

**M A S A R Y K O V A
U N I V E R Z I T A**

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

**Kvantově-mechanické
modelování fází
obsahujících uhlík
a křemík**

Bakalářská práce

JAROSLAV DRGOŇA

Vedoucí práce: doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.

Ústav chemie
obor chemie

Brno 2020



Bibliografický záznam

Autor:	Jaroslav Drgoňa Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita Ústav chemie
Název práce:	Kvantově-mechanické modelování fází obsahujících uhlík a křemík
Studijní program:	bakalářský
Studijní obor:	chemie
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.
Rok:	2020
Počet stran:	49
Klíčová slova:	křemík, grafit, titan, karbid křemíku, disilicid titanu, C54 fáze, 3C-SiC, ab initio, tvorné teplo

Bibliografický záznam

Autor:	Jaroslav Drgoňa Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita Ústav chemie
Názov práce:	Kvantovo-mechanické modelovanie fáz obsahujúcich uhlík a kremík
Študijný program:	bakalársky
Študijný odbor:	chémia
Vedúci práce:	doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.
Rok:	2020
Počet strán:	49
Klíčové slová:	kremík, grafit, titán, karbid kremíka, disilicid titánu, C54 fáza, 3C-SiC, ab initio, tvorné teplo

Bibliographic record

Author: Jaroslav Drgoňa
Faculty of Science
Masaryk University
Department of Chemistry

Title of Thesis: Quantum mechanical modelling of phases
containing carbon and silicon

Degree Programme: Bachelor degree

Field of Study: Chemistry

Supervisor: doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.

Year: 2020

Number of Pages: 49

Keywords: silicon, graphite, titanium, silicon carbide,
titanium disilicide, C54 phase, 3C-SiC, ab initio,
heat of formation

Abstrakt

Tato práce se zabývá kvantově-mechanickým modelováním fází $3C$ -SiC a $C54$ -TiSi₂ a prvků v nich obsažených v jejich standardním stavu; tj. křemíku ve struktuře diamantu, uhlíku ve formě grafitu a α -titanu. V rámci této práce byly získány rovnovážné mřížkové parametry a celkové energie jednotlivých fází. Následně byla z celkových energií vypočtena tvorná tepla sloučenin vyjádřená vzhledem k standardním stavům čistých prvků. Získaná data byla srovnána s výsledky jiných kvantově-mechanických výpočtů a experimentů dostupnými v literatuře.

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá kvantovo-mechanickým modelovaním fáz 3C-SiC a C54-TiSi2 a prvkov v nich obsiahnutých v ich štandardnom stave; t. j. kremíka v štruktúre diamantu, uhlíka vo forme grafitu a α -titánu. V rámci tejto práce boli získané rovnovážne mriežkové parametre a celkové energie jednotlivých fáz. Následne boli z celkových energií vypočítané tvorné teploty zlúčenín vyjadrené vzhľadom k štandardným stavom čistých prvkov. Získané dáta boli porovnané s výsledkami iných kvantovo-mechanických výpočtov a experimentov dostupnými v literatúre.

Abstract

This work deals with the quantum-mechanical modelling of phases 3C-SiC and C54-TiSi₂ and the elements contained in them in their standard state; i.e. silicon in the structure of diamond, carbon in the form of graphite and α -titanium. In the frame of this work, the following data were obtained: equilibrium lattice parameters and total energies. Subsequently, the heats of formation of compounds, with respect to the elements in their standard states, were calculated from the total energies. The obtained data were compared with results of other quantum-mechanical calculations and experiments available in the literature.

ZADÁNÍ
BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Akademický rok: 2019/2020

Ústav:	Ústav chemie
Student:	Jaroslav Drgoňa
Program:	Chemie
Obor:	Chemie

Ředitel Ústavu chemie PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje bakalářskou práci s názvem:

Název práce:	Kvantově-mechanické modelování fází obsahujících uhlík a křemík
Název práce anglicky:	Quantum mechanical modelling of phases containing carbon and silicon
Jazyk závěrečné práce:	slovenština

Oficiální zadání:

Cílem práce je seznámit se s možnostmi kvantově-mechanických výpočtů vlastností fází obsahujících uhlík a křemík, ať už v jejich čisté formě nebo ve formě sloučenin (např. karbidu křemíku). Práce je zaměřena na výpočty a analýzu krystalové struktury a energetiky těchto fází. K práci bude využit pseudopotenciálový kód VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

Student zvládne práci v prostředí OS Linux; nastuduje příslušné kapitoly manuálu k programu VASP; v tomto programu provede výpočty výše uvedených struktur včetně přípravy potřebných vstupních souborů; zanalyzuje získaná data a srovná je s daty dostupnými v literatuře.

Literatura:

LEE, June Gunn. *Computational materials science : an introduction*. Boca Raton: CRC Press, 2012. xxi, 280. ISBN 9781439836163.

JENSEN, Frank. *Introduction to computational chemistry*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. xx, 599. ISBN 9780470011874.

GIUSTINO, Feliciano. *Materials modelling using density functional theory : properties and predictions*. Oxford: Oxford University Press, 2014. xiv, 286. ISBN 9780199662432.

Vedoucí práce:	doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.
Datum zadání práce:	9. 2. 2020
V Brně dne:	10. 2. 2020

Souhlasím se zadáním (podpis, datum):

.....
Jaroslav Drgoňa
student

.....
doc. Mgr. Jana Pavlů, Ph.D.
vedoucí práce

.....
doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D.
zástupce ředitele Ústavu chemie
pro pedagogické záležitosti

Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu vypracoval samostatne pod vedením vedúcej práce s využitím informačných zdrojov, ktoré sú v práci citované.

V Brne 14. júna 2020

.....
Jaroslav Drgoňa

Pod'akovanie

Na tomto mieste by som sa rád pod'akoval doc. Mgr. Jane Pavlů, Ph.D. za množstvo venovaného času, ochotu, pomoc a trpezlivosť pri vypracovávaní tejto záverečnej práce.

Obsah

1	Úvod	17
2	Teoretická časť	18
2.1	Teória funkcionálu hustoty.....	18
2.1.1	Hohenbergove-Kohnove teórémy.....	18
2.1.2	Kohnove-Shamove rovnice.....	21
2.1.3	Aproximácia lokálnej hustoty.....	22
2.1.4	Aproximácie zobecneného gradientu.....	23
2.1.5	Pseudopotenciály	24
2.2	VASP.....	25
2.2.1	Vstupné súbory.....	25
2.2.2	Výstupné súbory	27
2.3	Kryštalografia, štruktúra a vlastnosti materiálov.....	27
2.3.1	Kremík	29
2.3.2	Uhlík.....	30
2.3.3	Titán.....	31
2.3.4	Karbid kremíka.....	32
2.3.5	Disilicid titánu.....	33
3	Praktická časť	34
3.1	Použité metódy a postupy.....	34
3.2	Optimalizované technické parametre	34
3.2.1	Parameter ENCUT	34
3.2.2	Parameter KSPACING.....	36
3.2.3	Parameter SIGMA	38
3.3	Rovnovážne vlastnosti fáz.....	39
3.4	Tvorné entalpie	41

OBSAH

4 Záver	43
Literatúra	44

1 Úvod

Kvantovo-mechanické modelovanie je v súčasnosti často využívaný spôsob pri výskume materiálov. Jeho výhodou je šetrenie nákladov na experimentálny výskum. Zároveň poskytuje dáta, ktoré sa mnohokrát nedajú experimentálne získať, predpovedá správanie materiálov tam, kde experimenty ešte neboli prevedené a vysvetľuje javy a procesy odohrávajúce sa v materiáloch. Okrem materiálového výskumu si svoje využitie našlo aj v chémii, fyzike či biológii a vzhľadom k rastúcemu množstvu výpočtových strojov spolu so zdokonaľovaním používaných modelov sa dá predpovedať jeho ešte väčšie využitie v budúcnosti.

Z kvantovo-mechanického modelovania môžeme zistiť informácie o štruktúre fáz, ich energetike, magnetickom správaní, lokálnych nábojoch, silách pôsobiacich na jednotlivé atómy a množstvo ďalších údajov.

Cieľom tejto práce je pomocou kvantovo-mechanických výpočtov zistiť rovnovážne mriežkové parametre a minimálne celkové energie fáz β -SiC a C54 TiSi₂ a prvkov v nich obsiahnutých (t. j. kremíku v štruktúre diamantu, uhlíku vo forme grafitu a α -titánu) a následne z celkových energií vypočítať tvorné entalpie ΔH pre β -SiC a C54 vyjadrené vzhľadom k štandardným stavom prvkov.

Dôvodom výberu práve týchto fáz je fakt, že sú v posledných rokoch vďaka svojim vlastnostiam predmetom veľkého skúmania, s čím prichádzajú väčšie možnosti využitia a svetlé vyhliadky do budúcnosti. Rozsiahly výskum v prípade β -SiC ukázal veľký potenciál využitia v elektronike a v Mikro-Elektro-Mechanických Systémoch (MEMS)¹. C54 fáza TiSi₂ sa vyznačuje najnižším odporom spomedzi všetkých silicidov, dobrou termickou stabilitou a dobrou „prilnavosťou“ ku kremíkovým substrátom². Vďaka týmto vlastnostiam sa C54 TiSi₂ využíva na pokovovanie materiálov či ako spojovací vodič v integrovaných obvodoch².

Dáta získané v tejto práci následne poslúžia k štúdiu rozhraní v týchto fázach.

2 Teoretická časť

2.1 Teória funkcionálu hustoty

Teória funkcionálu hustoty (z anglického Density Functional Theory, skratka DFT)³⁻⁵ je momentálne jednou z najviac využívaných metód v rámci kvantovo-mechanických výpočtov a výpočtov elektrónovej štruktúry. DFT je populárna najmä vďaka svojej výpočtovej nenáročnosti a zároveň presnosti. DFT nevyužíva vlnovú funkciu, ale elektrónovú hustotu a práve v tom spočíva jej efektívnosť. Veľké množstvo premenných ($3N$, kde N je počet elektrónov) vo vlnovej funkcii nahradila elektrónová hustota s tromi premennými v podobe troch priestorových súradníc.

Základom DFT sú dva teorémy, ktoré publikovali Hohenberg a Kohn vo svojej práci v roku 1964⁶ a Kohnove-Shamove rovnice publikované o rok neskôr⁷.

