Elektronska struktura i stabilnost alkallijskim metalima interkaliranog hBN-a

Cindrić, Krešimir

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:416454

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Krešimir Cindrić

ELEKTRONSKA STRUKTURA I STABILNOST ALKALIJSKIM METALIMA INTERKALIRANOG hBN-a

Diplomski rad

Voditelj:
doc. dr. sc. Vito Despoja

ZAGREB, 2019

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred ispitnim povjerenstvom u sastavu:

1. _____

2. _____

3. _____

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom _____.

Potpisi članova povjerenstva:

1.

2.

3.

Zahvale

Ovaj rad napravljen je pod vodstvom doc. dr. sc. Vite Despoje, kojem zahvaljujem na pomoći i strpljenju u radu sa mnom. Bez podrške, savjeta i pomoći mojih kolega i prijateljâ dr. sc. Zorana Rukelja i Karle Lemac, ovaj rad ne bi bio moguć. Zahvaljujem se i djelatnicima studentske referade koji su strpljivo trpjeli moje prohtjeve tijekom cijelog studija i uvijek mi izašli u susret. A najviše od svega, zahvaljujem se svojim roditeljima, koji su mi omogućili studij fizike i pružili mi sve što mi je bilo potrebno, i još puno više.

Sažetak

Dvodimenzionalni materijali nalaze se u samom žarištu istraživanja fizike kondenzirane materije, a jedan je od najpoznatijih takvih materijala heksagonalni borov nitrid, izolatorski ekvivalent grafenu (zvan još i „bijeli grafen”). Taj je materijal dovoljno zanimljiv za proučavanje sama po sebi, no posebno je zanimljivo promatrati ga kao dio kompleksnih heterostruktura. Jedan od primjera takvih heterostruktura razmotren je u ovom radu. Riječ je o atomima alkalijskih metala interkaliranih između dvaju slojeva hBN-a. *Ab initio* metodom promotreni su elektronski stupnjevi slobode i proučavana je stabilnost tih sustava. Ustanovljeno je da upravo takvi sustvi omogućuju postojanje stabilnoga dvodimenzionalnoga elektronskog plina.

Sadržaj

1 Uvod **6**

1.1 Heksagonalni borov nitrid 6

1.2 Kristalna struktura jednoslojnog hBN-a 7

1.3 Superstrukture interkalatâ u dvoslojnom hBN-u 9

2 Elektronska svojstva jednoslojnog hBN-a **11**

2.1 Struktura vrpci 11

2.2 Aproksimacija čvrste veze 12

2.3 Struktura vrpci jednoslojnog hBN-a u TBA modelu 15

3 Osnove teorije funkcionala gustoće **18**

3.1 Višečestična Schrödingerova jednadžba 18

3.2 Born–Oppenheimerova aproksimacija 19

3.3 Hohenberg–Kohn–Shamova teorija 19

3.4 Funkcionali izmjene i korelacije 22

3.4.1 Aproksimacija lokalne gustoće (LDA) 22

3.4.2 Generalizirane gradijentne aproksimacije (GGA) 23

3.5 Baza ravnih valova 24

3.6 Pseudopotencijali 27

4 Metode i rezultati **30**

4.1 Quantum ESPRESSO 30

4.2 Čisti hBN 33

4.2.1 Struktura vrpci i širina procijepa 33

4.2.2 Energija veze dvoslojnog hBN-a 34

4.2.3 Razmak između slojeva 34
4.3 Energija veze za sustave s interkalatima 35
4.4 Struktura vrpci NaB_2N_2, NaB_6N_6 i NaB_8N_8 38

5 Zaključak **43**

Poglavlje 1

Uvod

1.1 Heksagonalni borov nitrid

Borov nitrid sintetička je keramika, kemijske formule BN. Kemijski je i toplinski stabilan (vatrostalan), te je dobar električni i termalni izolator. Zbog tih svojstava ima široku tehnološku primjenu: od aditiva u plastikama, gumama, smolama i sličnim materijalima; u kompozitnim materijalima; u industrijskim mazivima, ležajevima, zupčanicima; u elektronici kao supstrat za poluvodiče i kao dielektrik; u kozmetici i proizvodima za njegu kože.

Borov nitrid postoji u mnoštvu alotropskih inačica, od kojih sve imaju ekvivalente u sličnim strukturama ugljika. Tako postoje amorfni, heksagonalni, kubični i vurcit BN, od kojih je za ovaj rad najzanimljiviji dvodimenzionalni heksagonalni borov nitrid (hBN). Osim toga, poput ugljika, borov nitrid može tvoriti i nanocjevčice [10], aerogelove [11] i slične egzotične i tehnološki potencijalno zanimljive materijale.

