dusíku dochází k transformacím v tenkých vrstvách niklu, což výrazně ovlivňuje vlastnosti těchto vrstev.

Tyto niklové vrstvy se používají např. jako kontakty při výrobě čipů. Vyrábějí se odpařováním a následným napařováním samotného kovu na dodaný základ. Při depozici tenkých niklových vrstev je aparatura z technických důvodů proplachována inertní atmosférou dusíku.

Motivací pro vznik této práce byly konkrétní vzorky multivrstev složené z niklu a amorfního uhlíku, které pocházejí z aplikační sféry a byly pořízeny pracovní skupinou na Ústavu fyziky kondenzovaných látek (ÚFKL) PřF MU v Brně. Jedná se o čtyři vzorky (označené jako h1-h4) vždy s dvacetinásobným opakováním motivu nikl-uhlík, které byly nanášeny na amorfni SiO_2 . Poměr tloušťky vrstev Ni/C se u každého vzorku lišil; postupně v pořadí h1-h4: 16/4, 12/8, 8/12 a 4/16 (vše v nanometrech).



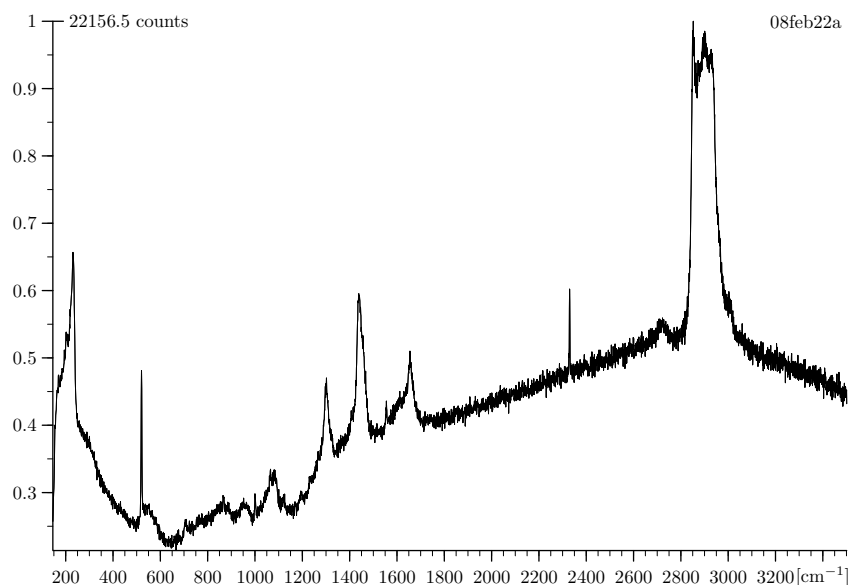
Obrázek 1.1: Ramanovská spektra vzorků h1-h4 (po řadě černá až modrá).

Prostřednictvím skupiny na ÚFKL PřF MU máme k dispozici ramanovská spektra a výsledky infračervené spektroskopie (transmise, reflexe a ATR) těchto vzorků.

Na obr. 1.1 jsou zobrazena ramanovská spektra pro všechny čtyři vzorky h1-h4. Lze říci, že píky při 1350 a 1580 cm^{-1} na obr. 1.1 pocházejí z vrstev amorfního uhlíku a vypovídají tak o jeho zanedbatelné krystalizaci. Píky nitridů niklu lze očekávat na nízkých vlnkách.

Jak vyplývá z rtg strukturní analýzy, nikl je díky procesu proplachování aparatury inertní atmosférou dusíku přítomen ve formě nitridů, což výrazným způsobem ovlivňuje požadovanou vodivost vrstev, a proto jsme se rozhodli studovat nitridy niklu o různém složení.

Pro účely této práce byl pořízen ve spolupráci s ÚFKL PřF MU objemový vzorek niklu, který byl vyroben již zmiňovanou technologií depozice niklových vrstev. Ramanovské spektrum tohoto vzorku je na obr. 1.2. Jedná se o vrstvu tloušťky cca 100 nm deponovanou na křemíku. Můžeme říci, že pík při 520 cm^{-1} na obr. 1.2 pochází z podkladového křemíku a že spektrum detailněji zobrazuje oblast kolem 200 cm^{-1} , která nebyla dostatečně rozlišena u tenkých vrstev z obr. 1.1. Vibrační analýza vzorků odhalila pravděpodobnou konfiguraci nitridu niklu o složení Ni_3N , který je experimentálně stanovený [1] a patří k bodové grupě D_6 .



Obrázek 1.2: Ramanovské psektrum objemového vzorku niklu (ÚFKL MU); excitace He-Ne laser 50mW, akumulace 100x10 s.

Samotný rozklad těchto nitridů niklu na nikl a atomární dusík začíná okolo 600 K. Prozatím však neexistují žádné spolehlivé informace o elektronové struktuře nitridů niklu mimo experimentálně získaných a podrobněji popsanych Ni_3N a Ni_4N .

2. Cíle práce

Cílem diplomové práce je provedení výpočtů elektronové struktury nitridů niklu o složení NiN , Ni_2N , Ni_3N a Ni_4N z prvních principů. Pro každé složení nitridů niklu se pokusíme najít nejstabilnější možnou strukturu. U sloučenin o složení Ni_3N a Ni_4N provedeme také srovnání výsledků s experimentálně získanými výsledky. Zhodnotíme, zda jsme schopni potvrdit experimentální data a odhad vibrační analýzy u objemového vzorku niklu.

K těmto výpočtům použijeme pseudopotenciálovou metodu zahrnutou v programu Abinit a dále metodu linearizovaných přidružených vln s úplným zahrnutím krystalového potenciálu (FLAPW) implementovanou v programu Wien2k. Druhá zmiňovaná metoda je v dnešní době považovaná za jednu z nejspolehlivějších prvoprací principálních výpočetních metod.

Část I.

Teoretická část

3. Krystalové mřížky a jejich transformace

3.1. Primitivní vektory a primitivní buňka

Ideální krystal je složen z atomů uspořádaných na mřížce definované třemi základními translačními vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ a $\mathbf{a}_3$. Uspořádání atomů vypadá zcela stejně, je-li pozorováno z libovolného bodu $\mathbf{r}$ nebo z bodu

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (3.1)$$

kde n_1 , n_2 , n_3 jsou libovolná celá čísla. Množina bodů $\mathbf{r}'$ definuje mřížku. Krystalová struktura vznikne pouze tehdy, když ke každému bodu mříže je stejným způsobem připojena skupina atomů nazývaná báze:

$$\text{mřížka} + \text{báze} = \text{krystalová struktura}. \quad (3.2)$$

Mřížka a její translační vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ a $\mathbf{a}_3$ se nazývají primitivní, jestliže každé dva body $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$, z nichž seskupení atomů vypadá stejně, vždy splňují (3.1) s vhodně vybranými celými čísly n_1 , n_2 , n_3 . Tato definice primitivních translačních vektorů zaručuje, že neexistuje buňka s menším objemem, která by mohla sloužit jako stavební jednotka dané struktury. Primitivní translační vektory často používáme k definici krystalových os. Operace mřížkové translace je definována jako rovnoběžné posunutí celého krystalu o krystalový translační vektor $\mathbf{R}$

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (3.3)$$

Každé dva mřížkové body jsou spojeny vektorem tohoto tvaru. Operace symetrie krystalu převádějí krystalovou strukturu samu v sebe. Mezi ně patří operace mřížkových translací a dále rotace a zrcadlení, které se nazývají bodové operace symetrie. Lze najít mřížky, které přecházejí samy v sebe rotací kolem dvou, tří, čtyř a šestičetných os, což odpovídá otočení o úhly $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ a $2\pi/6$ a jejich celočíselné násobky. Rotační osy se označují symboly 2, 3, 4 a 6. Jednotlivá vhodně navržená molekula může mít libovolný stupeň rotační symetrie, ale nekonečná periodická buňka nikoliv.

Mohou existovat i složené operace, vytvořené kombinací bodových operací. Jako příklad lze uvést, že operace inverze je složena z rotace o úhel π následované zrcadlením podle roviny kolmé k rotační ose. Bodová grupa mřížky je soubor operací symetrie, které, jsou-li použity v mřížkovém bodu, převádějí mřížku samu v sebe. S každým mřížkovým bodem je spojena atomová báze, identická svým složením,

uspořádáním i orientací. Báze může obsahovat třeba i jediný atom, jako je tomu u mnoha kovů. Existují i struktury, jejichž báze obsahuje více než 1000 atomů, např. proteiny.

Rovnoběžnostěn definovaný primitivními translačními vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ a $\mathbf{a}_3$ se nazývá primitivní buňka. Primitivní buňka je druh elementární buňky, která vyplní celý prostor vhodnými operacemi krystalových translací. Primitivní buňka je elementární buňka s nejmenším objemem, definovaným jako

$$V_c = |(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3|. \quad (3.4)$$

Báze spojená s mřížkovým bodem primitivní buňky se může nazývat primitivní báze. Žádná báze neobsahuje méně atomů než primitivní báze [2].

3.2. Wignerova-Seitzova buňka a Bravaisovy mřížky

Speciálním případem primitivní buňky je tzv. Wignerova-Seitzova buňka. Ta vznikne tak, že se v polovině spojnic daného mřížkového bodu se sousedními mřížkovými body vedou kolmé řezy. Vznikne útvar, v jehož středu je pouze jeden mřížkový bod. Ve třírozměrném prostoru existuje z hlediska bodové symetrie 14 různých typů mřížek nazývaných Bravaisovy. Tyto mřížky lze seskupit do sedmi krystalových soustav podle symetrie elementárních buněk. Rozdělení je založeno na existenci zvláštních vztahů mezi parametry Bravaisovy elementární buňky (translační vektory $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ a úhly α , β , γ , které tyto vektory svírají). Velikosti translačních vektorů se nazývají mřížkové parametry nebo mřížkové konstanty.

Ke kubické soustavě náleží tři základní mřížky: prostá kubická mřížka (sc), prostorově centrovaná kubická mřížka (bcc) a plošně centrovaná kubická mřížka (fcc). Primitivní buňky obsahují pouze jediný mřížkový bod, ale Bravaisovy kubické buňky mohou obsahovat dva mřížkové body (bcc) nebo čtyři mřížkové body (fcc).

U hexagonální soustavy má základní Bravaisova buňka tvar kolmého hranolu, jehož základnou je kosočtverec s úhlem 60° . Mřížka je primitivní. Daleko významnější než prostá hexagonální buňka je hexagonální buňka s nejtěsnějším uspořádáním (hcp), jejíž báze obsahuje dva atomy. Tato buňka totiž vykazuje stejný koeficient zaplnění jako fcc mřížka, tedy 0.74, což je největší možné zaplnění, jakého lze dosáhnout. Tyto dvě mřížky se liší pouze uspořádáním rovin s hexagonální symetrií, což jsou u hcp buňky bazální roviny a u fcc buňky roviny (111). Říkáme, že uspořádání vrstev ve struktuře fcc je ABCABC, zatímco ve struktuře hcp je ABABAB. Poměr mřížkových parametrů c/a při hexagonálním nejtěsnějším uspořádání je $(8/3)^{1/2} = 1.633$.

3.3. Reciproká mřížka

Pro usnadnění výpočtů elektronové struktury krystalů je vhodné použít tzv. reciprokou mřížku, která byla zavedena pro zjednodušení interpretace některých difrakčních experimentů. Uvažujme sadu bodů $\mathbf{R}$ představujících Bravaisovu mřížku a rovinou vlnu $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Pro obecné $\mathbf{k}$ tato rovinná vlna jistě nebude mít periodicitu Bravaisovy mřížky, ale pro jistý speciální výběr vlnových vektorů ano. Sada všech vlnových vektorů $\mathbf{K}$, jenž poskytují rovinné vlny s periodicitou dané Bravaisovy mřížky, je reciproká mřížka [3]. Analyticky $\mathbf{K}$ patří k reciproké mřížce Bravaisovy mřížky bodů $\mathbf{R}$ za předpokladu, že vztah

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.5)$$

platí pro libovolná $\mathbf{r}$ a pro všechna $\mathbf{R}$ v Bravaisově mřížce. Vykrácením $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$, můžeme charakterizovat reciprokou mřížku jako sadu vlnových vektorů $\mathbf{K}$ splňujících

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (3.6)$$

pro všechna $\mathbf{R}$ v Bravaisově mřížce. Je třeba poznamenat, že reciproká mřížka je vždy definována ve vztahu ke konkrétní Bravaisově mřížce. Bravaisovu mřížku určující danou reciprokou mřížku často označujeme jako přímou mřížku, pokud ji popisujeme ve vztahu k její reciproké. Poznamenejme také, že ačkoliv bychom mohli definovat sadu vektorů $\mathbf{K}$ splňujících (3.6) pro libovolnou sadu vektorů $\mathbf{R}$, tato sada $\mathbf{K}$ by se nazývala reciprokou mřížkou pouze pokud by sada vektorů $\mathbf{R}$ byla Bravaisovou mřížkou. Pomocí primitivních vektorů přímé mřížky můžeme určit primitivní vektory reciproké mřížky

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (3.7)$$

Pro ověření, že rovnice (3.7) dávají sadu primitivních vektorů pro reciprokou mřížku, je třeba nejprve poznamenat, že $\mathbf{b}_i$ musí splňovat

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.8)$$

kde δ_{ij} je Kroneckerovo delta:

$$\delta_{ij} = 0, \quad i \neq j, \quad \delta_{ij} = 1, \quad i = j. \quad (3.9)$$

Nyní jakýkoliv vektor $\mathbf{k}$ může být napsán jako lineární kombinace $\mathbf{b}_i$

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad (3.10)$$

Dosazením rovnice (3.3) a (3.10) do (3.8) dostaneme

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3). \quad (3.11)$$

Aby $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ bylo shodné pro všechna $\mathbf{R}$, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ musí být 2π krát celé číslo pro libovolně zvolená čísla n_i . To vyžaduje, aby koeficienty k_i byly také celočíselné. Potom je tedy reciproká mřížka Bravaisovou mřížkou. Pokud vytvoříme reciprokou mřížku reciproké mřížky, dostaneme zpět její přímou mřížku. Jestliže V_c je objem primitivní buňky v reálném prostoru, potom primitivní buňka v reciprokém prostoru má objem $(2\pi)^3/V_c$.