2.1.1 Hohenbergove-Kohnove teorémy

Vývoj DFT odštartovali dva teorémy publikované v roku 1964⁶. Prvý z nich, nazývaný aj **existenčný teorém**, hovorí o vzťahu medzi externým potenciálom a elektrónovou hustotou⁴:

„Pre systém interagujúcich elektrónov je externý potenciál v_{ext} až na konštantu jednoznačne určený elektrónovou hustotou.“⁴

Dôsledkom tohto tvrdenia je, že energia E je jednoznačným funkcionálom elektrónovej hustoty ρ , matematicky:

$$E = E[\rho]. \quad (1)$$

Toto tvrdenie sa dá dokázať sporom⁴. Keby danej elektrónovej hustote ρ prislúchali dva rozdielne externé potenciály v_{ext1} a v_{ext2} a k nim príslušné Hamiltoniány $\hat{H}_1$ a $\hat{H}_2$ a vlnové funkcie ψ_1 a ψ_2 (tie si nemôžu byť rovné, keďže reprezentujú dve rôzne Schrödingerove rovnice⁶), potom by muselo platiť:

$$E_1 = \int \psi_1^* \hat{H}_1 \psi_1 d\tau < \int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 d\tau. \quad (2)$$

Výraz $d\tau$ v rovnici pritom odpovedá zmene súradníc v smere osí x, y a z , t. j. dx, dy a dz . Táto nerovnosť vychádza z faktu, že energia získaná pri použití nevlastnej funkcie Hamiltoniánu (v tomto prípade pri použití ψ_2 pre $\hat{H}_1$) musí byť vyššia než energia pri použití vlastnej vlnovej funkcie (ψ_1). Keďže oba Hamiltoniány sa líšia len externým potenciálom, dá sa pravá strana nerovnosti prepísať nasledovne:

$$\begin{aligned} \int \psi_2^* \hat{H}_1 \psi_2 d\tau &= \int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 d\tau + \int \psi_2^* (\hat{H}_1 - \hat{H}_2) \psi_2 d\tau = \\ &= E_2 + \int \rho(r)(v_1 - v_2) dr, \end{aligned} \quad (3)$$

kde dr je zmena elektrónových súradníc. Z toho plynie, že platí:

$$E_1 < E_2 + \int \rho(r)(v_1 - v_2) dr. \quad (4)$$

Rovnakým spôsobom by sme mohli postupovať aj opačne a nerovnosť by vyzerala nasledovne:

$$\int \psi_2^* \hat{H}_2 \psi_2 d\tau < \int \psi_1^* \hat{H}_2 \psi_1 d\tau, \quad (5)$$

respektíve:

$$E_2 < E_1 + \int \rho(r)(v_2 - v_1) dr. \quad (6)$$

Sčítaním rovníc (4) a (6) dostaneme nerovnosť:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1, \quad (7)$$

čo je spor, ktorý nemôže platiť. Predpoklad, že jednej elektrónovej hustote tak prislúchajú dva rôzne externé potenciály je tak nesprávny.

Obecne sa dá funkcionál energie $E[\rho]$ zapísať nasledovne:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{T} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{V}_{ee} \psi d\tau + \int \psi^* v_{ext} \psi d\tau = \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho], \end{aligned} \quad (8)$$

kde $\hat{T}$ je operátor kinetickej energie interagujúcich elektrónov, $\hat{V}_{ee}$ je operátor potenciálnej energie popisujúci interakciu elektrónov medzi sebou, $T[\rho]$ je funkcionál kinetickej energie interagujúcich elektrónov, $V_{ee}[\rho]$ je funkcionál potenciálnej energie interakcie elektrónov a $V_{ne}[\rho]$ predstavuje funkcionál potenciálnej energie charakterizujúci interakciu elektrónov s jadrom. Súčtom funkcionálov $T[\rho]$ a $V_{ee}[\rho]$ dostaneme Hohenbergov-Kohnov funkcionál $F_{HK}[\rho]$. Funkcionál interakcie elektrónov s jadrom sa dá vyjadriť ako:

$$V_{ne}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr. \quad (9)$$

Dostávame tak finálne vyjadrenie pre funkcionál celkovej energie:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (10)$$

Problémom je, že nepoznáme presný tvar Hohenbergovho-Kohnovho funkcionálu a nevieme, ako pre daný systém získať správnu elektrónovú hustotu ρ . S druhým z týchto problémov nám pomáha druhý Hohenbergov-Kohnov teorém nazývaný aj **variačný princíp**⁴:

„Predpokladajme, že externému potenciálu v_{ext} prislúcha elektrónová hustota ρ_0 . Potom pre akúkoľvek inú elektrónovú hustotu ρ' bude platiť:

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \text{.}^{\text{“4}} \quad (11)$$

Z tohto teorému plynie, že pre každý externý potenciál $v_{ext}[\rho]$ odpovedá energia základného stavu systému globálnemu minimu tohto funkcionálu, t. j. minimálnej energii. Preto funkcionál $E[\rho]$ sám o sebe stačí na určenie presnej energie a elektrónovej hustoty základného stavu.

Principiálne ide o hľadanie elektrónovej hustoty, pri ktorej bude energia najnižšia.

Posledným problémom, ktorý bráni praktickému využitiu DFT je neznalosť Hohenbergovho-Kohnovho funkcionálu $F_{HK}[\rho]$. Práve tým sa zaoberajú Kohnove-Shamove rovnice.

2.1.2 Kohnove-Shamove rovnice

Hľadaním funkcionálu $F_{HK}[\rho]$ sa zaoberali Kohn a Sham vo svojej práci „*Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*“⁷ publikovanej v roku 1965. Ako bolo uvedené v predchádzajúcej kapitole, tento funkcionál sa skladá z príspevku funkcionálu kinetickej energie interagujúcich elektrónov $T[\rho]$ a funkcionálu interakcie elektrónov medzi sebou $V_{ee}[\rho]$. Práve vyjadrenie funkcionálu pre kinetickú energiu interagujúcich elektrónov je najväčším problémom, a práve ním sa Kohn a Sham zaoberali. Prišli s teóriou, podľa ktorej môžeme kinetickú energiu vyjadriť ako:

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i \Delta_i \varphi_i dr_i, \quad (12)$$

kde N je počet elektrónov, i predstavuje i -tý elektrón a φ_i molekulový orbitál, v ktorom sa tento elektrón nachádza. V praxi to teda znamená, že vypočítame kinetickú energiu pre každý elektrón popísaný jedoelektrónovou vlnovou funkciou a tieto energie sčítame⁸. Následne sa zostaví fiktívny systém neinteragujúcich elektrónov, ktorého elektrónová hustota je rovná elektrónovej hustote reálneho systému. Funkcionál energie potom môžeme rozpísať ako:

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{nekl}(\rho) + \{T[\rho] - T_n[\rho]\} + \int v_{ext}\rho dr, \quad (13)$$

kde $T_n[\rho]$ predstavuje kinetickú energiu neinteragujúceho systému, druhý člen klasickú medzielektrónovú repulziu, $V_{nekl}(\rho)$ je korelačná a výmenná energia elektrónov, člen v zloženej zátvorke je rozdiel medzi kinetickou energiou reálneho a neinteragujúceho systému elektrónov a posledný člen odpovedá interakcii elektrónov s jadrami^{7,8}. Súčet tretieho a štvrtého člena rovnice sa nazýva tiež výmenno-korelačný potenciál $E_{xc}[\rho]$, pre ktorý platí:

$$E_{XC}[\rho] = V_{nekl}(\rho) + \{T[\rho] - T_n[\rho]\}. \quad (14)$$

Následne riešime jednoelektrónové rovnice Schrödingerovho typu, ktoré majú tvar:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}\right)\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (15)$$

kde ϵ_i sú energie orbitálov φ_i a V_{eff} je efektívny potenciál, ktorý môžeme vyjadriť ako:

$$V_{eff} = v_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}. \quad (16)$$

V tejto rovnici v_{ext} predstavuje externý potenciál, druhý člen vyjadruje Coulombovskú repulziu medzi dvoma elektrónmi a výmenno-korelačný potenciál V_{xc} je funkcionálna derivácia výmenno-korelačného funkcionálu $E_{XC}[\rho]$ ⁸.

Spojením rovníc (15) a (16) získame rovnice, ktoré sa nazývajú Kohnove-Shamove. Ich riešením dostaneme súbor molekulových orbitálov, s pomocou ktorých vyjadríme elektrónovú hustotu podľa vzťahu:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2. \quad (17)$$

Túto hustotu následne dosadíme do funkcionálu vyjadreného v Rovnici 13 a tak zistíme hľadanú energiu⁸.

2.1.3 Aproximácia lokálnej hustoty

Aproximácia lokálnej hustoty (z anglického Local Density Approximation, LDA) vychádza z modelu homogénneho elektrónového plynu (Homogeneous Electron Gas, HEG)⁸ a ide o najstaršiu aproximáciu, ktorá nám pomáha zistiť hodnotu výmenno-korelačnej energie. Ide o hypotetický stav, kde máme konštantnú elektrónovú hustotu pre celý systém. Model sa však dá využiť aj na systémy, kde je elektrónová hustota nehomogénna; teda v oblasti jadra je veľká a postupne sa znižuje. V prípade LDA celý priestor rozdelíme na nekonečný počet malých častí, v rámci

ktorých zistíme elektrónovú hustotu a energiu. Tieto energie následne sčítame. Matematicky sa tento postup dá zapísať ako:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon(\rho(r)) dr, \quad (18)$$

kde $\varepsilon(\rho(r))$ je výmenno-korelačná energia HEG a ρ je elektronová hustota. Výmenno-korelačnú energiu môžeme ďalej rozdeliť na príspevok korelačný a výmenný. Pre výmennú energiu v HEG poznáme vzťah:

$$V_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

Zisťovanie korelačnej energie je problematickejšie a presný vzťah nepoznáme. Existujú však numerické metódy, ktorými ju môžeme zistiť.

Vylepšením pôvodnej LDA je spinovo závislá aproximácia lokálnej hustoty (z anglického Local Spin Density Approximation, LSDA)⁹. Tá pracuje zvlášť s elektrónovou hustotou elektrónov so spinom smerujúcim jedným smerom a zvlášť s hustotou elektrónov so spinom opačným.

L(S)DA funguje dobre len v systémoch s pomaly sa meniacou elektrónovou hustotou, napríklad v systémoch pevných látok s delokalizovanými elektrónmi. Naopak, v systémoch ktoré obsahujú vodíkové väzby či Van der Waalsove sily nie je presná. Ďalším problémom L(S)DA je podhodnocovanie mriežkových parametrov³. V súčasnosti L(S)DA pri analýzach niektorých systémov nahradili iné metódy a jej prípadné použitie musí byť vždy riadne opodstatnené.