Višeslojni je hBN po strukturi ekvivalentan grafitu: kao što se grafit sastoji od dvodimenzionalnih saćastih slojeva u kojima je svaki atom ugljika vezan trima susjednim atomima ugljika, tako se hBN sastoji od slojeva podjednake strukture u kojima je svaki atom bora vezan trima susjednim atomima dušika, a svaki atom dušika trima susjednim atomima bora. Međutim, dok je grafit električni vodič, hBN je izolator.

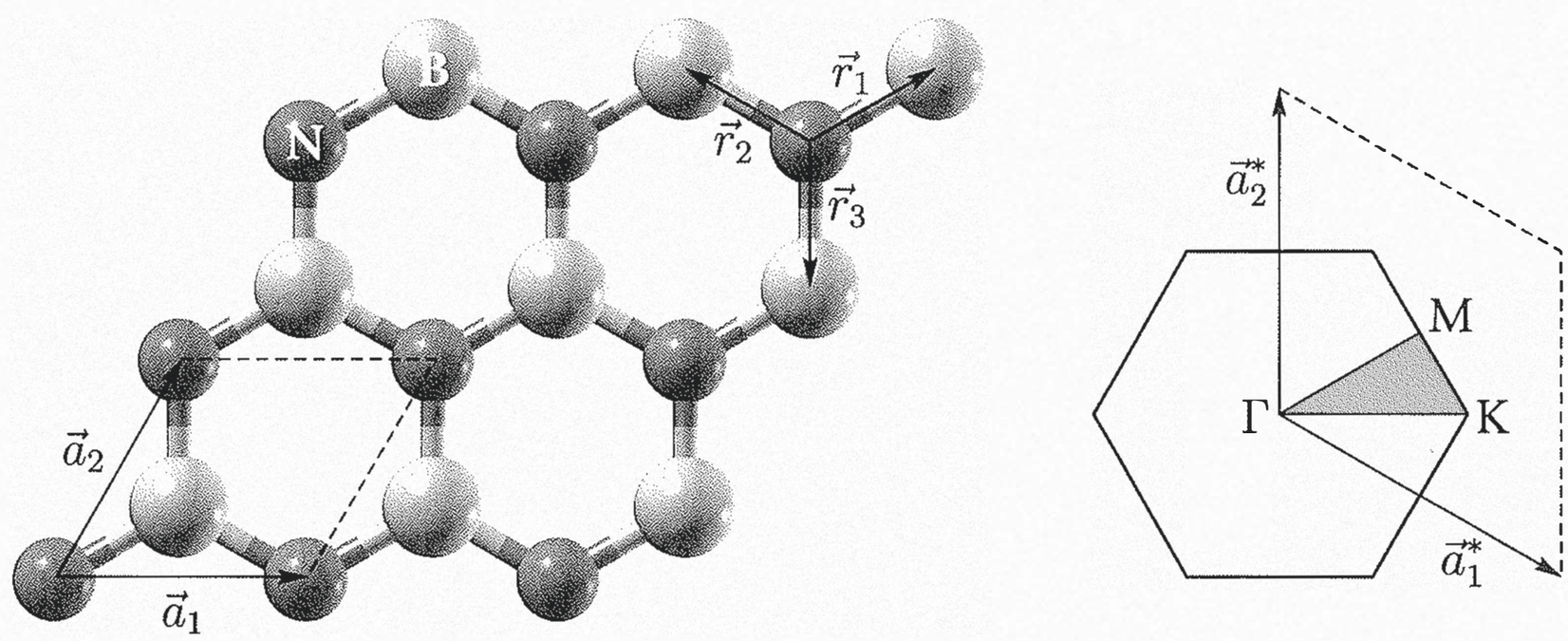
Kemijska je veza između atoma dušika i bora kovalentne prirode te je iznimno jaka, dok je veza između slojeva van der Waalsova te vrlo slaba. Osim što su takvi materijali tehnološki zanimljivi, slojevita struktura hBN-a omogućuje sintezu i eks-

perimentalno proučavanje dvodimenzionalnih kristala. Kao što se grafen [12] može proizvesti eksfolijacijom slojeva iz grafita, na sličan se način fizički može odvojiti jedan sloj hBN-a iz višeslojnog kristala.[5]

Posebno zanimljivo svojstvo dvodimenzionalnih materijala njihova je sklonost primanju raznih iona (pogotovo alkalijskih metala i molekula poput NH_3) između slojeva i njihovu interkalaciju u kristalnu rešetku. Iako je grafen puno skloniji tome nego hBN, interkalirani hBN redovito je eksperimentalno proučavan[7][9]. Istraživanje dvodimenzionalnih materijala poput grafena i hBN-a relativno je novo i uzbudljivo područje teorijske i eksperimentalne fizike kondenzirane materije koje ima potencijal započeti novo razdoblje tehnološkog napretka.