3.4. Brillouinova zóna

Wigner-Seitzova primitivní buňka reciproké mřížky je známá pod názvem první Brillouinova zóna. Ačkoliv termíny „Wigner-Seitzova buňka“ a „první Brillouinova zóna“ se vztahují ke shodné geometrické konstrukci, v praxi se druhý termín spojuje výhradně s buňkou v $\mathbf{k}$ -prostoru. Je-li tedy zmiňována první Brillouinova zóna konkrétní Bravaisovy buňky v $\mathbf{r}$ -prostoru (spojená s konkrétní krystalovou strukturou), myslí se tím Wigner-Seitzova buňka přidružené reciproké mřížky. Protože reciproká mřížka k bcc mřížce je fcc mřížka, je první Brillouinova zóna bcc mřížky právě Wigner-Seitzova buňka fcc mřížky. Naopak první Brillouinova zóna fcc mřížky je zase Wigner-Seitzova buňka bcc mřížky.

4. Metody výpočtů elektronové struktury

4.1. Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty představuje v dnešní době základ většiny výpočtů elektronové struktury realizovaných v oblasti fyziky pevných látek a kvantové chemii. Přednost tohoto přístupu spočívá v tom, že umožňuje nahradit komplikovanou N -elektronovou vlnovou funkci $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ a s ní spojené řešení Schrödingerovy rovnice mnohem jednodušší jedoelektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$ s příslušným výpočetním aparátem.

Historie jednočásticových modelů sahá až do 20. let minulého století a až do roku 1964 měly podobné metody pouze status modelů. Významně se na nich podíleli především Thomas a Fermi, jejichž snaha vyvrcholila ve vybudování Thomas-Fermiho modelu. Situace se však změnila, když právě roku 1964 Hohenberg a Kohn publikovali práci [4], ve které stanovují fundamentální teorémy vedoucí k tomu, že základní stavy Thomas-Fermiho modelu je možné považovat za aproximaci v rámci úplné a exaktní teorie, teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory, DFT).

4.1.1. Základní teorémy

Základní teorémy DFT lze formulovat následovně:

Teorém 1 - existenční teorém:

Nechť $\rho(\mathbf{r})$ je jednočásticová hustota nede degenerovaného základního stavu systému elektronů ve vnějším poli $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ a nechť 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 $V_{\text{exc}}(\mathbf{r}) = V'_{\text{exc}} + C$, kde C je konstanta.

Tento teorém má velký význam. Potvrzuje elektronovou hustotu $\rho(\mathbf{r})$ jako centrální veličinu, jejímž zadáním je kompletně určen elektronový hamiltonián systému, protože $\rho(\mathbf{r})$ přímo určuje $V_{\text{exc}}(\mathbf{r})$ a tedy i hamiltonián celého systému.

Teorém 1 lze považovat za existenční teorém, protože fakticky říká, že energie základního stavu je funkcionálem elektronové hustoty.

Teorém 2 - variační teorém:

Celková energie systému $\mathcal{E}[\rho]$ tvořeného N elektrony nabývá minimální hodnoty pro takovou nezápornou hustotu $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ zachovávající počet částic $N[\rho] \equiv \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$, která odpovídá základnímu stavu tohoto systému.

Druhý teorém je analogií variačního principu v případě vlnových funkcí. Jeho přímým důsledkem je, že minimum energetického funkcionálu odpovídá energii

základního stavu s danou elektronovou hustotou.

Tím, že elektronová hustota $\varrho(\mathbf{r})$ určuje N a $V_{\text{exc}}(\mathbf{r})$, určuje potom i všechny vlastnosti systému v základním stavu. Celkovou energii systému lze vyjádřit jako funkcionál elektronové hustoty

$$\mathcal{E}[\varrho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[\varrho], \quad (4.1)$$

kde

$$F[\varrho] = T[\varrho] + V_{ee}[\varrho] \quad (4.2)$$

je součet kinetické energie $T[\varrho]$ a interakce elektron-elektron V_{ee} . Pro V_{ee} můžeme psát

$$V_{ee}[\varrho] = \int \int \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + W_{ee}[\varrho], \quad (4.3)$$

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

Funkcionály $T[\varrho]$ a $W_{ee}[\varrho]$ jsou definovány pouze implicitně, v závislosti na existenčním teorému. W_{ee} je hlavní část výměnné a korelační energie, která je diskutována dále.

Přesný tvar kinetické energie základního stavu je dán

$$T = \sum_i \bar{n}_i \langle \bar{\Psi}_i | -\nabla^2 | \bar{\Psi}_i \rangle, \quad (4.4)$$

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

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_i \bar{n}_i |\bar{\Psi}_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.5)$$

Kohn a Sham [5] předpokládají, že existuje neinteragující referenční systém s hamiltoniánem

$$H_s = \sum_{i=1}^N [-\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i)], \quad (4.6)$$

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

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N], \quad (4.7)$$

kde Ψ_i representují N nejnižších vlastních stavů jednoelektronového hamiltoniánu H_s

$$H_s \Psi_i = [-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i. \quad (4.8)$$

Odpovídající jednočásticová hustota je poté

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.9)$$

a kinetická energie $T_s[\varrho]$ je

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\nabla^2 | \Psi_i \rangle. \quad (4.10)$$

Kohn a Sham definovali

$$F[\varrho] = T_s + \int \int \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\varrho], \quad (4.11)$$

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

$$E_{xc}[\varrho] = T[\varrho] - T_s[\varrho] + W_{ee}[\varrho]. \quad (4.12)$$

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 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$,

$$H_s \Psi_i(\mathbf{r}) \equiv [-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

a

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{2\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\mathbf{r})}, \quad (4.14)$$

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.15)$$

Rovnice je třeba řešit iterativním postupem známým jako metoda selfkonzistentního pole (Self-Consistent Field, SCF), protože efektivní potenciál je funkcionálem elektronové hustoty. Po skončení iterací, je možné využít vlastní hodnoty rovnice (4.13) ε_n při výpočtu celkové energie elektronového systému

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \int \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\varrho], \quad (4.16)$$

kde

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho(\mathbf{r})} \quad (4.17)$$

je výměnný a korelační potenciál, který může být nelokalizovaný.

4.1.2. Metody výpočtů elektronové struktury dokonalých krystalů

Řešení jednoelektronového problému (rovnice (4.13-4.15)) se výrazně zjednoduší, pokud budeme předpokládat, že uspořádání atomů je periodické. Efektivní potenciál se tedy řídí podmínkou periodicity

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

kde $\mathbf{R}$ je libovolný translační vektor krystalové mřížky. Příímým důsledkem této podmínky je proslulý Blochův teorém [7], který říká, že každé řešení rovnice (4.13) odpovídá určitému vektoru $\mathbf{k}$ tak, že platí

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.19)$$

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

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.20)$$

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

Řešení Kohn-Shamovy rovnice (4.13) můžeme rozvinout do tvaru

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}} \chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.21)$$

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

$$\sum_j [\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] c_{j,n\mathbf{k}} = 0, \quad (4.22)$$

kde

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4.23)$$

$$\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (4.24)$$

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

$$\det[\langle \chi_{i\mathbf{k}} | H | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle] = 0 \quad (4.25)$$

4.2. Výměnný a korelační funkcionál

4.2.1. Aproximace lokální hustoty (LDA)

Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA) byla navržena Kohnem a Shamem [5]. Představuje nejjednodušší aproximaci výměnného a korelačního funkcionálu $E_{\text{xc}}[\varrho]$ ve tvaru

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\varrho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (4.26)$$

kde $\varepsilon_{xc}[\varrho(\mathbf{r})]$ je výměnná a korelační energie homogenního elektronového plynu s hustotou ϱ . 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 ϱ .

Jakkoliv hrubé se zdá toto přiblížení, výsledky výpočtů 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.

4.2.2. 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

$$E_{xc}^{GGA}[\varrho] = \int \varepsilon_{xc}(\varrho(\mathbf{r}), |\nabla\varrho(\mathbf{r})|) \varrho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (4.27)$$

Tvar funkce ε_{xc} je předmětem mnohých 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 používají např. modely PW91 nebo PBE. Model PBE byl publikován v roce 1996 [6]. Jeho úlohou bylo odstranění některých nepřesností modelu PW91 a především jeho zjednodušení.

4.3. Báze vlnových funkcí

Různé metody, které se používají pro výpočty elektronové struktury, mohou být rozlišovány podle výběru bázevých funkcí χ_i . Čím lépe je zvolíme (v závislosti na charakteru problému), tím méně těchto funkcí je potřeba k popsání jednoelektronové vlnové funkce $\Psi_{n\mathbf{k}}$.

Rozeznáváme tři druhy bází: lokalizované, nelokalizované a smíšené. V oblasti kvantové chemie se nejčastěji využívají báze lokalizované jako např. lineární kombinace atomových orbitalů (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), gaussovske orbitaly (Gaussian-Type Orbital, GTO), nebo tzv. LMTO orbitaly (Linearized Muffin-Tin Orbitals).

V případě výpočtů elektronové struktury pevných látek se v současné době hodně používá báze rovinných vln (Plane Waves, PW) především kvůli jejím výhodným vlastnostem a poměrně lehké implementaci ve strojovém kódu. Jedná se o bázi nelokalizovanou. K dostatečně přesnému popisu vlnové funkce je však nutné použít poměrně mnoho členů této báze.

Velmi často se používají báze smíšené, jako např. přidružené rovinné vlny (Augmented Plane Waves, APW), linearizované přidružené rovinné vlny (Linearized Augmented Plane Waves, LAPW) nebo rovinné vlny s přidruženým projektorem (Projector Augmented Plane Waves, PAW).

4.3.1. Vlnová funkce v bázi rovinných vln

Vyjádření vlnové funkce v bázi rovinných vln navazuje na řadu aproximací uvedených v předchozích kapitolách. Pevné látky, které modelujeme ideálním krystalem charakterizovaným translační symetrií, přičemž přijímáme zjednodušení jednoelektronového přiblížení. Podle Blochova teorému (4.19) můžeme vlnové funkce popisující stavy elektronů v periodickém poli krystalu vyjádřit ve tvaru

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \equiv |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{r} | u_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (4.28)$$

kde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je periodická funkce na základní mřížce. Tuto periodickou funkci lze pak rozvinout do Fourierovy řady podle vektorů reciproké mřížky $\mathbf{K}$ [2]

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | u_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{n,\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.29)$$

kde $\mathbf{K}$ je libovolný vektor v reciproké mřížce, $N\Omega$ je objem krystalu, přičemž krystal aproximujeme jako souhrn elementárních (nebo primitivních) buněk s objemem Ω (v praxi se realizují výpočty jen v rámci jedné elementární nebo primitivní buňky, a proto $N = 1$). Dosazením (4.29) do (4.28) dostáváme pro jednoelektronovou vlnovou funkci

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.30)$$

kde koeficienty rozvoje $C_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ se získávají Fourierovou transformací

$$C_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{K} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \int \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (4.31)$$

Tento vztah vyjadřuje skutečnost, že amplituda vlnové funkce v bodě $\mathbf{r}$, která je charakterizovaná vlnovým vektorem $\mathbf{k}$, se dá vyjádřit jako součet rovinných vln. Faktor $(N\Omega)^{-\frac{1}{2}}$ zabezpečuje, aby vlnová funkce na tomto objemu byla normalizovaná na jedničku ($\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = 1$).

V principu bychom na přesné rozvinutí vlnové funkce potřebovali nekonečný počet rovinných vln, což v praxi není možné. Proto jsme nuceni při reálných výpočtech přejít od nekonečné báze k bázi konečné. Ukázalo se, že koeficienty $C_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ pro rovinné vlny s malou kinetickou energií $|\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2$ jsou obvykle důležitější než ty s velkou kinetickou energií, a proto báze rovinných vln může být omezená jen na ty rovinné vlny, jejichž kinetická energie je menší než námi stanovená hranice (cutoff). Tyto vlny pak splňují nerovnost

$$|\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 \leq E_{\text{cutoff}}. \quad (4.32)$$

Dá se dokázat, že celkový počet rovinných vln, které vyhovují této podmínce je úměrný výrazu

$$N_{\text{PW}} \approx \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cutoff}}^{3/2}. \quad (4.33)$$

Úspěšnost báze rovinných vln tkví především v následujících příčinách:

- Elektronová struktura pevných látek poměrně dobře odpovídá modelu téměř volných elektronů, jejichž vlnové funkce jsou právě rovinné vlny.
- Zlepšení kvality konvergence lze provést velmi lehce, a to zvýšením mezního poloměru (cutoff).
- Přechod z reálného do reciprokého prostoru se realizuje pomocí Fourierovy transformace a některé operátory se tak dají reprezentovat mnohem efektivněji.
- Báze rovinných vln je nelokální, tj. není závislá na poloze atomů. Toto umožňuje poměrně lehký výpočet sil působících na jednotlivé atomy.