2.1.4 Aproximácie zobecneného gradientu

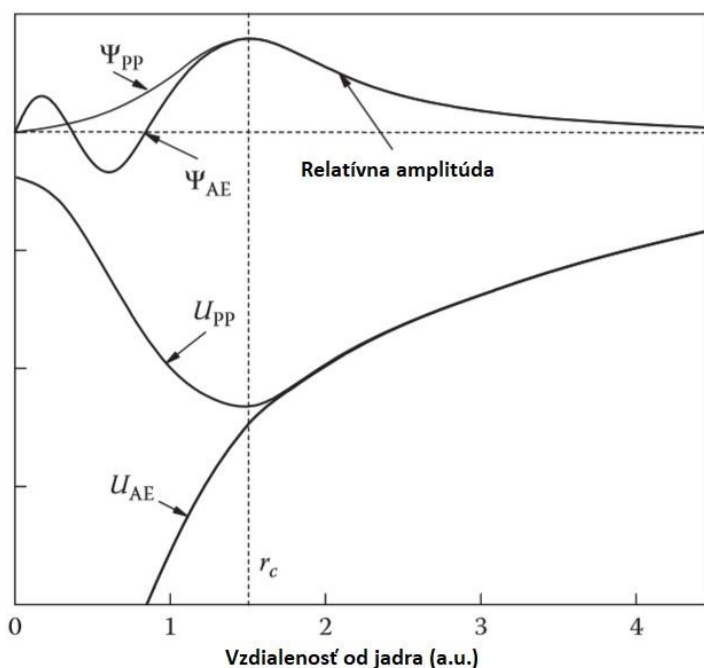
Vylepšením LDA sú funkcionály aproximácie zobecneného gradientu (z anglického General Gradient Approximation, GGA)¹⁰. Tie okrem hodnoty elektrónovej hustoty využívajú aj informácie o jej gradiente. V prípade GGA sa výmenno-korelačná energia dá vyjadriť ako:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) f(\rho, \nabla \rho) dr. \quad (20)$$

Tieto funkcionály často obsahujú nastaviteľné parametre a ich tvar je často zložitý. Príkladom v súčasnosti často používaného funkcionálu GGA je funkcionál označovaný ako Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)¹¹.

2.1.5 Pseudopotenciály

Je známe, že vlastnosti väčšiny systémov ovplyvňujú najmä valenčné elektróny. Elektróny nachádzajúce sa blízko jadra, tzv. „core“ elektróny, sú silno viazané k jadru a na tvorbe chemickej väzby sa prakticky nezúčastňujú. Z výpočtového hľadiska je teda možné zanedbať príspevky týchto elektrónov a pracovať len s elektrónmi valenčnými. To nám umožňujú práve pseudopotenciály¹². Tie využívajú aproximáciu „zamrznutých jadier“, ktorá úplne zanedbáva atómové jadro spolu s „core“ elektrónmi a valenčné elektróny sa tak prakticky stávajú najnižšie položenými elektrónmi v atóme. Najväčšou výhodou použitia pseudopotenciálov je výrazné zníženie náročnosti výpočtov pri zachovaní presnosti výsledkov. Princíp pseudopotenciálov a im odpovedajúcich vlnových funkcií je zobrazený na Obrázku 1.



Obrázok 1: Schematické zobrazenie vlnovej funkcie všetkých elektrónov ψ_{AE} a pseudovlnovej funkcie ψ_{PP} spolu s príslušnými potenciálmi U_{AE} a U_{PP} . r_c označuje medznú vzdialenosť, od ktorej sa pseudopotenciálna vlnová funkcia a reálna vlnová funkcia zhodujú³.

2.2 VASP

VASP (z anglického Vienna Ab-initio Simulation Package)^{3,13-15} je program určený na kvantovo-mechanické modelovanie materiálov a výpočty elektrónovej štruktúry. Program bol vyvinutý pánmi Furthmüllerom a Kresseom vo Viedni a začal sa používať v roku 1996^{13,15}. VASP rieši Schrödingerove rovnice a to buď prostredníctvom teórie funkcionálu hustoty (DFT), kde rieši Kohnove-Shamove rovnice alebo prostredníctvom Hartreeho-Fockovej (HF) aproximácie. Použiť sa dá aj hybridný funkcionál, ktorý kombinuje DFT a HF aproximáciu. Interakciu medzi iónmi a elektrónmi popisuje VASP pomocou ultra-softových Vanderbiltových pseudopotenciálov (US-PP)¹⁶ alebo metódy projektovaných pridružených vln (Projector-Augmented Wave method, PAW)¹⁷. To umožňuje zníženie počtu rovinných vln na atóm pre prechodné kovy a prvky druhej periódy periodickej tabuľky¹⁷ (bór, uhlík, dusík, kyslík, fluór) a teda aj zmenšenie náročnosti výpočtov. VASP na svoje výpočty používa operačný systém Linux.

2.2.1 Vstupné súbory

Prvým vstupným súborom programu VASP je súbor **INCAR**¹⁴. Ide o základný vstupný súbor, ktorý obsahuje množstvo parametrov. Práve tieto parametre určujú, akým spôsobom bude prebiehať samotný výpočet. Každý riadok v INCAR-e pozostáva z názvu parametru, znaku rovnosti „=“ a hodnoty daného parametra. Jedným zo základných parametrov, ktoré INCAR môže obsahovať, je parameter ENCUT¹⁴, ktorý udáva maximálnu povolenú energiu rovinných vln v elektrónvoltoch (eV). V praxi to znamená, že výpočet pracuje len s rovinnými vlnami, ktorých kinetická energia je nižšia ako hodnota ENCUT-u a tým pádom sa znižuje náročnosť výpočtu. Vylúčením vln s vyššou kinetickou energiou sa však znižuje aj presnosť výpočtu. Je preto potrebné nájsť optimálnu hodnotu tohto parametru, ktorá zabezpečí dostatočnú presnosť výsledkov (splní konvergenčné kritérium) pri čo najmenšej náročnosti. Druhým parametrom, ktorého optimálnu hodnotu treba hľadať, je parameter KSPACING¹⁴. Tento parameter nahradil v novších verziách VASP-u vstupný súbor KPOINTS a udáva najmenšiu povolenú vzdialenosť medzi k-bodmi v jednotkách Ångström⁻¹ (Å⁻¹). Čím nižšiu hodnotu parameter KSPACING nadobúda, tým viac k-bodov sa v štruktúre nachádza a tým sa zvyšuje presnosť aj náročnosť výpočtu. Okrem ENCUT-u a KSPACING-u ale

INCAR obsahuje aj množstvo ďalších parametrov, ako napríklad parameter NSW, udávajúci maximálny počet iterácií pri relaxácii, parameter EDIFF, ktorý určuje maximálny povolený rozdiel vo dvoch po sebe idúcich celkových energiách a energiách pásovej štruktúry v elektronickej selfkonzistentnej slučke, parameter EDIFFG, ktorý určuje maximálny povolený rozdiel v celkových energiách (alebo maximálnu veľkosť síl pôsobiacych na atómy v prípade zápornej hodnoty) v slučke iónovej relaxácie atď'.

Druhým vstupným súborom je súbor **POSCAR**¹⁴. Tento súbor obsahuje informácie o štruktúre systému (mriežkových parametroch a uhloch medzi nimi, pozíciách a typoch atómov,...). Prvý riadok v súbore slúži ako komentár a zvyčajne popisuje kryštalovú štruktúru systému. V druhom riadku sa nachádza „škálovací“ parameter, ktorým sa násobia všetky mriežkové vektory. Tie sú uvedené v ďalších troch riadkoch, pričom každý riadok nesie hodnoty pre jeden vektor. Prvý stĺpec na každom riadku udáva (v Å) hodnotu na ose x, druhý stĺpec na ose y a tretí na ose z. Práve tieto tri vektory spolu so „škálovacím“ parametrom definujú celú výpočtovú bunku systému. Ďalšie dva riadky udávajú počty atómov daného typu. POSCAR taktiež obsahuje informácie o pozíciách jednotlivých atómov v bunke. Každý atóm je definovaný na samostatnom riadku a ich počet musí súhlasiť s počtom atómov v bunke. Názorný príklad súboru POSCAR je uvedený na Obrázku 2.

```
diam Si (2xfcc 0 0 0 a 1/4 1/4 1/4)
1.0
    5.4309000969    0.0000000000    0.0000000000
    0.0000000000    5.4309000969    0.0000000000
    0.0000000000    0.0000000000    5.4309000969
Si
8
Direct
    0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
    0.0000000000    0.5000000000    0.5000000000
    0.5000000000    0.0000000000    0.5000000000
    0.5000000000    0.5000000000    0.0000000000
    0.2500000000    0.2500000000    0.2500000000
    0.2500000000    0.7500000000    0.7500000000
    0.7500000000    0.2500000000    0.7500000000
    0.7500000000    0.7500000000    0.2500000000
```

Obrázok 2: Vstupný súbor POSCAR pre výpočtovú bunku kremíku v štruktúre diamantu.

Tretím vstupným súborom je POTCAR¹⁴. Ten udáva hodnotu pseudopotenciálov pre každý druh atómu, ktorý sa v systéme nachádza. Okrem toho obsahuje aj informácie o hmotnosti atómov, valenčnej vrstve

a podobne. V novších verziách programu VASP môže POTCAR obsahovať aj parametre ENMAX a ENMIN. Najvyššia hodnota parametru ENMAX v POTCAR-e následne definuje predvolené nastavenie pre parameter ENCUT, ktoré môže byť zmenené v INCAR súbore. Poradie a spôsob, akým sú informácie v POTCAR-e zapísané sú pre výpočet dôležité a preto sa neodporúča tento súbor upravovať.

2.2.2 Výstupné súbory

Výstupné súbory nám poskytujú informácie o výpočtoch a nájdeme v nich výsledky, ktoré sme chceli zistiť.

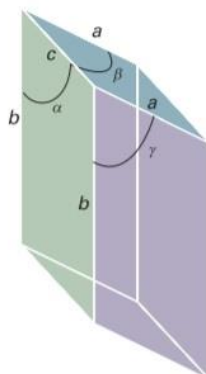
Prvým podstatným výstupným súborom je **OSZICAR**¹⁴, ktorý nám poskytuje informácie o konvergenčnej rýchlosti a o aktuálnom výpočtovom kroku. Nájdeme v ňom tiež hodnoty celkovej energie, voľnej energie, rozdiel vo voľných energiách dvoch po sebe idúcich krokov či počet vykonaných krokov do dosiahnutia konvergenzie v prípade dokončeného výpočtu.

Ďalším často používaným súborom je **OUTCAR**. Je to hlavný výstupný súbor, v ktorom sú zhrnuté všetky výsledky výpočtu. Nájdeme v ňom údaje o magnetických momentoch, energiách, lokálnych nábojoch, silách a množstvo ďalších informácií.

Významný je aj súbor **CONTCAR**¹⁴, ktorý má rovnaký formát ako vstupný súbor POSCAR. Do CONTCAR-u sa po každom iónovom kroku výpočtu zapíše novozistená štruktúra (mriežkové vektory a pozície atómov). CONTCAR-om sa tak dá nahradiť POSCAR v prípade, že výpočet chceme zopakovať s novými štruktúrnymi údajmi. To sa využíva napríklad pri štruktúrnych relaxáciách.