1.2 Kristalna struktura jednoslojnog hBN-a

Dvodimenzionalni hBN je kristal u heksagonalnoj rešetci, s jednim atomom bora i jednim atomom dušika u bazi.



Slika 1.1: *Lijevo:* kristalna struktura jednoslojnog hBN.-a. Atomi bora su veći (iako lakši), a atomi dušika manji. Kovalentne veze su prikazane kao kruti štapovi. Vektori rešetke $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$ određuju primitivnu ćeliju. Vektorima $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ i $\mathbf{r}_3$ su označeni prvi susjedi u odnosu na referentni atom. *Desno:* Prva Brilluinova zona. Sivi trokut s vrhovima u karakterističnim točkama visoke simetrije, Γ, M i K je ireducibilni dio Brilluinove zone. Primitivni vektori recipročne rešetke su $\mathbf{a}_1^*$ i $\mathbf{a}_2^*$.

Primitivna ćelija (slika 1.1) razapeta je primitivnim vektorima

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \qquad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}\sqrt{3}\right), \tag{1.1}$$

gdje je a parametar kristalne rešetke i za hBN iznosi

$$a = 2.51\,\text{Å}. \tag{1.2}$$

Udaljenost između susjednih atoma bora i dušika iznosi $a\sqrt{3}/3 = 1.45\,\text{Å}$.

Iz primitivnih vektora jednostavno je izračunati volumen primitivne ćelije (koji je u ovom slučaju dvodimenzionalan)

$$V_{\text{pc}} = \det \begin{pmatrix} a & a/2 \\ 0 & a\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2. \tag{1.3}$$

Primitivni su vektori recipročne rešetke:

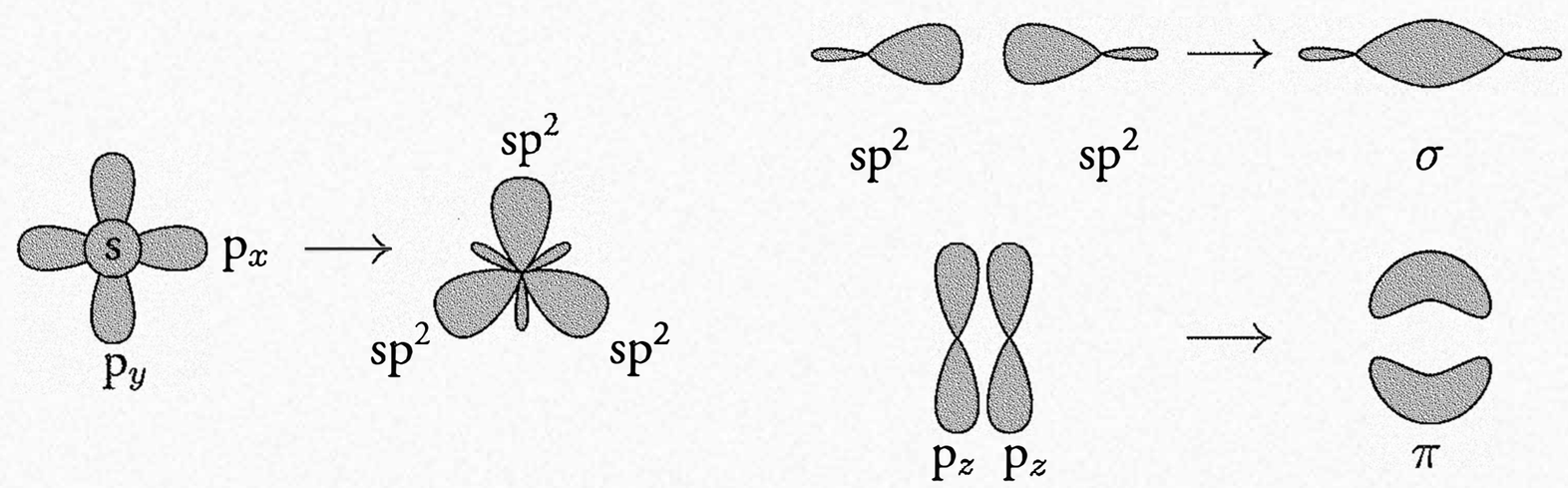
$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \left(\hat{\mathbf{x}}\sqrt{3} - \hat{\mathbf{y}} \right), \qquad \mathbf{a}_2^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \hat{\mathbf{y}}, \tag{1.4}$$

a položaji karakterističnih točaka visoke simetrije Γ, M i K dani su vektorima:

$$\Gamma = 0, \qquad \mathbf{M} = \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \left(\hat{\mathbf{x}}\sqrt{3} + \hat{\mathbf{y}} \right), \qquad \mathbf{K} = \frac{4\pi}{3a\sqrt{3}} \hat{\mathbf{x}}. \tag{1.5}$$

Točke Γ, M i K definiraju trokut čijim se uzastopnim transformacijama refleksije može rekonstruirati cijela Brilluinova zona.