Rovinné vlny i přes všechny své výhody nejsou vždy vhodnou a praktickou bází pro reálné výpočty elektronové struktury. V praxi se ukázalo, že jsou nepoužitelné při reálných atomových potenciálech, protože tento potenciál směrem blíže k jádru rychle roste a způsobuje silné oscilace elektronové vlnové funkce. Na reprezentaci takové vlnové funkce je potřebný vysoký počet rovinných vln a značné množství výpočetního času. Tento problém se dá překonat použitím smíšených bází (viz dále).

4.3.2. Metoda APW

Metoda přidružených rovinných vln (Augmented Plane Waves, APW), popsaná Slaterem [8] v roce 1937, je založena na myšlence, že v pevné látce jsou v blízkosti atomových jader potenciál a vlnová funkce spíše podobné volnému atomu.

Naproti tomu v prostoru mezi atomy jsou elektrony téměř volné a vlnové funkce mají tvar rovinných vln. Proto je třeba prostor v krystalu rozdělit na dvě oblasti: nepřekrývající se sféry o poloměru R_i okolo každého atomu (tzv. muffin-tin, zkráceně MT-sféry) a dále na intersticiální prostor mezi těmito sférami.

Bázové funkce se definují následovně. Uvnitř i -té sféry s poloměrem R_i je vlnová funkce vyjádřena jako lineární kombinace radiálního řešení Schrödingerovy rovnice násobené kulovými funkcemi. Jedná se o řešení pro vlastní hodnotu energie vybranou většinou ve středu příslušného pásu symetrie. Vně sfér je vlnová funkce rozvinuta do řady podle rovinných vln. Řešení Kohn-Shamových rovnic pak hledáme ve tvaru

$$\Psi_{n,\mathbf{k}} = \sum_n c_n \phi_n^{\text{KS}}, \quad (4.34)$$

ve kterém jsou hodnoty koeficientů c_n určovány pomocí variačního principu.

4.3.3. Metoda FLAPW

Metoda linearizovaných přidružených rovinných vln (Linearized Augmented Plane Waves, LAPW) je v kombinaci s úplným zahrnutím krystalového potenciálu (Full Potential, FP, dohromady zkráceně FLAPW) jednou z nejpřesnějších metod pro výpočet elektronové struktury pevných látek. Jedná se o rozšíření metody APW.

Její přesnost je na druhé straně ale také vykoupěna velkými nároky na strojový výpočetní čas [9]. Objem krystalu je zde opět rozdělen na množinu MT-sfér okolo jader a dále na intersticiální prostor mezi těmito sférami. Bázové funkce se definují podobně jako u metody APW.

Uvnitř i -té sféry s poloměrem R_i je vlnová funkce vyjádřena pomocí radiálního řešení Schrödingerovy rovnice a jeho derivace podle energie.

Pro zvýšení flexibility báze a jednotný popis valenčních a semicorových stavů nacházejících se ve stejném energetickém „okně“ (požadavek ortogonality), je možné přidat další bázové funkce. Tyto funkce se nazývají lokální orbitály (LO) a skládají se z lineární kombinace dvou sférických funkcí pro dvě energie různých pásů (např. energie 3s a 4s stavů).

4.4. Programový soubor Wien2k

Verze programu Wien pocházející z roku 2001 je rozšířením předchozích verzí Wien93, Wien95 a Wien97, napsaných na Technické univerzitě ve Vídni ve skupině prof. K. Schwarze na konci minulého století [10]. Jedná se o implementaci metody FLAPW (viz podkapitola 4.3.3) napsanou v programovacím jazyce FORTRAN90. Současná verze existuje na různých platformách systému UNIX/Linux. Součástí programu je i grafické webové rozhraní *w2web*, určené k rychlému spouštění jednoduchých výpočtů. Program nabízí poměrně širokou paletu možností zahrnující výpočty [11]-[14]:

- celkové energie,
- magnetického momentu,
- sil působících na atomy spočtených pomocí Hellmannova-Feynmanova teorému a na jejich základě i geometrickou optimalizaci atomových poloh,
- hustoty stavů (DOS),
- pásové struktury,
- RTG absorpčních a emisních spekter,
- RTG strukturních faktorů z Fourierovy transformace nábojové hustoty,
- optických vlastností vycházejících z dielektrického tensoru.

Všechny výpočty jsou prováděny při teplotě absolutní nuly. Program při výpočtech zachází jinak s elektrony v blízkosti jádra, jejichž vlnové funkce jsou počítány plně relativisticky [15], a jinak s valenčními elektrony, které jsou zahrnuty ve skalárně-relativistickém přiblížení [16]. Umožňuje výpočty elektronové struktury feromagnetických i antiferomagnetických látek. Z relativistických efektů lze zahrnout i vliv spin-orbitální vazby [9]. Program obsahuje také možnost počítat v různých aproximacích výměnného a korelačního členu, LSDA [17] nebo GGA [6, 18].

Mezi nejdůležitější parametry výpočtu patří poloměr jednotlivých MT-sfér R_{MT} a dále tzv. „cut off“, které určují velikost báze pro popis vlnových funkcí. Jedná se o součin $R_{MT}K_{MAX}$, kde R_{MT} je poloměr MT-sféry a K_{MAX} je „cut off“ parametr pro rovinné vlny, dále l_{MAX} je maximální hodnota vedlejšího kvantového čísla v rozvoji vlnových funkcí do báze funkcí a G_{MAX} je délka maximálního vektoru ve Fourierově rozvoji nábojové hustoty.

4.4.1. Popis programu

Programový balík Wien2k se skládá z několika nezávislých programů, které jsou vzájemně propojeny pomocí skriptů C-SHELL popsaných níže.

Inicializace výpočtu se skládá ze spouštění série pomocných programů, které generují vstupní soubory pro hlavní program:

- NN – zjišťuje vzdálenosti nejbližších sousedů a kontroluje, zda se atomové poloměry nepřekrývají. Pomáhá také určit parametr R_{MT} ,
- SGROUP a SYMMETRY – určují grupy prostorové a bodové symetrie studované struktury. Definují také rotační matice, sférické harmoniky apod.,
- LSTART – generuje elektronové hustoty pro jednotlivé volné atomy a určuje, kolik je v bázi orbitalů valenčních, vnitřních a lokálních,

- KGEN – generuje body reciprokého prostoru v ireducibilní Brillouinově zóně na základě symetrie,
- DSTART – generuje počáteční hodnotu elektronové hustoty krystalu pro self-konzistentní cyklus z výsledků získaných procedurou LSTART.

Po inicializaci a spuštění selfkonzistentního cyklu se opakují následující kroky:

- LAPW0 – generuje potenciál z elektronové hustoty,
- LAPW1 – počítá valenční pásy (vlastní hodnoty a vlastní vektory),
- LAPW2 – počítá valenční elektronové hustoty z vlastních vektorů,
- LCORE – generuje stavy a elektronové hustoty v blízkosti jádra,
- MIXER – slučuje hodnoty elektronových hustot z předchozího a nového iteračního kroku.

Během selfkonzistentního cyklu jsou potřebná data (celková energie, Fermiho energie, magnetický moment, náboj v jednotlivých sférách atd.) z každého iteračního kroku uložena do souboru výsledků. Výpočet skončí, jestliže je splněno konvergenční kritérium pro tři po sobě jdoucí iterace (nejlépe pro náboj/atom nebo celkovou energii).

4.5. Program Abinit

Program Abinit slouží rovněž k výpočtům elektronové struktury různých krystalických materiálů. Umožňuje určení celkové energie, hustoty náboje a elektronové struktury systémů složených z elektronů a jader (molekul periodických pevných látek) pomocí DFT, a to užitím pseudopotenciálů a báze rovinných vln. Možná je i optimalizace geometrie pomocí zpočtených sil a napětí působících na atomy. Lze získat i Bornovy efektivní náboje a dielektrické konstanty.

Základní myšlenka pseudopotenciálové metody pro výpočet mnoha fyzikálních i chemických vlastností je zanedbání elektronů, které jsou v těsné blízkosti jader. Tyto elektrony spolu s jádry jsou zaměněny za tzv. pseudopotenciál.

To má dva důležité následky pro tvar pseudopotenciálu a přidružených vlnových funkcí. Skutečný potenciál je blízko jader, ale pseudopotenciál je poněkud dále od jader, a proto má mnohem hladší tvar. Vlastní funkce odpovídající skutečnému potenciálu musí oscilovat, aby se udržela ortogonalita s vhodnými funkcemi elektronů iontového zbytku. Pseudovlnová funkce je mnohem hladší, což umožňuje rozvoj pomocí rovinných vln. To poskytuje významné koncepční i výpočetní zjednodušení a také podstatné zjednodušení při psaní výpočetních programů.

Pseudopotenciály byly původně vytvořeny semiempiricky, aby reprodukovaly hlavní rysy energie pásové struktury, jako například šířku zakázaného pásma. Ale

v poslední době byly vyvinuty spolehlivé pseudopotenciály, které jsou založeny na metodě výpočtů z prvních principů. Pseudopotenciály se staly úspěšné zvláště při studiu elektronových a strukturních vlastností polovodičů [19].

Nejjednodušší druh výpočtů počítá elektronovou strukturu s pevně zadanými polohami atomů v periodicky se opakující buňce. Elektronovou strukturu myslíme soubor vlastních hodnot a vlastních funkcí, které odpovídají nejnižší možné celkové energii pro daný základní stav. Program potřebuje zadání popisu základní buňky a atomových poloh a vytváří potenciál krystalu ze vstupních atomových pseudopotenciálů. Také využívá vstupní vlnové funkce k vytvoření počáteční hustoty náboje. Selfkonzistentní algoritmus je použit k iterativnímu přizpůsobení koeficientů rovinných vln, dokud není dosažena dostatečná konvergence celkové energie.

Program umožňuje měnit polohy atomů v buňce tak, aby síly působící na atomy měly nulovou hodnotu. Tímto způsobem lze nalézt rovnovážné konfigurace studovaného systému [19].

5. Co víme o nitridech niklu

Nitridy niklu jsou binární sloučeniny dusíku a niklu. Dusík reaguje s většinou látek až při vysoké teplotě.

První zaznamenaná syntéza sloučeniny o složení Ni_3N byla provedena za použití práškového niklu a tekutého amoniaku při teplotě 450°C .

Další výchozí látkou může být $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ (obsahující ionty Ni^{2+} a NH_2^-), který se rozloží přechodně zřejmě na amorfni Ni_3N_2 a následně pak při 200°C na konečný produkt Ni_3N .

Dále lze nitridy dusíku připravit redukčním působením amoniaku na oxid nikelnatý za zvýšené teploty.

Přímá syntéza nitridů niklu z niklu a molekulárního dusíku prozatím nebyla zaznamenána a hodnota rovnovážného tlaku se odhaduje jako velmi vysoká [1].

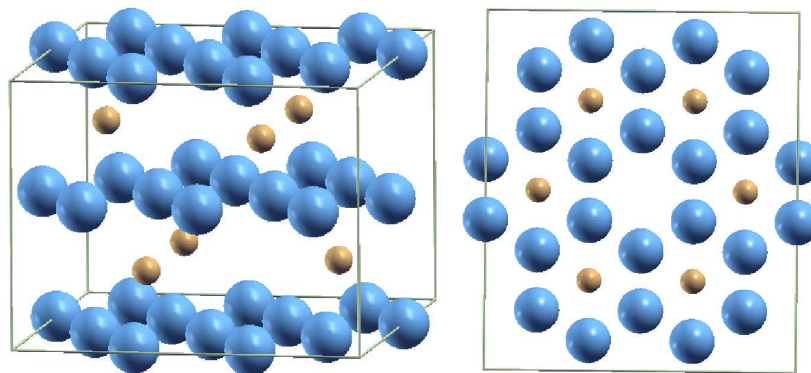
Ni_3N je jako většina ostatních binárních nitridů 3d kovů kovová intersticiální sloučenina. Při formování této struktury se objem zvětší o 21% oproti čistému niklu v plošně centrované kubické (fcc) struktuře. Ni_3N se ve skutečnosti vyskytuje ve dvou odlišných hexagonálních strukturách.

První z těchto modifikací je označována jako $\alpha\text{-Ni}_3\text{N}$. Jedná se o hexagonální strukturu, avšak atomy dusíku jsou v tomto systému nepravidelně uspořádány. Struktura je považována za nízkoteplotní fázi. V závislosti na atomové koncentraci Ni/N je stabilní do 400-500 K a byla prokázána již při pokojové teplotě [20]. Podrobnější popis této struktury je uveden v tab. 5.1.