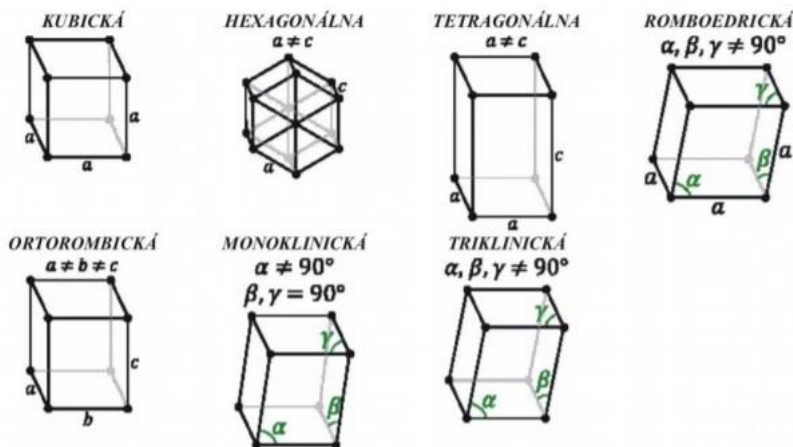
2.3 Kryštalografia, štruktúra a vlastnosti materiálov

Kryštalická štruktúra pevných látok popisuje vnútorné usporiadanie kryštálov. Jej základnou jednotkou je elementárna bunka (Obrázok 3). Ide o rovnobežnosten, ktorý je charakterizovaný tromi mriežkovými parametrami a , b a c (udávajú dĺžky strán elementárnej bunky) a uhlami α , β a γ ¹⁸.



Obrázok 3: Príklad elementárnej bunky s mriežkovými parametrami a , b a c a uhlami α , β a γ ¹⁸.

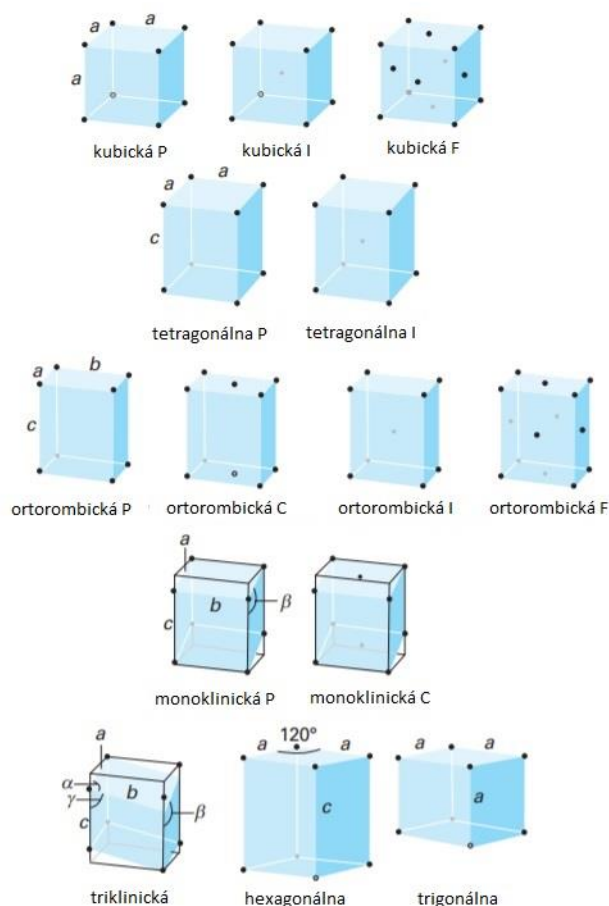
Na základe symetrie elementárnej bunky môžeme kryštály rozdeliť na 32 oddelení súmernosti, ktoré sa ďalej rozdeľujú do 7 kryštalografických sústav (viď Obrázok 4) – triklinickej (trojklonnej), monoklinickej (jednoklonnej), ortorombickej (kosoštvorcovej), tetragonálnej (štvorcovej), hexagonálnej (šesťuholníkovej), trigonálnej (romboedrickej) a kubickej (kockovej)¹⁹.



Obrázok 4: Kryštalografické sústavy²⁰.

Kryštálovú štruktúru si môžeme predstaviť ako sústavu bodov (uzlov) pravidelne rozmiestnených v priestore. Táto sústava sa nazýva tiež kryštálová mriežka¹⁹. V súčasnosti poznáme 14 jednoznačných kryštálových mriežok, ktoré nazývame tiež Bravaisove¹⁸. Práve v uzloch sa nachádzajú atómy tvoriace danú molekulu alebo ťažiská molekúl (nemusia byť totožné s atómami)¹⁹. Na základe toho, kde v základnej bunke sa tieto uzly

nachádzajú, môžeme mriežky rozdeliť na primitívne (P, uzly sú len vo vrcholoch), telesne centrované (I, okrem vrcholov je uzol aj v priesečníku telesových uhlopriečok), plošne centrované (F, uzly sa nachádzajú vo vrcholoch a v strede všetkých plôch základnej bunky) a bázicky centrované (C, uzly sú vo vrcholoch a v priesečníku uhlopriečok dvoch oproti sebe ležiacich strán). Pre lepšiu ilustráciu je všetkých 14 Bravaisových mriežok znázornených na Obrázku 5:

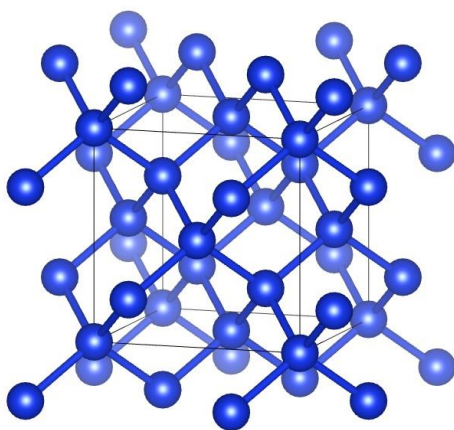


Obrázok 5: Bravaisove mriežky¹⁸.

2.3.1 Kremík

Kremík je prvok 14. skupiny a po kyslíku druhý najrozšírenejší prvok v zemskej kôre (27,2%), pričom ho obsahuje približne tretina všetkých známych nerastov. Kvôli svojej veľkej afinite ku kyslíku sa však vo voľnej prírode vyskytuje takmer výhradne vo forme kyslíkatých zlúčenín²¹.

Elementárny kremík sa priemyselne vyrába redukciou kremenca alebo piesku čistým koksom v elektrickej oblúkovej peci²². Je to modrosivá, lesklá a krehká kryštalická látka s teplotou topenia 1420 °C²¹. Kremík o vysokej čistote sa využíva najmä v elektronike, napríklad na výrobu tranzistorov. Kryštalizuje v kubickej sústave so štruktúrou podobnou diamantu (viď Obrázok 6).



Obrázok 6: Štruktúra elementárneho kremíku.

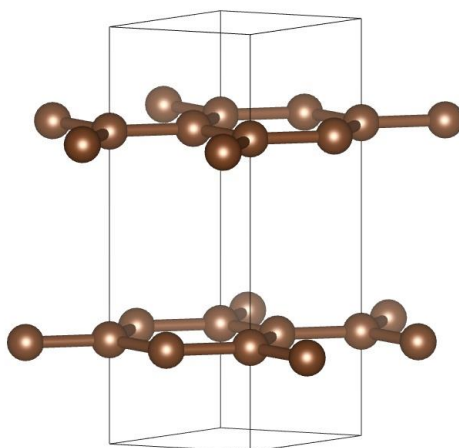
2.3.2 Uhlík

Uhlík je podobne ako kremík prvkom 14. skupiny. Napriek tomu sú však chemické vlastnosti uhlíku a kremíku výrazne odlišné. Jedným z hlavných dôvodov je približne polovičná energia väzby Si-Si oproti väzbe C-C. To umožňuje uhlíku jeho charakteristickú schopnosť reťazenia, ktorú u kremíku nepozorujeme. Rovnako aj väzby Si-H sú podstatne slabšie ako väzby C-H. Väzby s kyslíkom sú naopak silnejšie v prípade kremíku²¹.

Uhlík sa vyskytuje v niekoľkých alotropických modifikáciách, pričom dve najvýznamnejšie sú diamant a grafit. Práve grafit je jednou z látok študovaných v tejto práci.

Grafit sa vyznačuje vrstevnatou štruktúrou. Jeho kryštály sú mäkké a medzi jednotlivými vrstvami ľahko štiepateľné. Je tiež dobrým vodičom elektriny a tepla. Vzdialenosť medzi vrstvami je približne 3,35 Å²³ a vzdialenosť medzi jednotlivými atómami uhlíku 1,415 Å²³. Využitie grafitu v praxi je veľmi široké. Vo veľmi čistej forme sa používa napríklad ako moderátor neutrónov v jadrových reaktoroch²².

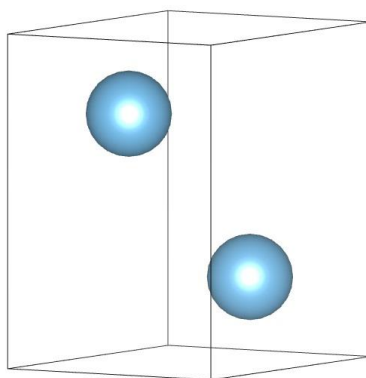
V skutočnosti sa aj grafit vyskytuje v dvoch modifikáciách²³. V hexagonálnej α -forme (Obrázok 7), ktorá je stabilnejšia a v romboedrickej β -forme²¹.



Obrázok 7: Štruktúra α -grafitu.

2.3.3 Titán

Titán je striebrolesklý kov (v zemskej kôre 7. najrozšírenejší²¹) kryštalizujúci za bežných podmienok v hexagonálnej sústave (Obrázok 8). Táto štruktúra titánu sa označuje ako α -forma a je stabilná do 882°C. Po prekročení tejto teploty titán prechádza do kubickej, telesne-centrovanej β -formy.



Obrázok 8: Štruktúra α -titánu.

Teplota topenia elementárneho titánu je približne 1610°C a v čistej forme bol prvýkrát pripravený v roku 1910 redukciou tetrachloridu titaničitého sodíkom²⁴. Zliatiny titánu sú ľahké a odolné voči extrémnemu tlaku a teplotám. Vďaka tomu sa používajú napríklad v leteckom priemysle, ich využitie je však omnoho širšie²⁴.

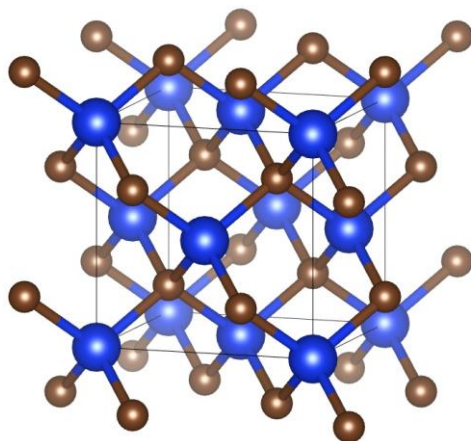
2.3.4 Karbid kremíka

Karbid kremíka (SiC, karborundum) je polovodič a v čistom stave bezfarebná kryštalická látka, ktorá je termicky stála (do 2200°C) a chemicky inertná²¹. Vyznačuje sa svojou výraznou tvrdosťou (9,5 na Mohsovej stupnici), vďaka čomu našla svoje využitie ako brúsny materiál.

Je známych minimálne 200 kryštalických modifikácií SiC založených na hexagonálnej α -forme a kubickej β -forme. α -SiC (tiež 6H-SiC) je termodynamicky stabilnejšia forma vznikajúca pri teplotách v rozmedzí 2000 - 2500°C reakciou kremeňa s grafitom. Menej stabilná β -forma (tiež 3C-SiC) sa dá alternatívne pripraviť zahrievaním veľmi čistých zŕn kremíku s grafitom pri teplote 1500°C ²².

SiC je termicky stabilnejší ako ktorákoľvek iná binárna zlúčenina kremíka. Je odolný voči atakom väčšiny vodných roztokov kyselín (dokonca aj kyseliny fluorovodíkovej) a vďaka ochrannej vrstve SiO_2 oxiduje na vzduchu iba pri teplotách vyšších ako 1000°C ²².

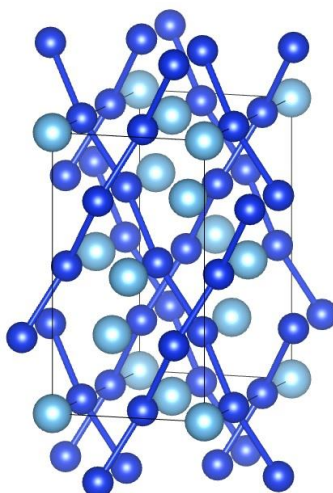
Táto práca je zameraná na β -SiC, ktorého štruktúra je znázornená na Obrázku 9.



Obrázok 9: Štruktúra β -SiC. Hnedou farbou sú znázornené atómy uhlíku a modrou farbou atómy kremíku.

2.3.5 Disilicid titánu

Disilicid titánu (TiSi_2) je intermetalická látka, ktorá sa vďaka svojmu nízkemu odporu a termickej stabilite používa vo forme tenkých filmov na pokovovanie materiálov^{25,26}. Sú známe 3 kryštalické štruktúry TiSi_2 : C54, C49 a C40, pričom praktické využitie majú najmä prvé dve menované. Metastabilná fáza C49 sa formuje pri teplotách okolo 450-550°C, zatiaľ čo fáza C54, ktorá sa považuje za termodynamicky stabilnú, vzniká pri teplotách nad 700°C²⁵. Fáza C54 sa tiež vyznačuje veľmi nízkym odporom ($\sim 15 \mu\Omega \text{ cm}$)²⁶. Výhody vo využívaní jednej či druhej fázy dodnes nie sú úplne objasnené a sú predmetom ďalších experimentov. Táto práca je zameraná na analýzu štruktúry fázy C54, ktorá je znázornená na Obrázku 10.



Obrázok 10: Štruktúra C54 fázy TiSi_2 . Tmavomodrou farbou sú znázornené atómy kremíku a modro-sivou farbou atómy titánu.

3 Praktická časť

3.1 Použité metódy a postupy

V tejto práci boli všetky výpočty prevedené v programe VASP (vid' kapitola 2.2) verzia 5.4.1, ktorý využíva DFT (vid' kapitola 2.1) a metódu projektových pridružených vln (PAW)¹⁷. Príspevok výmenno-korelačného potenciálu bol zistený pomocou GGA (vid' kapitola 2.1.4) za použitia funkcionálu PBE¹¹.

Analyzované boli nasledujúce fázy: kremík v štruktúre diamantu, grafit, α -titán, β -SiC a C54 fáza TiSi_2 . Prvým krokom pri všetkých výpočtoch bola optimalizácia parametrov ENCUT a KSPACING. V prípade kovových materiálov (titánu a TiSi_2) bol optimalizovaný aj parameter SIGMA. S optimálnymi hodnotami vyššie zmienených parametrov bola následne prevedená štruktúrna relaxácia a získané mriežkové parametre boli porovnané s experimentálnymi a vypočítanými hodnotami dostupnými v literatúre. V prípade β -SiC a C54 fázy TiSi_2 bola vypočítaná aj tvorná entalpia ΔH , vyjadrená vzhľadom k referenčným stavom čistých prvkov. Výpočty pre všetky systémy boli prevedené pri teplote 0 K (-273,15°C), čo môže spôsobiť mierne rozdiely medzi výsledkami zistenými v rámci tejto práce a experimentálnymi hodnotami.

Obrázky štruktúr boli vyhotovené v programe VESTA²⁷.

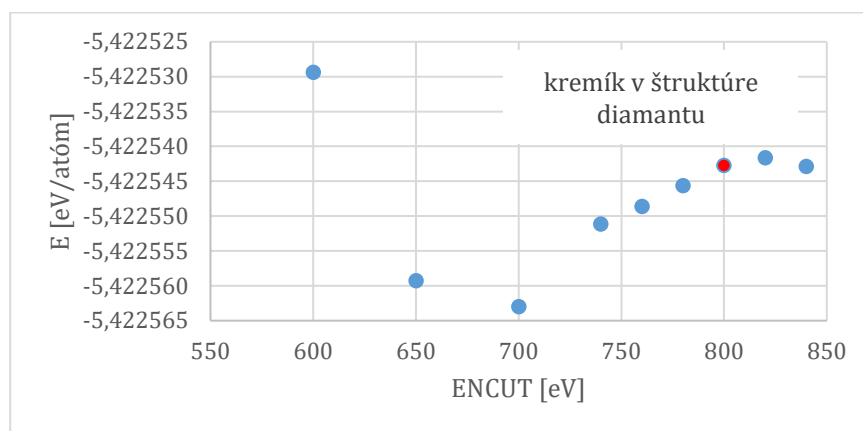
3.2 Optimalizované technické parametre

Optimalizácia technických parametrov slúži na zistenie ich optimálnych hodnôt, s ktorými sú následne prevedené relaxačné výpočty s dostatočnou presnosťou pri prijateľnej časovej a hardwarovej náročnosti.

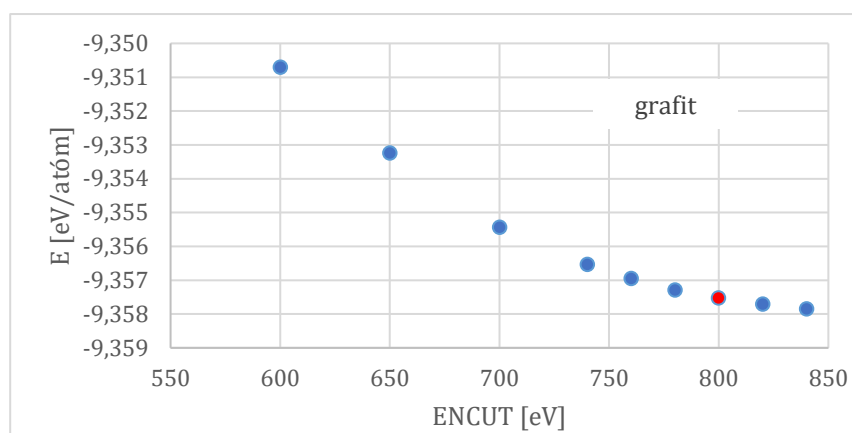
3.2.1 Parameter ENCUT

Prvým optimalizovaným parametrom bol parameter ENCUT, udávajúci maximálnu energiu rovinných vln v jednotkách elektrónvolt (eV). Ako konvergenčné kritérium bola zvolená hodnota $5,1 \cdot 10^{-4}$ eV/atóm a závislosť celkovej energie na atóm na parametri ENCUT bola analyzovaná pre ENCUT v rozmedzí 650-840 eV. Získané hodnoty celkovej energie na atóm v závislosti na parametri ENCUT sú zobrazené v Grafoch 1 (a)-(e).

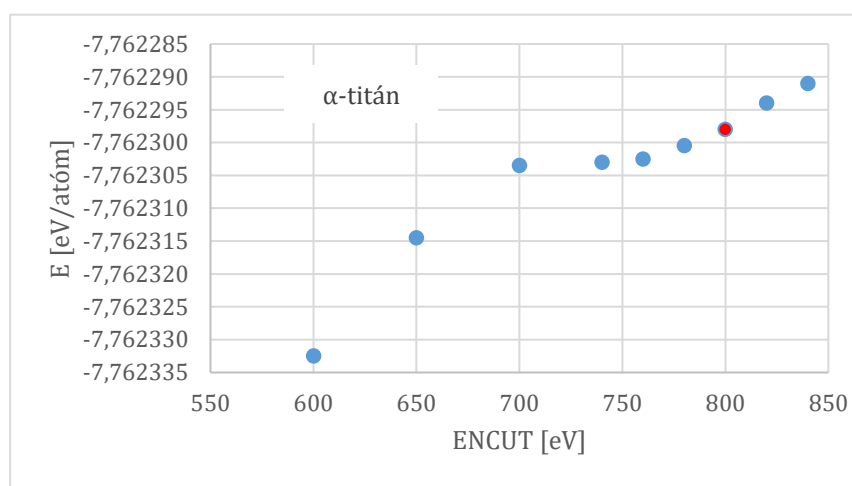
a)

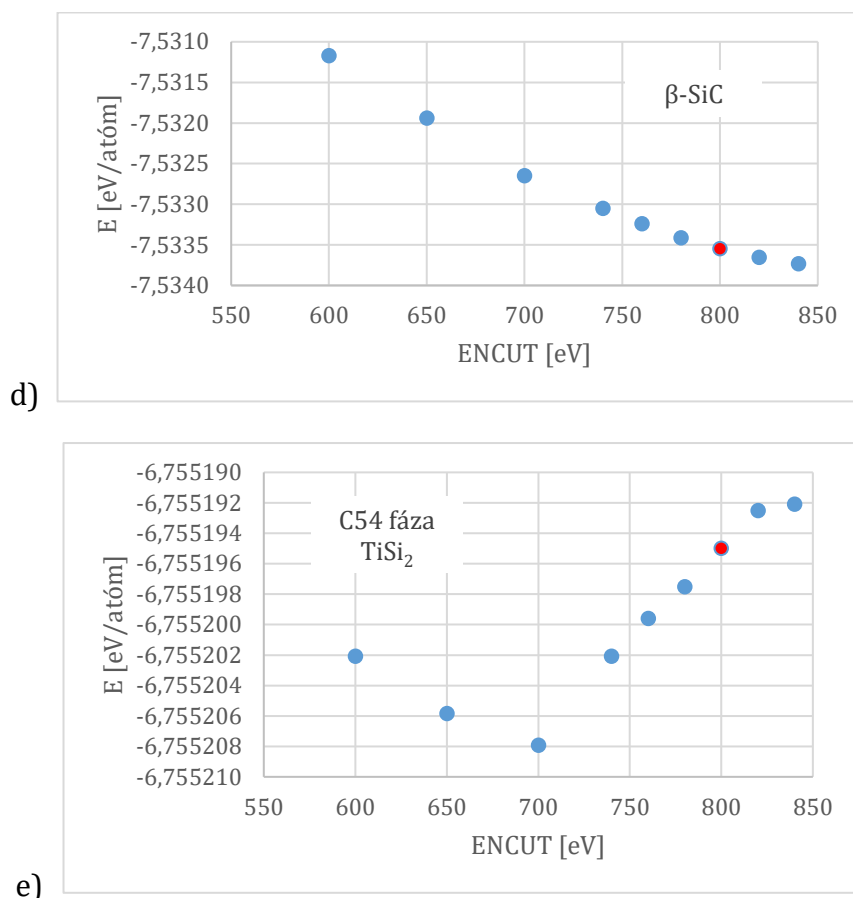


b)



c)