Druhá modifikace je označována jako $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$. Jde opět o hexagonální strukturu odlišnou od $\alpha\text{-Ni}_3\text{N}$ svým pravidelným uspořádáním atomů dusíku v buňce. $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$ představuje superpozici dvou hexagonálních mřížek. První mřížka obsahuje atomy niklu v hexagonální nejtěsněji uspořádané (hcp) struktuře s mřížkovými parametry $a=2.66\text{ Å}$ a $c=4.30\text{ Å}$ a druhá mřížka obsahuje atomy dusíku v hexagonální struktuře s mřížkovými parametry $a=4.66\text{ Å}$ a $c=4.30\text{ Å}$ [20] s atomy dusíku v polohách $(1/3, 2/3, 1/4)$, $(2/3, 1/3, 3/4)$ a s atomy niklu v polohách $(0.333, 0, 0)$, $(0, 0.333, 0)$, $(-0.333, -0.333, 0)$, $(-0.333, 0, 1/2)$, $(0, -0.333, 1/2)$ a $(0.333, 0.333, 1/2)$. Číslo 0.333 je hodnota vnitřního strukturního parametru.

Na obr. 5.1 je detailnější zobrazení krystalové struktury $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$. Struktura byla získána při vyšší teplotě. Objevuje se při 400 K a je stabilní v teplotním rozmezí 600-650 K [20]. Atomy dusíku jsou uspořádány do oktaedrických poloh podobným způsobem jako v případě sloučeniny $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ [1]. Podrobnější popis struktury $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$ je také uveden v tab. 5.1.

Obě fáze Ni_3N byly získány při exponování polykrystalického tenkého filmu tvořeného atomy niklu v fcc struktuře dusíkovými kationty N^+ [20].

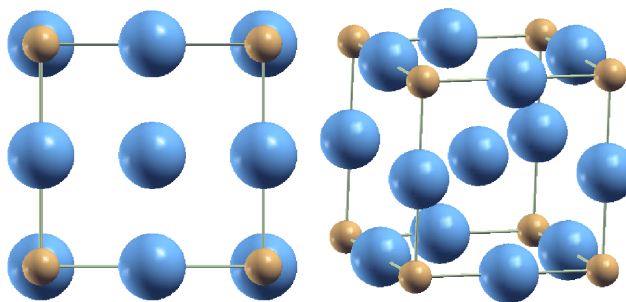


Obrázek 5.1: Krystalová struktura nitridu niklu označovaného jako β -Ni₃N [20]. Velké modré kuličky označují atomy niklu a malé hnědé kuličky atomy dusíku.

Ukazuje se, že v důsledku absorpce dusíku se většina původního feromagnetického niklu přetransformuje do nemagnetického nitridu niklu Ni₃N [21].

Dalším experimentálně získaným nitridem niklu je sloučenina o složení Ni₄N. Jedná se o prostou kubickou (sc) strukturu s atomy dusíku v polohách (0, 0, 0) a s atomy niklu v polohách (1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0) a (0, 0, 1/2) (obr. 5.2). Podle literárních zdrojů sloučenina Ni₄N byla popsána jako kubická struktura s mřížkovým parametrem $a=3.72$ Å, dále jako tetragonální struktura s mřížkovými parametry $a=3.72$ Å a $c=7.28$ Å a jako prostá kubická struktura s $a=3.64$ - 3.74 Å [20].

Sloučenina Ni₄N byla připravena disproportionací připraveného β -Ni₃N již zmiňovaným způsobem na Ni₄N a Ni₈N. K tomuto ději došlo nad 650 K [20]. Na obr. 5.2 je struktura Ni₄N vyobrazena jako sc struktura a v tab. 5.1 je také podrobný krystalografický popis této sloučeniny.



Obrázek 5.2: Krystalová struktura nitridu niklu Ni₄N [20]. Velké modré kuličky označují atomy niklu a malé hnědé kuličky atomy dusíku.

Posledními zaznamenanými sloučeninami, které byly získány se stechiometrickými

poměry, jsou nitridy niklu o složení Ni_2N a Ni_8N . Ni_2N je tetragonální modifikace [22] a Ni_8N má blíže neurčenou plošně centrovanou kubickou (fcc) strukturu s mřížkovým parametrem $a=7.25 \text{ \AA}$ a se vzorcem Ni_{32}N_8 [20].

	$\beta\text{-Ni}_3\text{N}$	Ni_4N				Ni_8N
	hcp	sc	kubická	tetragonální	fcc	
číslo prostorové grupy	182	221	-	-	-	
Pearsonův symbol	hP8	cP5	-	-	-	
prostorová grupa	P6_322	$\text{Pm}3\text{m}$	-	-	-	
označení dle Strukturbericht	-	-	-	-	-	
strukturní typ	Fe_3N	CaO_3Ti	-	-	-	
$a \text{ [\AA]} [1]$	4.6224	-	-	-	-	-
$c \text{ [\AA]} [1]$	4.3059	-	-	-	-	-
$a \text{ [\AA]} [20]$	4.66	3.77	3.64-3.74	3.72	3.72	7.25
$c \text{ [\AA]} [20]$	4.3	-	-	-	7.28	-
$a \text{ [\AA]} [21]$	4.621	-	-	-	-	-
$c \text{ [\AA]} [21]$	4.304	-	-	-	-	-
$a \text{ [\AA]} [22]$	4.622	-	-	-	-	-
$c \text{ [\AA]} [22]$	4.306	-	-	-	-	-

Tabulka 5.1: Krystalografický popis experimentálně získaných nitridů dusíku $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$, Ni_4N a Ni_8N .

Část II.

Diskuse výpočtů

6. Výpočty elektronové struktury

Tato kapitola obsahuje výsledky prvoprincipiálních výpočtů elektronové struktury sloučenin niklu a dusíku. Postupně jsou probrány vybrané struktury jednotlivých sloučenin se složením NiN, Ni₂N, Ni₃N a Ni₄N.

Výpočty jsme provedli pomocí pseudopotenciálového programu Abinit a pro výměnnou a korelační energii jsme zvolili jak aproximaci lokální hustoty (LDA), tak zobecněnou gradientovou aproximaci (GGA). Pro srovnání jsme některé výpočty reprodukovali i metodou FLAPW implementovanou v programovém balíku Wien2k, opět pro obě zmiňované aproximace. Srovnání s experimentálními daty bylo možné provést pouze u sloučenin o složení Ni₃N a Ni₄N. Pro sloučeninu Ni₂N, která je experimentálně také dokázaná, však bližší informace nemáme k dispozici. Pro ostatní studovaná složení srovnání s experimentem není možné.

6.1. Statické výpočty

Výpočty jsme prováděli pomocí tzv. statické metody. Jedná se o přístup, kdy celková energie je počítána pro různé fixní hodnoty mřížkových parametrů a , b a c a pro fixní hodnoty poloh atomů v buňce.

Hodnotu minimálního rovnovážného objemu jsme poté získali ze závislosti celkové energie na objemu vztaženém na atom. Touto závislostí jsme proložili polynomickou funkcí a rovnovážný objem dopočítali.

U statických výpočtů je třeba pamatovat i na relaxace vnitřních strukturních parametrů, které popisují polohy atomů v buňce. U zde studovaných kubických struktur žádný vnitřní parametr není, proto se provádí pouze relaxace objemu, tedy relaxace jednoho mřížkového parametru. Naopak u struktur složitějších (jako je např. struktura hexagonální), které vnitřní strukturní parametry mají, je zapotřebí dělat jednak relaxace objemu a zároveň i relaxace vnitřních strukturních parametrů a poměru c/a .

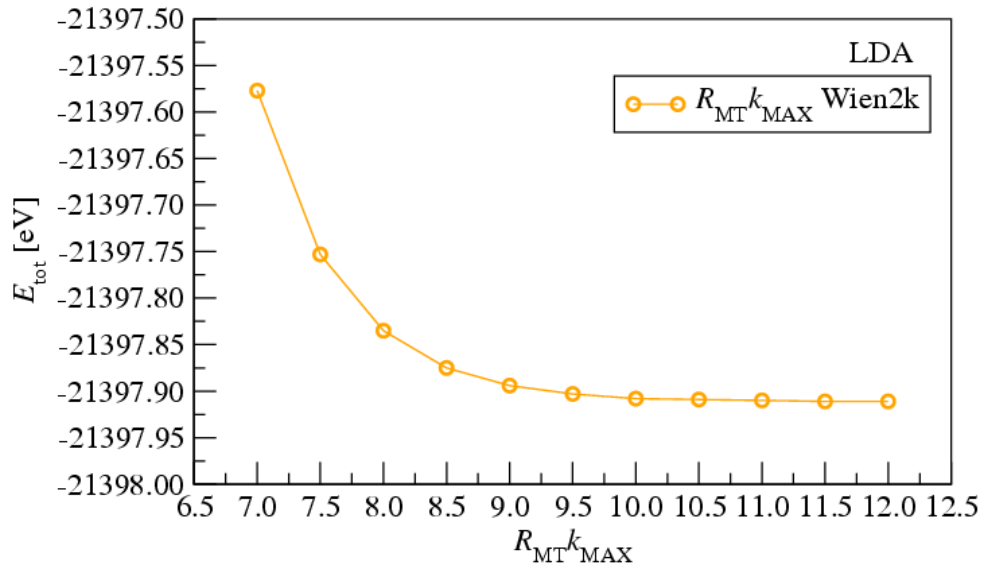
6.2. Konvergenční testy

Před samotnými výpočty musí být provedeny tzv. konvergenční testy, při kterých hledáme takovou hodnotu výpočetních parametrů, kdy výpočet běží ještě dostatečně rychle, ale přitom dostáváme výsledky s dostatečnou přesností. Určujícím parametrem pro přesnost výpočtu byla pro nás hodnota celkové energie.

V případě výpočtů pomocí programu Abinit jsme museli nalézt závislost celkové energie na počtu $\mathbf{k}$ -bodů a na energii cutoff. První test byl proveden pro experimentálně zjištěnou strukturu Ni_3N s mřížkovými parametry $a=4.6224$ Å, $c=4.3059$ Å [1] a pro konstantní hodnotu energie cutoff 544.32 eV. Použili jsme sítě $\mathbf{k}$ -bodů 4x4x4, 8x8x8, 12x12x12, 14x14x14, 16x16x16 a 18x18x18. Druhý test byl proveden pro stejnou strukturu Ni_3N se stejnými mřížkovými parametry, se sítí $\mathbf{k}$ -bodů 14x14x14 a pro hodnoty parametru cutoff 272.11-1632.66 eV.

Z provedených konvergenčních testů jsme pro výpočty programem Abinit vybrali síť $\mathbf{k}$ -bodů 14x14x14 a pro energii cutoff jsme zvolili hodnotu 1360.55 eV. Za těmito hodnotami se již celková energie neměnila.

U programového balíku Wien2k jsme pomocí konvergenčních testů určili všechny potřebné hodnoty pro další výpočty. Nejprve jsme museli zvolit dostatečně malý poloměr MT-sféry, protože při relaxaci objemu dochází ke snížení meziatomové vzdálenosti. V této práci je nastaven poloměr MT-sféry na hodnotu 1.02 Å pro oba atomy u sloučenin o složení NiN , na 0.90 Å pro oba atomy u sloučenin Ni_2N a Ni_3N a na hodnotu 0.89 Å pro oba atomy pro Ni_4N . Součin poloměru MT-sféry a maximálního vektoru v reciprokém prostoru $R_{\text{MT}}k_{\text{MAX}}$ má hodnotu 10 pro všechny provedené výpočty. Největší vektor $\mathbf{G}$ reciprokého prostoru použitý pro Fourierův rozvoj nábojové hustoty má délku $\mathbf{G}_{\text{MAX}}=14$. Počet $\mathbf{k}$ -bodů v Brillouinově zóně (BZ) je 20 000.



Obrázek 6.1: Konvergenční test celkové energie pro stanovení parametru $R_{\text{MT}}k_{\text{MAX}}$ ve výpočtech pomocí programového balíku Wien2k v rámci LDA.

Na obr. 6.1 je ukázáno, jak např. vypadá konvergenční test celkové energie při určování parametru $R_{\text{MT}}k_{\text{MAX}}$ ve výpočtech pomocí programového balíku Wien2k.

Ze závislosti je patrné, že hodnota celkové energie pro hodnotu $R_{MT}k_{MAX}$ vyšší než 10 se mění už jen zcela nepatrně. Proto lze říci, že při této hodnotě budeme schopni získat dostatečně přesné výsledky a časová náročnost nebude tak značná jako u hodnot vyšších jak 10.

Všechny uvedené výpočty v rámci obou programů i obou aproximací pro výměnnou a korelační energii odpovídají podmínkám nulové absolutní teploty.

6.3. Energie jako funkce objemu pro sloučeniny niklu a dusíku

Rovnovážný objem dané struktury odpovídá minimu celkové energie v závislosti na jejím objemu. Z porovnání všech závislostí celkové energie na objemu pro dané sloučeniny o stejném složení lze určit pořadí struktur od nejstabilnější po nejméně stabilní. Nejstabilnější struktura je ta, která má nejnižší hodnotu celkové energie pro svůj rovnovážný objem v porovnání s ostatními sloučeninami.

Celková energie byla počítána programem Abinit a Wien2k v rámci GGA a LDA pro různé sloučeniny o složení NiN, Ni₂N, Ni₃N a Ni₄N.

6.3.1. Nitridy niklu o složení NiN

Nejprve jsme se zabývali strukturami nitridů niklu o složení NiN. Náš výběr se řídil nejčastěji se vyskytujícími binárními strukturami.