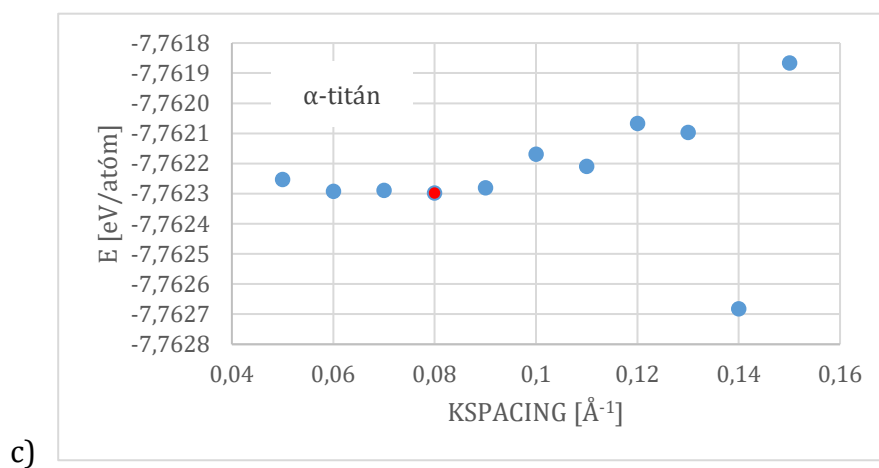
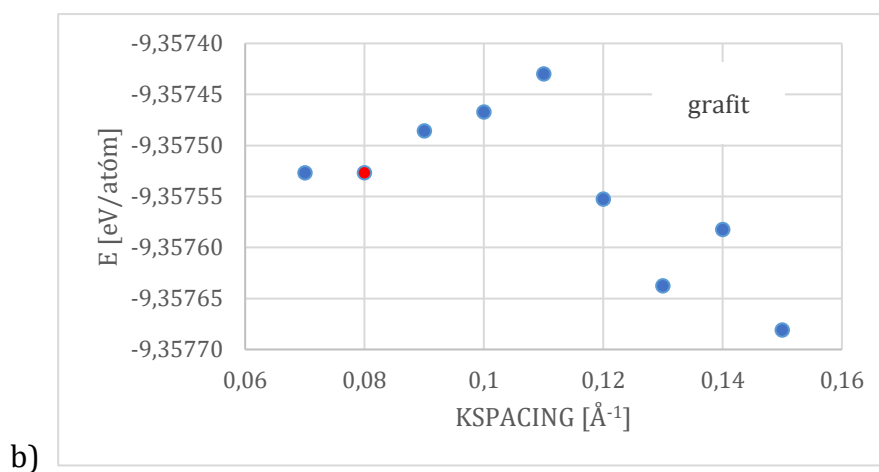
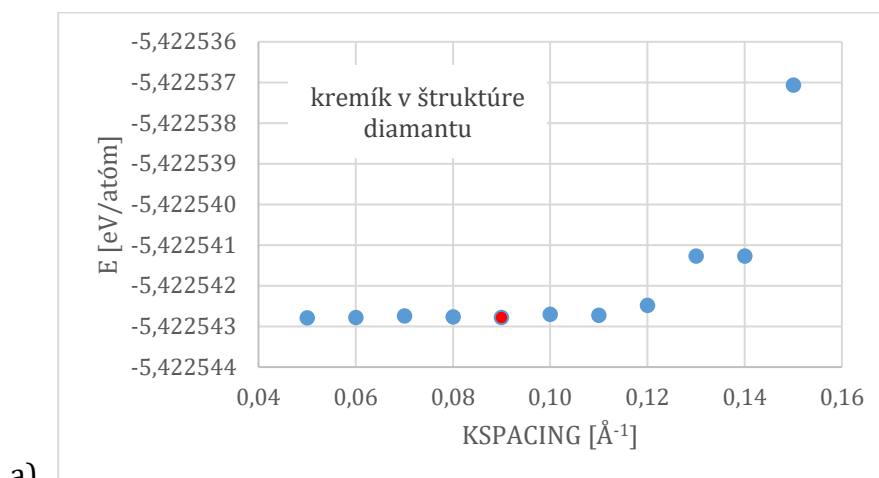


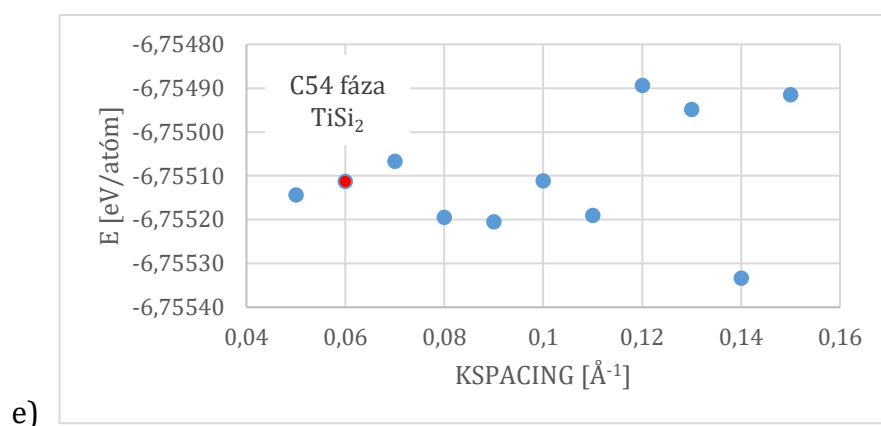
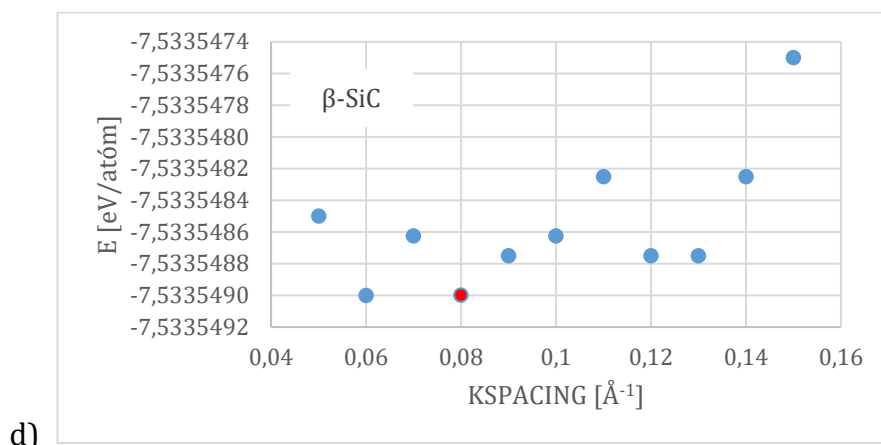


Graf 1: Závislosť celkovej energie na atóm na parametri ENCUT pre kremík v štruktúre diamantu (a), grafit (b), α -titán (c), β -SiC (d) a C54 fázu TiSi₂(e). Červeným bodom je označená optimálna hodnota 800eV.

3.2.2 Parameter KSPACING

Druhým optimalizovaným parametrom bol parameter KSPACING. Ten určuje najmenšiu povolenú vzdialenosť medzi k-bodmi v jednotkách $\text{\AA}^{-1}$. Konvergenčné kritérium bolo pre všetky štruktúry $5,1 \cdot 10^{-5}$ eV/atóm a parameter ENCUT bol nastavený na skôr zistenú optimálnu hodnotu 800 eV pre všetky štruktúry. Pre kremík v štruktúre diamantu bola optimálna hodnota parametru určená ako $0,09 \text{\AA}^{-1}$ (sieť k-bodov $13 \times 13 \times 13$) a pre grafit, β -SiC a α -titán ako $0,08 \text{\AA}^{-1}$ (sieť k-bodov $37 \times 37 \times 12$ pre grafit, $18 \times 18 \times 18$ pre β -SiC a $32 \times 32 \times 17$ pre α -titán). Pre C54 fázu TiSi₂ bola ako optimálna zvolená hodnota $0,06 \text{\AA}^{-1}$ (sieť k-bodov $13 \times 22 \times 13$). Vypočítané hodnoty celkovej energie na atóm v závislosti na parametri KSPACING sú znázornené v Grafoch 2(a)-(e).



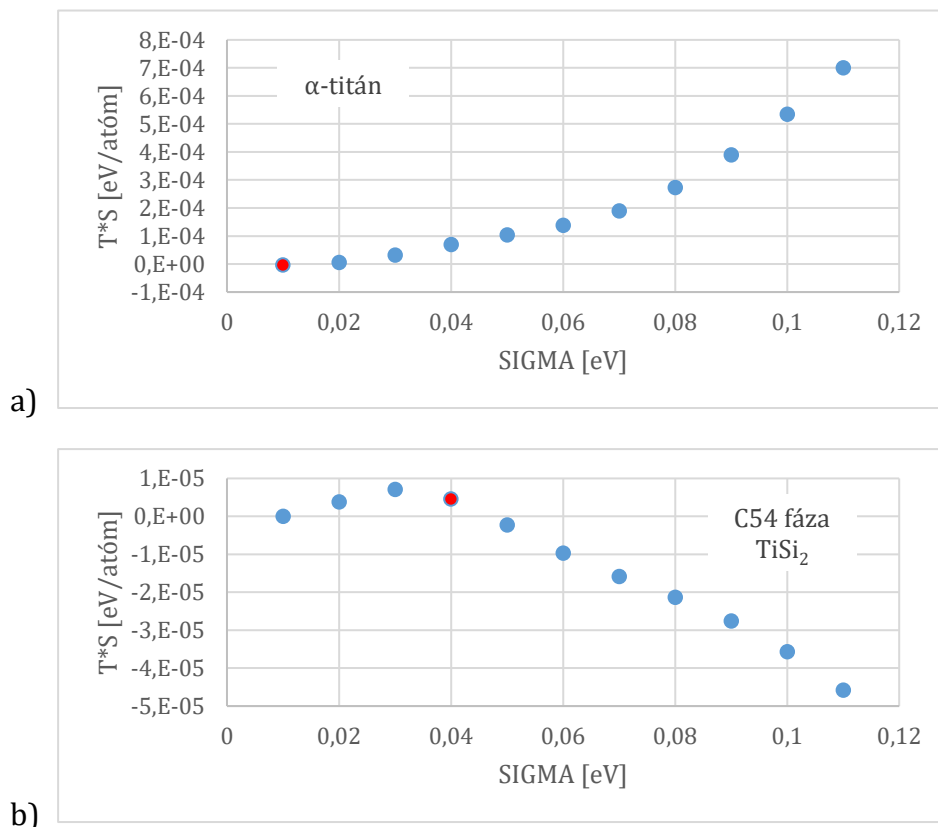


Graf 2: Závislosť celkovej energie na parametri KSPACING pre kremík v štruktúre diamantu (a), grafit (b), α -titán (c), β -SiC (d) a C54 fázu TiSi₂. Červenými bodmi sú označené optimálne hodnoty.

3.2.3 Parameter SIGMA

Parameter SIGMA je rozšírením parametru ISMEAR. ISMEAR určuje typ rozmazania (smearingu), teda čiastočné obsadenosti pre každý orbitál¹⁴. V tejto práci bol použitý ISMEAR = -5 (tetraédrová metóda s Blöchlými korekciami) pre nekovové materiály a statické výpočty po dokončení štruktúrnych relaxácií. V tomto prípade nie je potrebné parameter SIGMA zadávať. Pre štruktúrne relaxácie kovov je však táto hodnota parametru ISMEAR nevhodná a používa sa ISMEAR = 1 (Methfesselova-Paxtonova metóda)¹⁴. V takomto prípade je potrebné optimalizovať aj parameter SIGMA, ktorý určuje šírku rozmazania v eV. V tejto práci sa optimalizácia parametru SIGMA týkala štruktúry α -titánu a C54 fázy TiSi₂. Maximálna povolená hodnota entropického člena bola 10^{-5} eV/atóm a závislosť entropického člena na parametri SIGMA

(znázornená v Grafoch 3(a) a 3(b)) bola skúmaná pre hodnoty parametru SIGMA v rozmedzí 0,01-0,11 eV. Pre α -titán bola ako optimálna zvolená hodnota 0,01 eV, pre C54 fázu TiSi_2 hodnota 0,04 eV.



Graf 3: Závislosť entropického člena T^*S na parametri SIGMA pre α -titán (a) a C54 fázu TiSi_2 (b). Červeným bodom sú označené optimálne hodnoty.

3.3 Rovnovážne vlastnosti fáz

Rovnovážne mriežkové parametre a pozície atómov jednotlivých štruktúr boli nájdené pomocou štruktúrnej relaxácie, pri ktorej dochádzalo k minimalizácii celkovej energie a síl pôsobiacich na jednotlivé atómy. Tieto rovnovážne parametre zodpovedajú stavu, v ktorom má štruktúra minimálnu celkovú energiu. Medzi jednotlivými krokmi relaxácie boli sprísňované konvergenčné kritériá EDIFF a EDIFFG a ako vstupné parametre pre každý krok boli použité štruktúrne parametre zistené v predchádzajúcom relaxačnom kroku (súbor POSCAR bol nahradený súborom CONTCAR). Takto sa pokračovalo až do splnenia konvergenčných

kritérií. Štruktúrne parametre vypočítané v poslednom kroku relaxácie sa následne použili na statický výpočet, z ktorého výsledkov bola zistená minimálna energia danej štruktúry.

V tejto práci získané rovnovážne mriežkové parametre skúmaných štruktúr boli porovnané s experimentálnymi hodnotami a výsledkami výpočtov z iných prác (viď Tabuľka 1).

Tabuľka 1: Mriežkové parametre a , b , a c a im prislúchajúce objemy na atóm V . n vyjadruje počet atómov vo výpočtovej bunke, V/V_{exp} vyjadruje pomer medzi objemom a objemom získaným z experimentov vyjadrený v percentách. Skratka exp. označuje dáta získané experimentálne, skratka výp. označuje výsledky iných výpočtových prác.

Štruktúra	n	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³ /at]	V/V_{exp} [%]	Zdroj
Si (diamant)	8	5,469	5,469	5,469	20,445	102,1	Táto práca
	8	5,431	5,431	5,431	20,024	100,0	exp. ²⁸
	8	5,451	5,451	5,451	20,246	101,1	výp. ²⁹
	8	5,433	5,433	5,433	20,046	100,1	výp. ³⁰
grafit	4	2,459	2,459	6,659	8,721	99,1	Táto práca
	4	2,461	2,461	6,709	8,797	100,0	exp. ³¹
	4	2,47	2,47	6,73	8,89	101,1	výp. ³²
α -Ti	2	2,925	2,925	4,623	17,120	96,9	Táto práca
	2	2,951	2,951	4,684	17,663	100,0	exp. ³³
	2	2,94	2,94	4,65	17,40	98,5	výp. ³⁴
β -SiC	8	4,379	4,379	4,379	10,493	101,3	Táto práca
	8	4,360	4,360	4,360	10,360	100,0	exp. ³⁵
	8	4,361	4,361	4,361	10,367	100,1	výp. ³⁰
C54 TiSi ₂	24	8,259	4,802	8,563	14,152	101,2	Táto práca
	24	8,212	4,789	8,533	13,982	100,0	exp. ³⁶
	24	8,268	4,806	8,560	14,173	101,4	výp. ²⁶

Z Tabuľky 1 je zrejmé, že objem Si v štruktúre diamantu získaný relaxáciou je v porovnaní s experimentom²⁸ mierne nadhodnotený (o 2,1 %). To isté platí aj v porovnaní s výsledkami iných výpočtových prác (nadhodnotenie o 1,0 %²⁹, resp. 2,0 %³⁰). Miera nadhodnotenia voči experimentu je prijateľná a porovnateľná s ostatnými teoretickými výsledkami publikovanými v uvedenej literatúre, ktoré boli získané pomocou metódy LDA za použitia pseudopotenciálov.

V prípade grafitu získané mriežkové parametre súhlasia s experimentom³¹ veľmi dobre (parametre a a b sú v porovnaní s experimentom³¹ podhodnotené o 0,1 %, parameter c o 0,8 %). Najväčší rozdiel je viditeľný v prípade parametru c , čo naznačuje, že v prípade tejto práce bola mierne podhodnotená vzdialenosť medzi jednotlivými vrstvami v rámci štruktúry grafitu. Rozdiel v porovnaní s výsledkami výpočtov M. T. Yina a M. L. Cohena³², ktorí použili metódu LDA a pseudopotenciály, je -2,0 %.

Najväčší rozdiel v porovnaní s experimentom poskytli výsledky α -titánu. V porovnaní s výsledkami R.M. Wooda³³ je v tejto práci vypočítaný objem podhodnotený o 3,1 %, pričom parametre a a b sú podhodnotené o 0,9 % a parameter c o 1,3 %. Podhodnotenie mriežkových parametrov v porovnaní s uvedeným experimentom³³ (vo výške 1,5 %) môžeme vidieť aj v prípade inej výpočtovej práce³⁴, ktorá využila metódu PBE.

Pre β -SiC boli získané mriežkové parametre podobne ako v prípade kremíku mierne nadhodnotené. Konkrétne v porovnaní s experimentom³⁵ je tu vypočítaný objem väčší o 1,3 %. V porovnaní experimentu s iným výpočtovým výsledkom³⁰ je nárast na strane výpočtov ešte menší (0,1 %). Spomenutý výpočtový výsledok³⁰ bol získaný metódou LDA.

V prípade C54 fázy TiSi_2 boli výsledky rovnovážneho objemu opäť mierne nadhodnotené (nárast o 1,2 %) v porovnaní s experimentom³⁶. S výsledkami inej práce²⁶ využívajúcej ab initio výpočty, konkrétne metódu GGA, boli výsledky prakticky zhodné (rozdiel 0,2 %).

Dôvodom rozdielov medzi výsledkami tejto práce a experimentálnymi výsledkami môžu byť rôzne aproximácie, ktoré program VASP používa a tiež rozdiel medzi teplotou za ktorej prebiehajú experimenty (zväčša 298,15 K) a tou, pre ktorú VASP modeluje dané štruktúry (0 K) v dôsledku tepelnej roztlačnosti. Dá sa ale skonštatovať, že zhoda medzi výsledkami tejto práce a experimentálnymi dátami je veľmi dobrá (maximálny rozdiel 3,1 % pre α -titán).

3.4 Tvorné entalpie

Tvorná entalpia (tiež tvorné teplo za konštantného tlaku) ΔH vyjadruje rozdiel entalpie pri tvorbe zlúčeniny z prvkov v ich štandardnom stave. V prípade tejto práce boli na miesto entalpií príslušných fáz použité ich

rovnovážne celkové energie. Vypočítané hodnoty a tiež výsledky experimentov a iných teoretických prác sú obsiahnuté v Tabuľke 2.

Tabuľka 2: Tvorné entalpie ΔH pre β -SiC a C54 fázu TiSi_2 vyjadrené vzhľadom ku štandardným stavom čistých prvkov a ich porovnanie s experimentálnymi a teoretickými hodnotami získanými z literatúry. Skratka vz. j. označuje vzor-cové jednotky (SiC, TiSi_2), exp. dáta získané experimentálne a výp. výsledky iných výpočtových prác.

Štruktúra	ΔH [eV/atóm]	ΔH [kJ/mol vz.j.]	Zdroj
β -SiC	-0,140	-27,037	Táto práca
		-73,11 $\pm$ 1,80	exp. ³⁷
		-66,04 $\pm$ 3,76	exp. ³⁸
		-65,21	exp. ³⁹
C54 TiSi_2	-0,551	-159,509	Táto práca
		-149,61	výp. ⁴⁰
		-170,9 $\pm$ 8,3	exp. ⁴¹
		-168 $\pm$ 15	exp. ⁴²

Získaná hodnota tvornej entalpie pre β -SiC sa od experimentálnych hodnôt^{37,38,39} značne líši a odpovedá iba 37,0³⁷-41,5³⁹ % z ich hodnôt. Dôvodom tohto veľkého rozdielu môžu byť aproximácie, ktoré program VASP pri svojich výpočtoch používa, čoho následkom sú výrazné nepresnosti vo výsledkoch celkových energií štruktúr. Je však nutné podotknúť, že rozdiely môžeme vidieť aj medzi jednotlivými experimentmi.