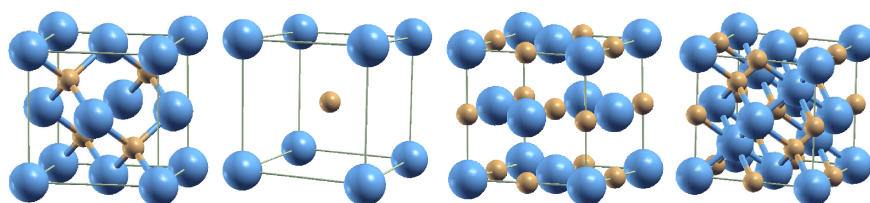
V tab. 6.1 je krystalografický popis prvních třech studovaných struktur nitridů niklu NiN.

	NiN (I)	NiN (II)	NiN (III)
číslo prostorové grupy	186	198	216
Pearsonův symbol	hP4	cP8	cF8
prostorová grupa	P6 ₃ mc	P2 ₁ 3	F43m
označení dle Strukturbericht	B4	B20	B3
prototyp	ZnO	FeSi	ZnS
atom N v polohách	1/3, 2/3, x	x, x, x	0, 0, 0
	2/3, 1/3, $x+1/2$	$-x+1/2, -x, x+1/2$	-
	-	$-x, x+1/2, -x+1/2$	-
	-	$x+1/2, -x+1/2, -x$	-
atom Ni v polohách	1/3, 2/3, y	y, y, y	1/4, 1/4, 1/4
	2/3, 1/3, $y+1/2$	$-y+1/2, -y, y+1/2$	-
	-	$-y, y+1/2, -y+1/2$	-
	-	$y+1/2, -y+1/2, -y$	-

Tabulka 6.1: Krystalografický popis prvních třech studovaných struktur o složení NiN. Římské číslování slouží k lepšímu rozlišení těchto struktur v textu; x a y jsou vnitřní strukturní parametry.

	NiN (IV)	NiN (V)	NiN (VI)
číslo prostorové grupy	221	225	227
Pearsonův symbol	cP2	cF8	cF16
prostorová grupa	Pm3m	Fm3m	Fd3m
označení dle Strukturbericht	B2	B1	B32
prototyp	CsCl	NaCl	NaTl
atom N v bázi	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/2, 1/2	1/8, 1/8, 1/8
	-	-	7/8, 7/8, 7/8
atom Ni v bázi	0, 0, 0	0, 0, 0	3/8, 3/8, 3/8
	-	-	5/8, 5/8, 5/8

Tabulka 6.2: Krystalografický popis druhých třech studovaných struktur o složení NiN. Římské číslování slouží k lepšímu rozlišení těchto struktur v textu.



Obrázek 6.2: Studované struktury o složení NiN. Vyobrazeny jsou v pořadí zleva NiN (III), NiN (IV), NiN (V) a NiN (VI). Velké modré kuličky označují atomy niklu a malé hnědé kuličky jsou atomy dusíku.

V tab. 6.2 pak uvádíme krystalografický popis druhých třech studovaných struktur nitridů niklu NiN.

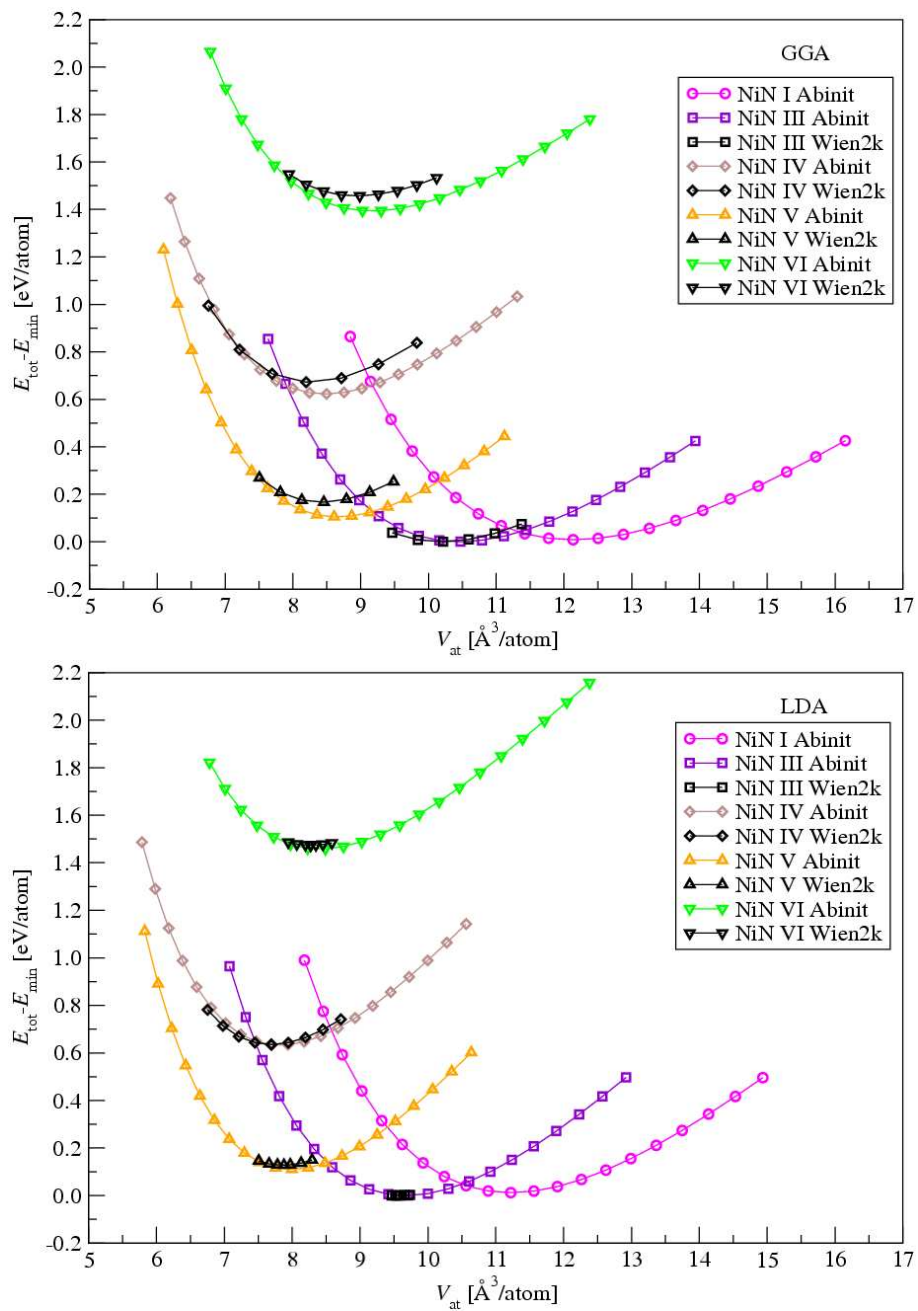
Poslední čtyři struktury jsou vyobrazeny na obr. 6.2. Pro jednoduchou orientaci v textu jsou jednotlivé modifikace označeny římskými číslicemi. V tabulkách 6.1 a 6.2 je i podrobný popis všech poloh atomů dusíku a niklu v bázi pro jednotlivé struktury; x a y jsou vnitřní parametry struktury a jejich hodnoty nejsou určeny symetrií struktury.

Pomocí statické metody a programu Abinit jsme postupně provedli relaxaci všech mřížkových parametrů a vnitřních strukturních parametrů, pokud to bylo u dané struktury nutné.

Struktura NiN (I) jako jediná je hexagonální, a proto bylo nutné provést relaxaci obou mřížkových parametrů a i c a dále relaxaci poloh obou atomů v buňce.

U struktury NiN (II) jsme provedli relaxaci pouze mřížkového parametru a , protože se jedná o prostou kubickou strukturu, a také jsme relaxovali atomové polohy obou atomů v buňce. Tato struktura se v důsledku těchto relaxací transformovala do téměř identické struktury jako je kubická struktura NiN (V). Na základě tohoto faktu jsme dále strukturu NiN (I) programem Wien2k nestudovali.

U ostatních studovaných kubických struktur (struktury NiN (III) až NiN (VI))



Obrázek 6.3: Závislost celkové energie struktur NiN na objemu vztaženém na atom. Na horním grafu můžeme vidět výsledky získané v rámci GGA oběma programy a na dolním grafu v rámci LDA, také oběma programy.

byla potřeba relaxovat pouze mřížkový parametr a .

Pro každou strukturu s relaxovanými parametry jsme poté našli statickou metodou výpočtů závislost celkové energie na objemu.

Pak jsme provedli výpočty celkové energie pomocí programu Wien2k. Vycházeli jsme z nalezených strukturních parametrů pomocí programu Abinit. Výpočty jsme opět provedli v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii, GGA i LDA. Mohli jsme tak navzájem porovnat jednotlivé závislosti celkové energie na objemu pro všechny dané struktury a navíc jsme mohli srovnat výsledky získané různými programy.

Na obr. 6.3 uvádíme všechny získané závislosti celkové energie na objemu pomocí statické metody výpočtů pro všechny zmiňované struktury NiN v rámci GGA i LDA. Ukazuje se, že celková energie struktury NiN (III) má nejnižší hodnotu pro výpočty provedené oběma programy v rámci GGA i LDA, a proto můžeme říci, že z daných studovaných struktur je NiN (III) strukturou nejstabilnější.

Minima celkové energie jako funkce objemu získaná statickou metodou programem Abinit a programem Wien2k v rámci LDA spolu velmi dobře souhlasí. Pro výsledky získané oběma programy v rámci GGA tento soulad platí také, avšak u výsledků získaných pomocí LDA je soulad o něco lepší.

V tab. 6.3 jsou shrnuty všechny vypočítané hodnoty mřížkových parametrů, rovnovážných objemů vztažené na atom, dále hodnoty vnitřních strukturních parametrů, modulů objemové pružnosti a rozdílů energií pro všechny studované struktury NiN vůči nejstabilnější modifikaci NiN (III).

U struktury NiN (I) můžeme porovnat pouze vliv použité výměnné a korelační energie na výsledky získané programem Abinit. Mřížkové parametry se mezi sebou neliší o více než o 3.0%, rovnovážné atomové objemy v rámci GGA a LDA se mezi sebou pak liší o 8.2%. Hodnoty vnitřních strukturních parametrů x v rámci GGA a LDA a y vyšly v rámci GGA a LDA stejné, bez ohledu na použitou výměnnou a korelační energii. Naše výsledky jsou v souladu s tím, že GGA nadhodnocuje a LDA podhodnocuje hodnoty mřížkových parametrů, a tudíž i rovnovážný atomový objem, a hodnoty rozdílů celkových energií. U hodnot modulů objemové pružnosti jsou odlišnosti poněkud vyšší. Rozdíly minimální celkové energie vůči nejstabilnější modifikaci se liší o 22.0%.

U modifikace NiN (II) můžeme opět porovnat výsledky získané pouze programem Abinit v rámci GGA a LDA. Zde se mřížkové parametry liší o 2.8% a rovnovážné atomové objemy o 8.3%. Hodnoty vnitřních parametrů x a y jsou si velmi blízké. U hodnot modulů objemové pružnosti jsou opět odlišnosti poněkud vyšší. Rozdíly celkové energie v minimu vůči nejstabilnější modifikaci se liší o 13.3%.

Modifikace NiN (III) je nejstabilnější a zde můžeme již srovnat výsledky získané oběma programy v rámci GGA i LDA. Mřížkové parametry se neliší o více než o 3.0% (v rámci GGA pro oba programy je odlišnost 0.7% a v rámci LDA je odlišnost o 0.5%) a rovnovážné atomové objemy ne více než o 9.4% (v rámci GGA pro oba programy je odlišnost 2.6% a v rámci LDA je odlišnost 1.3%). Shoda

výsledků je tedy velmi příznivá. U hodnot modulů objemové pružnosti je nejlepší shoda pro výsledky v rámci GGA oběma programy; rozdíl je pouze 0.7%.

U modifikace NiN (IV) můžeme opět porovnat výsledky získané oběma programy v rámci GGA i LDA. Mřížkové parametry se mezi sebou neliší o více než o 3.2% a rovnovážné atomové objemy ne více než o 10.3%. Získané hodnoty modulů objemové pružnosti programem Wien2k v rámci GGA a LDA se nejlépe shodují. Liší se pouze o 0.3%. Hodnoty rozdílů celkové energie v minimu vůči nejstabilnější modifikaci NiN (III) se liší o 7.7%.

		Abinit	Wien2k	Abinit	Wien2k
		GGA		LDA	
NiN (I)	a [Å]	3.08	-	2.99	-
	c [Å]	5.09	-	4.99	-
	V_{at} [Å ³]	12.13	-	11.21	-
	x	0.37	-	0.37	-
	y	0.00	-	0.00	-
	B [GPa]	176.25	-	220.11	-
	ΔE [meV/at]	8.37	-	6.86	-
NiN (II)	a [Å]	4.11	-	4.00	-
	V_{at} [Å ³]	8.66	-	8.00	-
	x	0.01	-	0.02	-
	y	0.50	-	0.49	-
	B [GPa]	251.44	-	307.25	-
	ΔE [meV/at]	99.35	-	112.57	-
NiN (III)	a [Å]	4.37	4.34	4.26	4.24
	V_{at} [Å ³]	10.46	10.19	9.68	9.56
	B [GPa]	206.69	208.17	257.02	270.20
	ΔE [meV/at]	0.00	0.00	0.00	0.00
NiN (IV)	a [Å]	2.57	2.55	2.50	2.49
	V_{at} [Å ³]	8.48	8.26	7.82	7.69
	B [GPa]	244.87	280.90	302.53	280.18
	ΔE [meV/at]	622.92	670.63	632.64	634.92
NiN (V)	a [Å]	4.11	4.07	4.00	3.98
	V_{at} [Å ³]	8.66	8.42	7.99	7.86
	B [GPa]	255.45	273.45	314.40	308.42
	ΔE [meV/at]	104.73	166.38	110.15	127.94
NiN (VI)	a [Å]	5.27	5.23	5.12	5.10
	V_{at} [Å ³]	9.17	8.95	8.41	8.27
	B [GPa]	193.34	213.53	250.14	254.04
	ΔE [meV/at]	1227.31	1456.82	1458.07	1474.55

Tabulka 6.3: Vypočtené mřížkové parametry (a , c), rovnovážné atomové objemy (V_{at}), vnitřní parametry (x , y), moduly objemové pružnosti (B) a rozdíly celkových energií vzhledem k rovnovážné struktuře NiN (III) (označené jako ΔE).