V prípade C54 fázy TiSi_2 môžeme konštatovať, že hodnota tvornej entalpie, vypočítaná z výsledkov tejto práce, je o približne 10 kJ/mol vz.j. nižšia ako výsledky experimentov^{41,42} a spočítaná hodnota tak predstavuje 93,3⁴¹ a 94,9⁴² % hodnôt experimentálnych. Od výsledkov experimentov sa ale značne líši aj výsledok inej výpočtovej práce⁴⁰, v ktorej autori taktiež využili kód VASP a GGA. To naznačuje, že pri použití kvantovo-mechanických výpočtov na určenie tvornej entalpie je na mieste obozretnosť a porovnanie výsledkov s experimentálnymi hodnotami.

4 Záver

V tejto práci boli pre všetky študované štruktúry (kremík v štruktúre diamantu, grafit, α -titán, β -SiC a C54 fáza TiSi_2) nájdené optimálne hodnoty parametrov ENCUT a KSPACING, v prípade nutnosti aj parametru SIGMA. S týmito optimalizovanými parametrami boli následne prevedené štruktúrne relaxácie, z ktorých boli zistené rovnovážne mriežkové parametre a minimálne celkové energie.

Rovnovážne parametre kremíku v štruktúre diamantu sú $a = b = c = 5,469 \text{ \AA}$; grafitu $a = b = 2,459 \text{ \AA}$ a $c = 6,659 \text{ \AA}$ a α -titánu $a = b = 2,925 \text{ \AA}$ a $c = 4,623 \text{ \AA}$. V prípade zlúčenín tieto parametre nadobúdajú hodnoty $a = b = c = 4,379 \text{ \AA}$ pre β -SiC a $a = 8,259 \text{ \AA}$, $b = 4,802 \text{ \AA}$ a $c = 8,563 \text{ \AA}$ pre C54 fázú TiSi_2 . Celkovo môžeme hodnoty rovnovážnych mriežkových parametrov, získané v tejto práci, považovať za presné, pretože maximálny rozdiel v porovnaní s experimentálnymi hodnotami je -3,1 % pre α -titán a v porovnaní s inými výpočtami 2,0 % pre kremík v štruktúre diamantu a -2,0 % pre grafit.

Z celkových energií študovaných fáz boli vypočítané tvorné entalpie ΔH pre β -SiC a C54 fázú TiSi_2 vyjadrené vzhľadom k štandardným stavom čistých prvkov.

Vypočítaná tvorná entalpia SiC je $-27,037 \text{ kJ/mol}$ vz.j. Táto hodnota je značne rozdielna od hodnôt získaných experimentmi^{37,38,39} a predstavuje iba 37,0³⁷ – 41,5³⁹ % týchto hodnôt. Pre C54 fázú TiSi_2 je vypočítané tvorné teplo $-159,509 \text{ kJ/mol}$ vz.j. Táto hodnota vykazuje omnoho lepšiu zhodu s experimentmi^{41,42} než tvorná entalpia β -SiC. Rozdiel je približne -10 kJ/mol vz.j. a spočítaná hodnota tak predstavuje 93,3⁴¹ a 94,9⁴² % hodnôt experimentálnych. Podhodnotenie tvorného tepla v porovnaní s experimentmi je ale viditeľné aj v prípade inej práce⁴⁰, ktorá využívala program VASP a metódu GGA.

Celkovo sa dá povedať, že ciele tejto práce boli naplnené a získané výsledky budú použité pre skúmanie ďalších vlastností β -SiC a C54 fázy TiSi_2 .

Literatúra

1. Alquier D., Michaud J.-F., Portail M., *3C-SiC — From Electronic to MEMS Devices*. V: La Via F. (ed.), Saddow S. E. (ed.), *Advanced Silicon Carbide Devices and Processing*, InTech, Rijeka, 2015, ISBN 978-953-51-2168-8
2. Wang T., Oh S.Y., Lee W.J., Kim Y.J., Lee H.D., *Ab initio comparative study of C54 and C49 TiSi₂ surfaces*. *Applied Surface Science* **252** (2006) 4943-4950. doi:10.1016/j.apsusc.2005.07.029
3. Lee J.G., *Computational Materials Science: An Introduction*. 2. vyd., CRC Press, Boca Raton, 2017, ISBN 9781498749732
4. Slavíček P., Muchová E., Hollas D., Svoboda V., Svoboda O., *Kvantová Chemie: První Čtení* (online). VŠCHT, Praha, 2019 (cit. 16. 04. 2020). Dostupné z: <http://photox.vscht.cz/files/kvantova-chemie-ver1.pdf>
5. Capelle K., *A bird's-eye view of density-functional theory*. *Brazilian Journal of Physics* **36** (2006) 1318-1343. doi:10.1590/s0103-97332006000700035
6. Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev.* **136** (1964) B864-B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
7. Kohn W., Sham L.J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133-A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
8. Slavíček P., Hollas D., Svoboda V., Svoboda O., *Kvantová Chemie: První Čtení* (online). VŠCHT, Praha, 2014 (cit. 16. 05. 2020). Dostupné z: <https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/yy5LzCvJL0vUTc5lzc1M1TUqSi3LLM7MzwMA.pdf?redirected>
9. Von Barth U., Hedin L., *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5** (1972) 1629-1642. doi:10.1088/0022-3719/5/13/012
10. Perdew J.P., Yue W., *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800-8802. doi:10.1103/PhysRevB.33.8800
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized gradient*

- approximation made simple*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865-3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
12. Heine V., *The Pseudopotential Concept*. Solid State Physics **24** (1970) 1-36. doi:10.1016/S0081-1947(08)60069-7
 13. Kresse G., Furthmüller J., *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B **54** (1996) 11169-11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169
 14. Kresse G., Marsmann M., Furthmüller J., *VASP the GUIDE* (online). Viedeň, 2018 (cit. 23. 04. 2020). Dostupné z: <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>
 15. Kresse G., Furthmüller J., *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci. **6** (1996) 15-50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0
 16. Vanderbilt D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B **41** (1990) 7892-7895. doi:10.1103/PhysRevB.41.7892
 17. Blöchl P.E., *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B **50** (1994) 17953-17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953
 18. Atkins P., de Paula J., *Atkins' Physical chemistry*. 8. vyd., W. H. Freeman and Company, New York, 2006, ISBN 0716787598
 19. Kohout J., Melník M., *Anorganická Chémia I: Základy Anorganickej Chémie*. STU, Bratislava, 1997, ISBN 8022709727
 20. Lukács P., Rovenský T., *Návody Na Cvičenia z Predmetu Základy Inžinierstva Materiálov* (online). TUKE, Košice, 2017 (cit. 20.5.2020). Dostupné z: <http://web.tuke.sk/fei-kte/slovak/subjects/ZIM/ZIMc2017.pdf>
 21. Toužín J., *Stručný Přehled Chemie Prvků*. Tribun EU, Brno, 2008, ISBN 9788073995270.
 22. Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*. 2. vyd., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, ISBN 0750633654.
 23. Cotton, F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 4. vyd., John Wiley & Sons, Hoboken, 1980, ISBN 0471027758.
 24. Patnaik P., *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill

- Professional, New York, 2002, ISBN 0070494398.
25. Šatka A., Liday J., Srnánek R., et al., *Characterisation of titanium disilicide thin films*. Microelectronics Journal **37** (2006) 1389-1395. doi:10.1016/j.mejo.2006.06.004
 26. Colinet C., Wolf W., Podloucky R., Pasturel A., *Ab initio study of the structural stability of TiSi₂ compounds*. Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 041910. doi:10.1063/1.2000340
 27. Momma K., Izumi F., *VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis*. Journal of Applied Crystallography **41** (2008) 653-658. doi:10.1107/S0021889808012016
 28. Okada Y., Tokumaru Y., *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*. Journal of Applied Physics **56** (1984) 314-320. doi:10.1063/1.333965
 29. Yin M.T., Cohen M.L., *Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge*. Phys. Rev. B **26** (1982) 5668-5687. doi:10.1103/PhysRevB.26.5668
 30. Chang K.J., Cohen M.L., *Ab initio pseudopotential study of structural and high-pressure properties of SiC*. Phys. Rev. B **35** (1987) 8196-8201. doi:10.1103/PhysRevB.35.8196
 31. Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. vyd., CRC Press, Boca Raton, 2016, ISBN 9781498754286
 32. Yin M.T., Cohen M.L., *Structural theory of graphite and graphitic silicon*. Phys. Rev. B **29** (1984) 6996-6998. doi:10.1103/PhysRevB.29.6996
 33. Wood R.M., *The lattice constants of high purity alpha titanium*. Proceedings of the Physical Society **80** (1962) 783-786. doi:10.1088/0370-1328/80/3/323
 34. Argaman U., Eidelstein E., Levy O., Makov G., *Thermodynamic properties of titanium from ab initio calculations*. Materials Research Express **2** (2015) 016505. doi:10.1088/2053-1591/2/1/016505
 35. Reeber R.R., Wang K., *Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates*. MRS Proceedings

- 622** (2000) T6.35.1-T6.35.6. doi:10.1557/proc-622-t6.35.1
36. Chenevier B., Chaix-Pluchery O., Matko I., Sénateur J.P., Madar R., La Via F., *In situ investigations of the metal/silicon reaction in Ti/Si thin films capped with TiN: Volumetric analysis of the C49-C54 transformation*. Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2184-2186. doi:10.1063/1.1406141
37. Greenberg E., Natke C.A., Hubbard W.N., *The enthalpy of formation of silicon carbide by fluorine bomb calorimetry*. The Journal of Chemical Thermodynamics **2** (1970) 193-201. doi:10.1016/0021-9614(70)90083-2
38. D'Entremont J.C., Chipman J., *The free energy of silicon carbide from its solubility in molten silver*. The Journal of Physical Chemistry **67** (1963) 499-501. doi:10.1021/j100796a505
39. Rein R.H., Chipman J., *The free energy of SiC from its solubility in Fe and from gas-solid equilibria with SiO₂, graphite, and CO*. The Journal of Physical Chemistry **67** (1963) 839-841. doi:10.1021/j100798a029
40. Colinet C., Tedenac J.C., *Structural stability of intermetallic phases in the Si-Ti system. Point defects and chemical potentials in D88-Si₃Ti₅ phase*. Intermetallics **18** (2010) 1444-1454. doi:10.1016/j.intermet.2010.03.028
41. Topor L., Kleppa O.J., *Standard enthalpies of formation of TiSi₂ and VSi₂ by high-temperature calorimetry*. Metallurgical Transactions A **17** (1986) 1217-1221. doi:10.1007/BF02665321
42. Kasica R.J., Cotts E.J., *The enthalpy of formation of thin film titanium disilicide*. Journal of Applied Physics **82** (1997) 1488-1490. doi:10.1063/1.365930