Pro výsledky získané u modifikace NiN (V) oběma programy v rámci GGA

a LDA se mřížkové parametry mezi sebou neliší o více než o 3.3% a rovnovážné atomové objemy o 10.2%. U hodnot modulů objemové pružnosti a rozdílů minimální celkové energie jsou opět odlišnosti poněkud vyšší.

Pokud srovnáme výsledky získané programem Abinit v rámci GGA a LDA pro modifikace NiN (II) a NiN (V), pak mřížkové parametry se neliší, a jsou tedy ve výborné shodě i rovnovážné atomové objemy.

U modifikace NiN (VI) můžeme opět srovnat výsledky získané oběma programy v rámci GGA i LDA. Mřížkové parametry se mezi sebou neliší o více než o 3.3% (přičemž pro výsledky v rámci GGA a nebo v rámci LDA je shoda velice uspokojivá, neliší se o více než 0.8%) a rovnovážné atomové objemy ne více než o 10.9%. U hodnot modulů objemové pružnosti a rozdílů minimální celkové energie jsou opět odlišnosti poněkud vyšší.

6.3.2. Nitridy niklu o složení Ni_2N

Při výběru struktur pro složení Ni_2N , jsme vycházeli z poznatku, že tato struktura by měla být tetragonální [22], avšak není blíže neurčená.

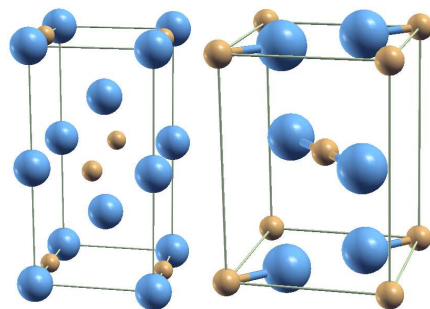
V tab. 6.4 je krystalografický popis dvou studovaných tetragonálních struktur Ni_2N , které jsme vybrali, včetně přesných poloh atomů dusíku i niklu v bázi pro jednotlivou strukturu.

	Ni_2N (I)	Ni_2N (II)
číslo prostorové grupy	131	136
Pearsonův symbol	tP6	tP6
prostorová grupa	$P4_2/mmc$	$P4_2mmm$
označení dle Strukturbericht	-	C4
prototyp	-	TiO_2
atom N v polohách	0, 1/2, 0	0, 0, 0
	1/2, 0, 1/2	1/2, 1/2, 1/2
atom Ni v polohách	0, 0, 0	x, x, x
	0, 0, 1/2	$-x, -x, 0$
	1/2, 1/2, 1/4	$-x+1/2, x+1/2, 1/2$
	1/2, 1/2, 3/4	$x+1/2, -x+1/2, 1/2$

Tabulka 6.4: Krystalografický popis obou studovaných struktur o složení Ni_2N . Římské číslování slouží k lepšímu rozlišení těchto struktur v textu; x je vnitřní parametr struktury Ni_2N (II).

Obě struktury jsou pak vyobrazeny na obr. 6.4.; opět jsou označeny římskými číslicemi pro lepší orientaci v textu.

U Ni_2N (I) bylo nutné provést relaxaci pouze mřížkových parametrů a i c , avšak u struktury Ni_2N (II) se musela provést relaxace obou mřížkových parametrů a navíc poloh atomů niklu v buňce, tedy vnitřního strukturního parametru x . Relaxace



Obrázek 6.4: Studované struktury o složení Ni_2N . Vyobrazeny jsou v pořadí zleva Ni_2N (I) a Ni_2N (II). Velké modré kuličky jsou atomy niklu a malé hnědé kuličky zobrazují atomy dusíku.

jsme provedli programem Abinit v rámci obou aproximací pro výměnnou a korelační energii, GGA i LDA.

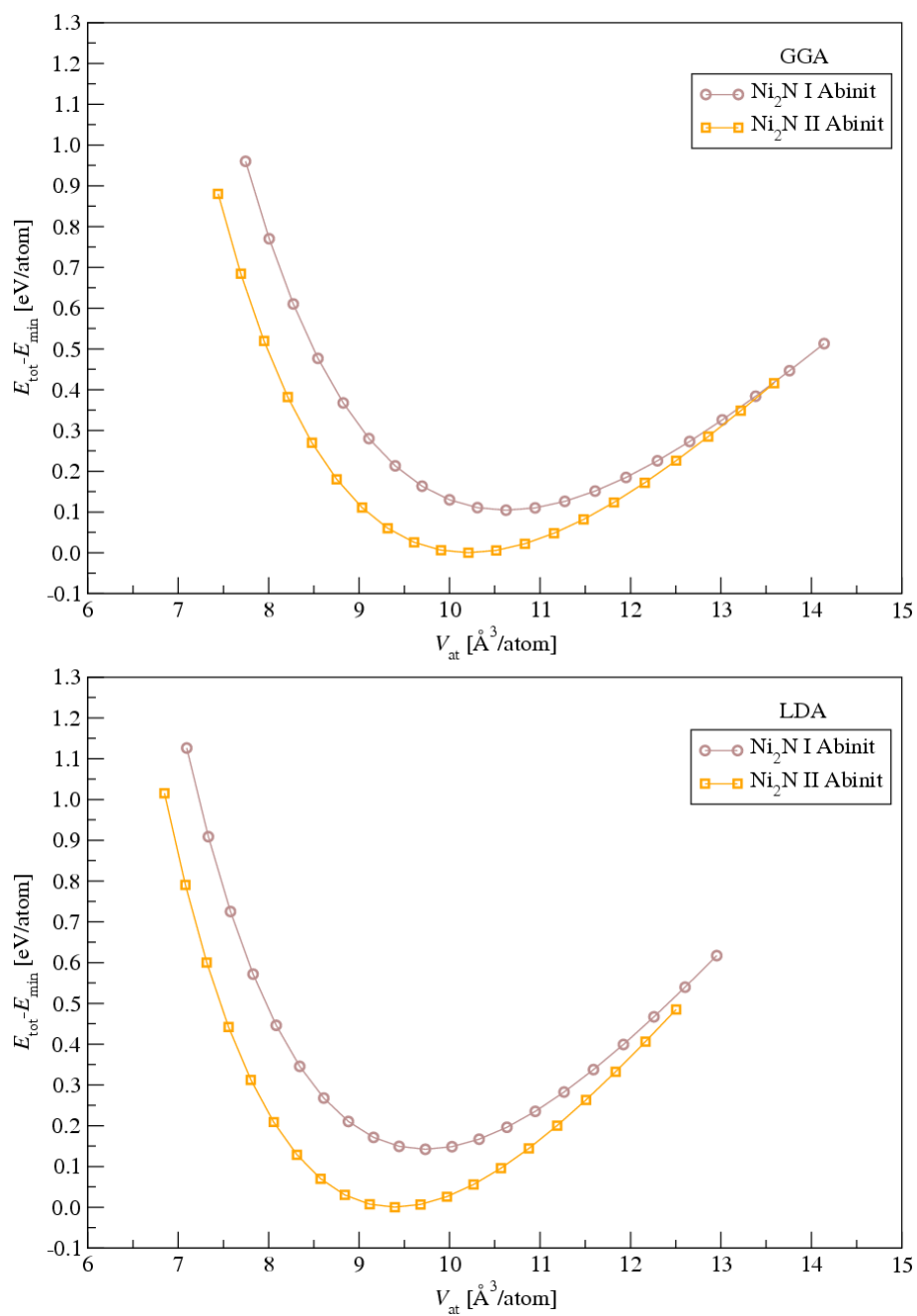
Po provedení relaxací jsme získali pomocí statické metody výpočtů pro obě struktury Ni_2N závislosti celkové energie na objemu, které jsme vypočítali opět programem Abinit v rámci GGA i LDA.

Na obr. 6.5 jsou znázorněny všechny závislosti celkové energie na objemu pomocí statické metody výpočtů pro obě struktury Ni_2N , vypočítané programem Abinit v rámci GGA i LDA. Ukazuje se, že celková energie struktury Ni_2N (II) má nižší hodnotu pro GGA i LDA, a proto můžeme říci, že z obou modifikací je Ni_2N (II) stabilnější.

		Abinit	
		GGA	LDA
Ni_2N (I)	a [Å]	3.49	3.42
	c [Å]	5.22	5.00
	V_{at} [Å ³]	10.63	9.74
	B [GPa]	202.98	261.24
	ΔE [meV/at]	104.46	142.00
Ni_2N (II)	a [Å]	4.66	4.53
	c [Å]	2.82	2.74
	V_{at} [Å ³]	10.21	9.40
	x	0.29	0.29
	B [GPa]	216.37	263.91
	ΔE [meV/at]	0.00	0.00

Tabulka 6.5: Vypočtené mřížkové parametry (a , c), rovnovážné atomové objemy (V_{at}), vnitřní strukturní parametr (x), moduly objemové pružnosti (B) a rozdíly celkových energií vzhledem k rovnovážné struktuře Ni_2N (II) (označené jako ΔE).

V tab. 6.5 shrnujeme všechny získané hodnoty mřížkových parametrů, rovnovážných



Obrázek 6.5: Závislost celkové energie struktur Ni_2N na objemu vztaženém na atom. Na horním grafu jsou znázorněny výsledky získané v rámci GGA a na dolním grafu v rámci LDA pomocí programu Abinit.

objemů vztažených na atom, dále hodnoty vnitřních parametrů, modulů objemové pružnosti a rozdílů celkové energie pro obě studované struktury Ni_2N vůči stabilnější modifikaci Ni_2N (II).

Pro obě modifikace máme k dispozici srovnání výsledků, které byly získány programem Abinit v rámci GGA a LDA.

U modifikace Ni_2N (I) se mřížkový parametr a liší o 2.0% a mřížkový parametr c o 4.4%. Rovnovážné atomové objemy se pak liší o 9.1%. U hodnot modulů objemové pružnosti a rozdílů minimální celkové energie vůči modifikaci Ni_2N (II) jsou opět odlišnosti poněkud vyšší.

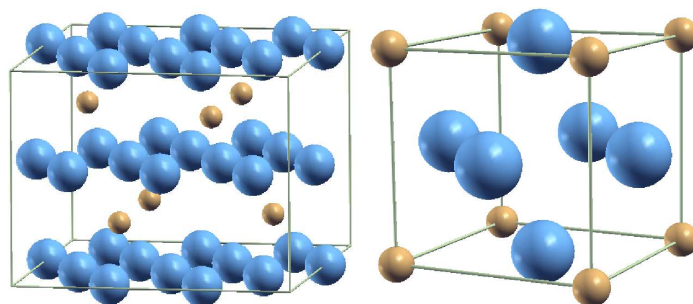
U modifikace Ni_2N (II) se mřížkový parametr a i c mezi sebou liší o 2.9%. Rovnovážné atomové objemy se pak liší o 8.6%. Vnitřní parametr x vyšel v rámci GGA a LDA naprosto shodný. U hodnot modulů objemové pružnosti je opět odlišnost poněkud vyšší. Nulové rozdíly celkové energie značí, že tato struktura je brána jako nejstabilnější modifikace Ni_2N .

Srovnáme-li získané hodnoty rovnovážných atomových objemů obou modifikací programem Abinit v rámci GGA i LDA, pak se tyto výsledky neliší o více než o 13.1%.

Souhlas hodnot mřížkových parametrů a i c u obou modifikací, a tedy i hodnot rovnovážných objemů vztažených na atom získaných výpočty v rámci GGA i LDA, je velice dobrý.

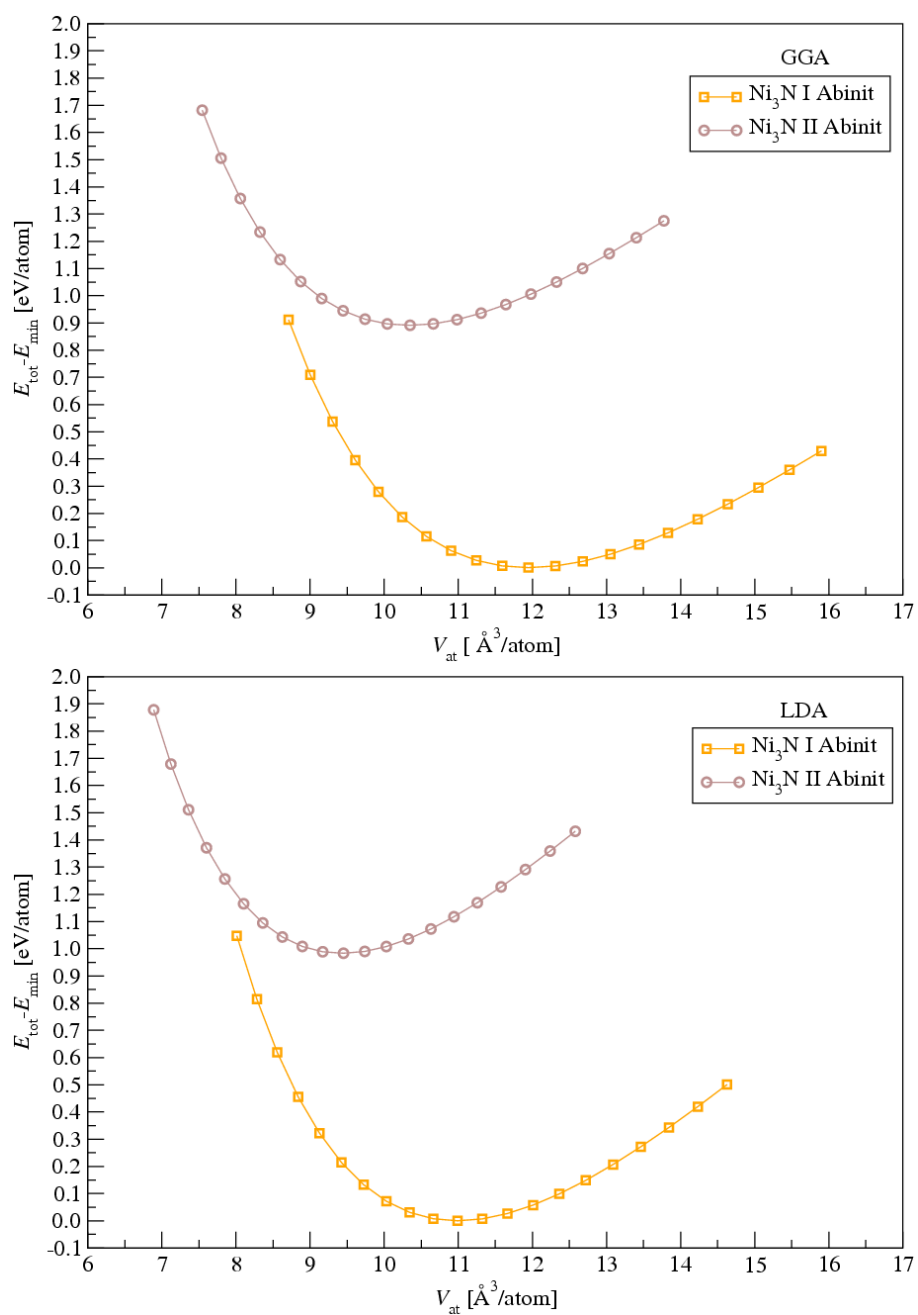
6.3.3. Nitridy niklu o složení Ni_3N

Nyní se budeme zabývat sloučeninami niklu a dusíku o složení Ni_3N . Zde byl výběr struktur pro výpočet elektronové struktury o něco jednodušší, protože sloučenina Ni_3N byla již experimentálně nalezena. Pro ověření, že je tato struktura opravdu nejstabilnější, jsme si vybrali další strukturu, a tou byla struktura L1_2 .



Obrázek 6.6: Studované sloučeniny o složení Ni_3N . Vyobrazeny jsou v pořadí zleva hexagonální struktura $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$ (I) a kubická struktura Ni_3N (II). Velkými modrými kuličkami jsou označeny atomy niklu a malými hnědými kuličkami jsou označeny atomy dusíku.

V tab. 6.6 jsou uvedeny krystalografické údaje o obou studovaných strukturách



Obrázek 6.7: Závislost celkové energie struktur Ni_3N na objemu vztaženém na atom. Na horním grafu jsou znázorněny výsledky získané v rámci GGA a na dolním grafu v rámci LDA. Všechny křivky jsou získány programem Abinit.

	β -Ni ₃ N (I)	Ni ₃ N (II)
číslo prostorové grupy	182	221
Pearsonův symbol	hP8	cP4
prostorová grupa	P6 ₃ 22	Pm3m
označení dle Strukturbericht	-	L1 ₂
prototyp	Fe ₃ N	Cu ₃ Au
atom N v polohách	1/3, 2/3, 1/4	0, 0, 0
	2/3, 1/3, 3/4	-
atom Ni v polohách	$x, 0, 0$	0, 1/2, 1/2
	0, $x, 0$	1/2, 0, 1/2
	$-x, -x, 0$	1/2, 1/2, 0
	$-x, 0, 1/2$	-
	0, $-x, 1/2$	-
	$x, x, 1/2$	-

Tabulka 6.6: Krystalografický popis obou studovaných struktur o složení Ni₃N. Římské číslování slouží k lepšímu rozlišení těchto struktur v textu; x je vnitřní strukturní parametr.

Ni₃N, včetně přesných poloh atomů niklu a dusíku v bázích buňky pro každou modifikaci. Na obr. 6.6 jsou pak obě modifikace Ni₃N vyobrazeny.

Struktura β -Ni₃N (I) je experimentálně zjištěná, takže pro následující výpočty jsme použili experimentálně stanovené polohy atomů v buňce a zachovali jsme i experimentálně určený poměr $c/a=1.07$ z práce [1]. Tuto hodnotu c/a jsme zvolili díky největší přesnosti uvedených mřížkových parametrů. Provedli jsme tedy pouze relaxaci objemu pro tuto strukturu programem Abinit v rámci GGA i LDA. Získali jsme tak optimální mřížkové parametry a a c pro hexagonální strukturu β -Ni₃N (I) a závislost celkové energie na objemu.

U kubické struktury Ni₃N (II) bylo nutné provést pouze relaxaci mřížkového parametru a . Tuto relaxaci jsme opět provedli programem Abinit v rámci GGA i LDA a poté jsme vypočítali statickou metodou výpočtů opět závislost celkové energie na objemu.

Na obr. 6.7 jsou vyobrazeny získané závislosti celkové energie na objemu pro obě modifikace Ni₃N. Z našich výpočtů vyplývá, že struktura β -Ni₃N (I) je stabilnější, a to bez ohledu na to, použijeme-li GGA nebo LDA. Naše výsledky jsou tedy v souladu s experimentálními daty.

V tab. 6.7 shrnujeme všechny získané hodnoty mřížkových parametrů, rovnovážných objemů vztažených na atom, dále hodnoty vnitřních strukturních parametrů, modulů objemové pružnosti a rozdílů celkové energie pro obě studované struktury Ni₃N vůči stabilnější modifikaci β -Ni₃N (I). Je uvedeno také srovnání s experimentálně získanými daty z různých literárních zdrojů.

U modifikace β -Ni₃N (I) můžeme srovnat výsledky získané programem Abinit v rámci GGA a LDA mezi sebou a navíc můžeme provést srovnání s experi-

		Abinit	
		GGA	LDA
Ni ₃ N (I)	a [Å]	4.68	4.55
	c [Å]	4.36	4.24
	a [Å] [1]	4.6224	
	c [Å] [1]	4.3059	
	a [Å] [20]	4.66	
	c [Å] [20]	4.3	
	a [Å] [21]	4.621	
	c [Å] [21]	4.304	
	a [Å] [22]	4.622	
	c [Å] [22]	4.306	
	V_{at} [Å ³]	11.96	10.99
	x	0.333	0.333
	B [GPa]	187.03	233.41
	ΔE [meV/at]	0.00	0.00
Ni ₃ N (II)	a [Å]	3.46	3.35
	V_{at} [Å ³]	10.34	9.43
	B [GPa]	193.01	240.14
	ΔE [meV/at]	890.72	982.92

Tabulka 6.7: Vypočtené mřížkové parametry (a , c), rovnovážné atomové objemy (V_{at}), vnitřní parametr (x), moduly objemové pružnosti (B) a rozdíly celkových energií vzhledem k rovnovážné struktuře β -Ni₃N (I) (označené jako ΔE).

mentálními daty. Námi spočítané mřížkové parametry a i c v rámci GGA se liší od hodnot získaných v rámci LDA o 2.9%. Nejmenší odchylka od experimentálně stanoveného parametru a a námi spočítaného mřížkového parametru a v rámci GGA je 0.4% a v rámci LDA činí 1.6%. Nejmenší odchylka od experimentálně stanoveného parametru c a námi spočítaného mřížkového parametru c v rámci GGA je 1.3% a v rámci LDA je 1.4%. Je tedy patrné, že výsledky v rámci GGA jsou blíže experimentálním datům než výsledky v rámci LDA. Námi stanovené rovnovážné atomové objemy v rámci GGA a LDA se liší o 8.8%. U hodnot modulů objemové pružnosti je opět odlišnost poněkud vyšší. Nulové rozdíly celkové energie značí, že tato struktura je brána jako nejstabilnější modifikace Ni₃N.

U modifikace Ni₃N (II) je možné srovnat pouze námi stanovené výsledky programem Abinit v rámci GGA a LDA. Mřížkové parametry a získané v rámci GGA a LDA se mezi sebou liší o 3.3% a rovnovážné atomové objemy se liší o 9.7%. U hodnot modulů objemové pružnosti a rozdílů minimální celkové energie vůči nejstabilnější modifikaci β -Ni₃N (I) jsou opět odlišnosti poněkud vyšší.

6.3.4. Nitridy niklu o složení Ni_4N

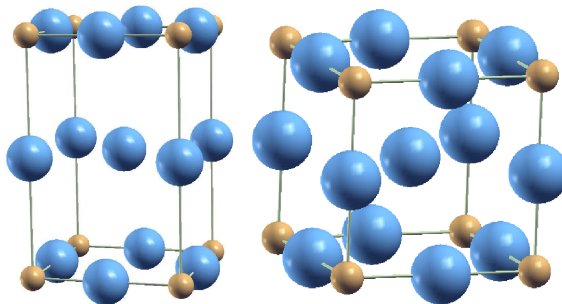
Nyní se budeme zabývat strukturami o složení Ni_4N . Z literatury máme informace, že struktura Ni_4N je experimentálně stanovená jako prostá kubická nebo tetragonální [20].

Proto jsme vybrali právě strukturu prostou kubickou a tetragonální. Námi vybraná tetragonální struktura je totožná se zvolenou prostou kubickou strukturou, pokud je mřížkový parametr c této tetragonální struktury roven jejímu mřížkovému parametru a .

V tab. 6.8 je podrobný krystalografický popis obou struktur Ni_4N a obě jsou pak vyobrazeny na obr. 6.8. Pro jednoduchost jsou struktury označeny římskými čísly.

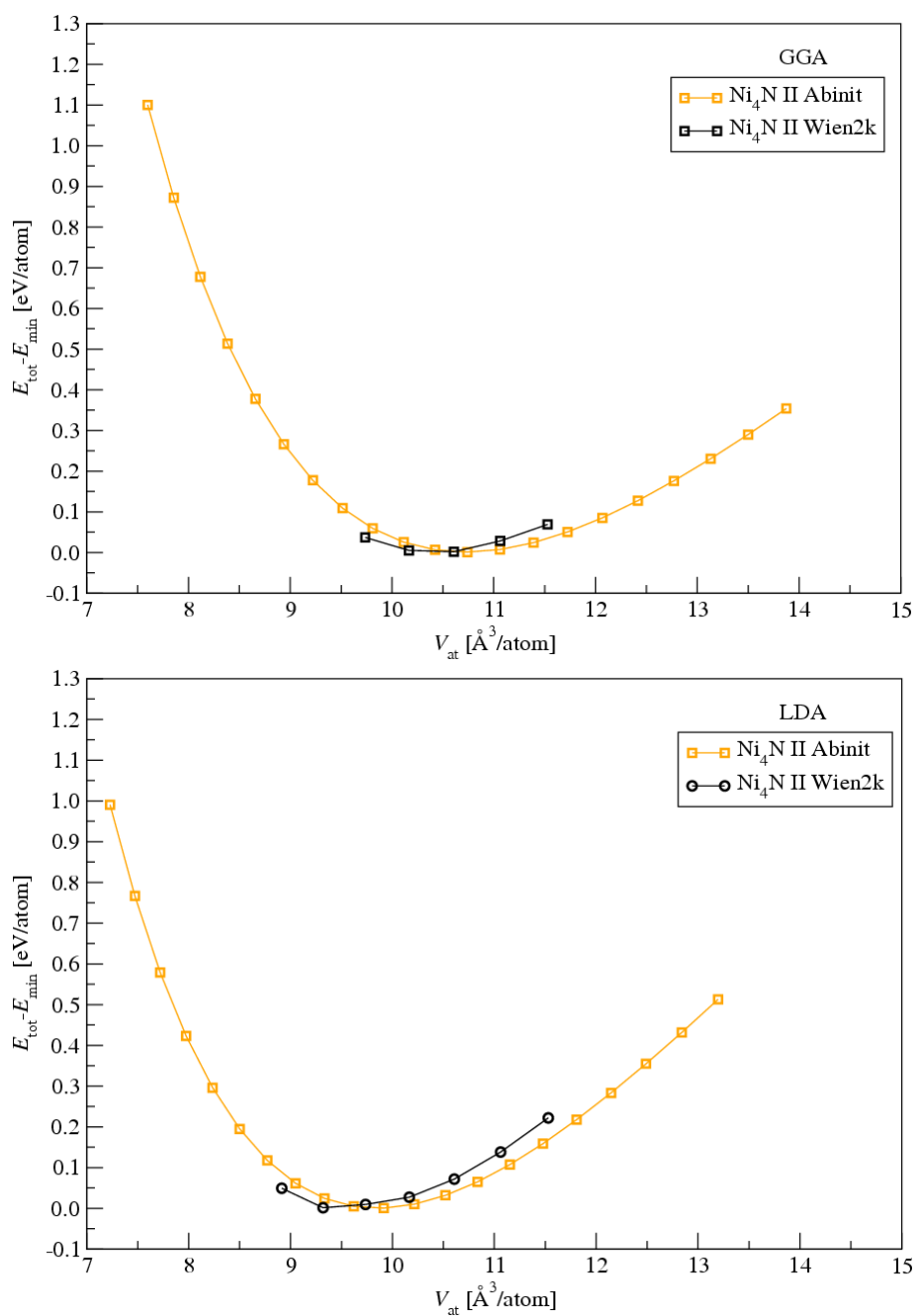
	Ni_4N (I)	Ni_4N (II)
číslo prostorové grupy	123	221
Pearsonův symbol	tP5	cP5
prostorová grupa	P4/mmm	Pm3m
označení dle Strukturbericht	-	-
prototyp	-	Fe_4N
atom N v poloze	0, 0, 0	0, 0, 0
atom Ni v polohách	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/2, 1/2
	1/2, 0, 0	1/2, 0, 0
	0, 1/2, 0	0, 1/2, 0
	0, 0, 1/2	0, 0, 1/2

Tabulka 6.8: Krystalografický popis obou studovaných struktur o složení Ni_4N . Římské číslování slouží k lepšímu rozlišení těchto struktur v textu.



Obrázek 6.8: Studované sloučeniny o složení Ni_4N . Vyobrazeny jsou v pořadí zleva Ni_4N (I) a Ni_4N (II). Velkými modrými kuličkami jsou označeny atomy niklu a malými hnědými kuličkami atomy dusíku.

U obou struktur bylo potřeba provést pouze relaxaci mřížkových parametrů. U Ni_4N (I) jsou dva mřížkové parametry a a c , protože je tetragonální. U Ni_4N (II)



Obrázek 6.9: Závislost celkové energie struktury Ni_4N (II) na objemu vztaženém na atom. Na horním grafu jsou znázorněny výsledky získané v rámci GGA a na dolním grafu v rámci LDA. Výsledky byly získány programy Abinit a Wien2k. Závislosti celkové energie na objemu pro strukturu Ni_4N (I) spočtené programem Abinit jsou v měřítku obrázku téměř identické se závislostmi pro strukturu Ni_4N (II); proto nejsou explicitně ukázány.

je pouze jeden mřížkový parametr a díky tomu, že je kubická. Tyto relaxace jsme provedli programem Abinit v rámci GGA i LDA.

Pomocí programu Abinit jsme získali pomocí statické metody výpočtů i závislosti celkové energie na objemu pro obě modifikace v rámci GGA i LDA. Mohli jsme tak porovnat, zda struktura Ni_4N bude stabilnější jako prostá kubická struktura anebo jako tetragonální struktura.

Se získanými zrelaxovanými parametry programem Abinit jsme provedli výpočty celkové energie v závislosti na objemu i pomocí programu Wien2k v rámci GGA i LDA statickou metodou výpočtů. Vypočtené závislosti celkové energie na objemu jsme poté srovnali se závislostmi získanými pomocí programu Abinit.

Na obr. 6.9 můžeme vidět závislosti celkové energie na objemu pro modifikaci Ni_4N (II) spočtené v rámci GGA i LDA programy Abinit a Wien2k.

Minima celkové energie jako funkce objemu získaná statickou metodou programem Abinit a Wien2k v rámci GGA i LDA dávají stejný výsledek, a to, že struktura Ni_4N (II) je stabilnější než Ni_4N (I).

V tab. 6.9 jsou shrnuty vypočítané hodnoty mřížkových parametrů, rovnovážných objemů vztažených na atom, dále hodnoty modulů objemové pružnosti a rozdílů energií pro obě studované struktury Ni_4N vůči stabilnější modifikaci Ni_4N (II). V této tabulce je srovnání i s experimentálně stanovenými výsledky.

		Abinit	Wien2k	Abinit	Wien2k
		GGA		LDA	
Ni_4N (I)	a [Å]	3.76	-	3.65	-
	c [Å]	3.79	-	3.68	-
	a [Å] [20]	3.72			
	c [Å] [20]	7.28			
	V_{at} [Å ³]	10.73	-	9.79	-
	B [GPa]	203.80	-	260.92	-
	ΔE [meV/at]	1.33	-	0.00	-
Ni_4N (II)	a [Å]	3.77	3.73	3.67	3.64
	a [Å] [20]	3.72			
	V_{at} [Å ³]	10.73	10.39	9.85	9.62
	B [GPa]	205.62	246.39	259.34	231.20
	ΔE [meV/at]	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabulka 6.9: Vypočtené mřížkové parametry (a , c), rovnovážné atomové objemy (V_{at}), moduly objemové pružnosti (B) a rozdíly celkových energií vzhledem k rovnovážné struktuře Ni_4N (II) (označené jako ΔE).

U modifikace Ni_4N (I) můžeme mezi sebou srovnat výsledky získané programem Abinit v rámci GGA a LDA. Navíc můžeme provést srovnání námi získaných výsledků s experimentálně stanovenými daty. Mřížkový parametr a získaný v rámci GGA se liší o 3.0% od mřížkového parametru a získaného v rámci LDA. Od experimentálně stanoveného mřížkového parametru a se námi stanovený mřížkový

parametr a liší o 1.9%. Mřížkový parametr c získaný v rámci GGA se liší o 3.0% od mřížkového parametru c získaného v rámci LDA. Avšak od experimentálně stanoveného mřížkového parametru c se námi stanovené mřížkové parametry c liší značně. Srovnáme-li objemy buněk, v rámci GGA má struktura Ni_4N (I) objem buňky $53.58 \text{ \AA}^3$, v rámci LDA $49.02 \text{ \AA}^3$ a experimentálně stanovená struktura má objem buňky $100.74 \text{ \AA}^3$. Je tedy zřejmé, že experimentálně stanovená tetragonální struktura bude obsahovat dvě báze atomů. Tento fakt ještě bude třeba důkladněji prostudovat. Provedeme-li však srovnání mezi experimentálně stanoveným mřížkovým parametrem a a námi stanovenými mřížkovými parametry c v rámci GGA a LDA, dostaneme odchylku ne větší než 1.9%. V rámci přesnosti našich výpočtů se ukazuje, že struktura tetragonální má poněkud vyšší celkovou energii, a přetransformovala se tedy do struktury téměř prosté kubické. Rovnovážné atomové objemy se liší o 9.6% v rámci GGA a LDA. U hodnot modulů objemové pružnosti je odchylka poněkud větší.

U modifikace Ni_4N (II) můžeme provést srovnání výsledků získaných programy Abinit a Wien2K v rámci GGA a LDA. Dále naše výsledky můžeme srovnat s experimentálními daty. Námi získané mřížkové parametry oběma programy v rámci GGA a LDA se mezi sebou neliší o více než o 3.6%. Mřížkový parametr a získaný programem Wien2k v rámci GGA se od experimentálně stanoveného mřížkového parametru a liší nejméně, jen o 0.3%. Námi stanovené rovnovážné atomové objemy se neliší mezi sebou o více než o 11.5%, v rámci LDA oběma programy jen o 2.4%. U hodnot modulů objemové pružnosti je odchylka poněkud větší. Nulové hodnoty rozdílů celkové energie značí, že tato modifikace je brána jako nejstabilnější modifikace.

Z výsledků je patrné, že námi stanovené mřížkové parametry pro Ni_4N (II) oběma programy v rámci GGA jsou blíže experimentálním mřížkovým parametrům než hodnoty, získané oběma programy v rámci LDA. Mřížkové parametry pro Ni_4N (II) získané programem Wien2k v rámci GGA jsou nejbližší experimentálním datům v porovnání s ostatními získanými výsledky mřížkových parametrů této modifikace.

7. Závěr a výhledy

Práce je věnována studiu elektronové struktury nitridů niklu o složení NiN , Ni_2N , Ni_3N a Ni_4N . Vypočtené hodnoty celkové energie jsou využity pro předpověď nejstabilnějších struktur pro každé složení.

Nejdůležitější výsledky lze shrnout následovně:

- pro složení NiN jsme jako nejstabilnější modifikaci pomocí programů Abinit a Wien2k v rámci GGA i LDA určili kubickou plošně centrovanou strukturu B3. Získané mřížkové parametry se mezi sebou nelišily o více než o 3.0%.
- pro složení Ni_2N jsme jako nejstabilnější modifikaci pomocí programu Abinit v rámci GGA i LDA určili tetragonální strukturu C4. Získané mřížkové parametry se mezi sebou nelišily o více než o 2.9%.
- pro složení Ni_3N jsme jako nejstabilnější modifikaci pomocí programu Abinit v rámci GGA i LDA určili hexagonální strukturu označovanou jako $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$. Tento závěr je v souladu s experimentálními daty i s rtg analýzou deponovaných vzorků niklu. Námi získaný mřížkový parametr a (c) v rámci GGA se liší o 0.4 (1.25)% od experimentálně stanovených mřížkových parametrů. Shoda je tedy velmi příznivá.
- pro složení Ni_4N jsme jako nejstabilnější modifikaci pomocí programů Abinit a Wien2k v rámci GGA i LDA určili prostou kubickou strukturu. Tento závěr je také v souladu s experimentálními daty a námi stanovený mřížkový parametr a v rámci GGA se liší o 0.3% od experimentálně stanoveného mřížkového parametru a . Tato shoda je také velmi příznivá.

Na základě získaných výsledků je přímočarým pokračováním naší práce výzkum vibračních vlastností nalezených struktur všech nitridů niklu (zejména pak NiN a Ni_3N) a jejich srovnání s vibračními spektry dostupnými prostřednictvím skupiny na ÚFKL MU.

V ramanovském spektru deponovaných vzorků niklu je pozorováno několik silných píků; předpokládá se, že více než pět těchto píků je primárních (obr. 1.2). Protože ramanovská i infračervená spektroskopie přímo prověřuje vibrační módy krystalu, hodláme se tedy v budoucím výzkumu zaměřit na prvoprincipiální výpočty fononových disperzních relací všech uvedených nejstabilnějších struktur nitridů niklu a provést vzájemné srovnání a analyzování.

Námi ověřená stabilnější modifikace pro nitrid niklu o složení Ni_3N se ukazuje jako vhodný kandidát na další studium, protože s osmi atomy v primitivní

buňce vykazuje osm fundamentálních vibrací a osm dvojité degenerovaných vibrací. Z těchto 24 vibrací jsou čtyři tiché (neprojevují se ani v ramanovském ani v infračerveném spektru), tři jsou fundamentální a čtyři dvojité degenerované infračerveně aktivní (celkem sedm píků), dále jedna fundamentální a osm dvojité degenerovaných ramanovsky aktivních (celkem devět píků). Těchto devět ramanovsky aktivních píků po vyloučení akustických vibrací dobře odpovídá charakteru naměřených ramanovských spekter.

Možnost získat od spolupracující skupiny na ÚFKL MU ramanovská i infračervená spektra týchž vzorků je velice důležitá pro ověření namodelovaných fononových disperzních relací, neboť simultánně naměřená data umožňují křížové ověření relací (např. pro uvažovanou strukturu Ni_3N jsou čtyři dvojité degenerované módy ramanovsky i infračerveně aktivní). Ke skutečnému ověření tohoto předpokladu je modelování fononových disperzních relací klíčové.

Literatura

- [1] Leineweber A., Jacobs H. and Hull S., *Inorg. Chem.* **40**, 5818 (2001).
- [2] Kittel Ch., *Úvod do fyziky pevných látek* (Academia, Praha, 1985).
- [3] Ashcroft N.W. and Mermin N.D., *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [4] Hohenberg P. and Kohn W., *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [5] Kohn W. and Sham L.J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [6] Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [7] Bloch F., *Z.Phys.* **52**, 255 (1928).
- [8] Slater J.C., *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [9] Singh D., *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
- [10] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and Luitz J., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
- [11] Weinert M., Wimmer E. and Freeman A.J., *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [12] Blöchl P.E., Jepsen O. and Andersen O.K., *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1993).
- [13] Yu R., Singh D. and Krakauer H., *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991).
- [14] Ambrosch-Draxl C., Majewski J.A., Vogl P. and Leising G., *Phys. Rev. B* **51**, 9668 (1995).
- [15] Desclaux J.P., *Comp. Phys. Commun.* **1**, 216 (1969).
- [16] Koelling D.D. and Harmon B.N., *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [17] Perdew J.P. and Wang Y., *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [18] Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J. and Fiolhais C., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1995).

- [19] [http://www.abinit.org/ABINIT/Infos/new user guide.html](http://www.abinit.org/ABINIT/Infos/new_user_guide.html).
- [20] Neklyudov I.M. and Morozov A.N., *Physica B* **350**, 325 (2004).
- [21] Vempaire D., Miraglia S., Sulpice A., Ortega L., Hlil E.K., Fruchart D. and Pelletier J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, e843 (2004).
- [22] Guillaume C., Morniroli J.P., Frost D.J. and Serghiou G., *J.Phys.: Condens. Matter* **18**, 8651 (2006).