Kao što je već spomenuto, kemijska veza između atoma dušika i bora unutar sloja hBN-u je iznimno jaka. Elektronska je konfiguracija slobodnog atoma dušika [He]$2s^2 2p^3$, a bora [He]$2s^2 2p^1$. Razmještaj atomâ u heksagonalnoj rešetci daje nas-



Slika 1.2: *Lijevo:* shematski prikaz formacije sp^2 hibridnih orbitala u atomu. *Desno:* shematski prikaz nastanka σ-veze u kristalu između dvije hibridne sp^2 orbitale te π-veze između dvije p_z orbitale.

lutiti da je riječ o formaciji sp^2 hibridnih orbitala, gdje se 2s orbitala miješa s $2p_x$ i $2p_y$ orbitalama, tvoreći tri sp^2 orbitale u xy-ravnini orijentirane u obliku jednakostraničnog trokuta, a preostala $2p_z$ ostaje orijentirana u z-smjeru. Hibridne sp^2 orbitale susjednog atoma dušika i bora maksimalno se preklapaju, tvoreći vrlo čvrste σ-veze, a preostale $2p_z$ tvore π-veze (slika 1.2).

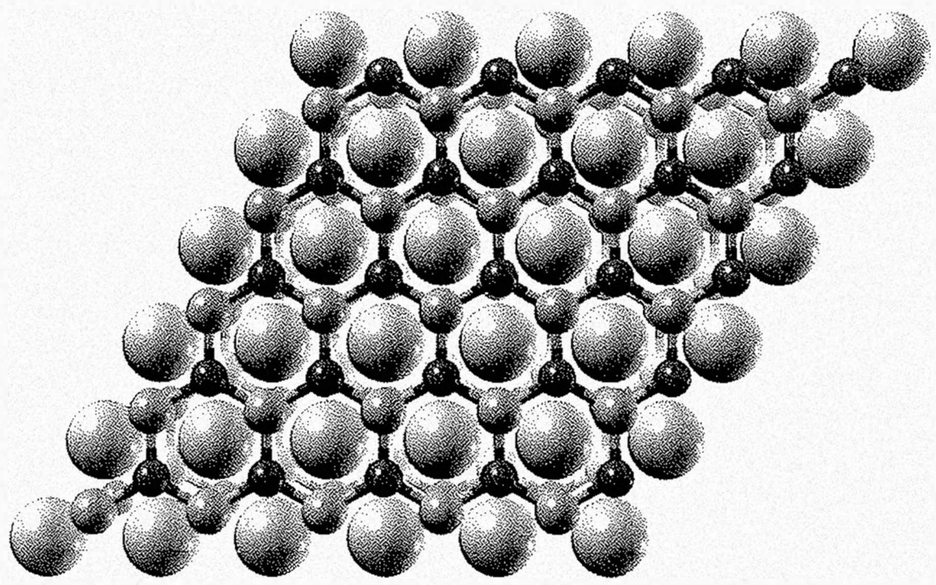
1.3 Superstrukture interkalatâ u dvoslojnom hBN-u

Za dvoslojni hBN, udaljenost između slojeva često se u literaturi označava slovom c, po analogiji s trodimenzionalnim heksagonalnim rešetkama, gdje se parametar rešetke duž z-osi označava tim slovom. To će biti konvencija i u ovom radu. Međutim, valja napomenuti da je dvoslojni hBN dvodimenzionalni kristal, u smislu da nema periodičnosti u z-smjeru. U tom smislu, c u dvoslojnom hBN-u nije parametar kristalne rešetke, već jednostavno udaljenost među susjednim slojevima (preciznije, između jezgara atomâ u susjednim slojevima).

Dva sloja hBN-a mogu biti složena jedan iznad drugog na više načina. Energijski je najpovoljniji način tzv. AA'-slaganje (eng. *stacking*), gdje se direktno iznad svakog atoma dušika u jednom sloju nalazi atom bora u drugom i obrnuto. Isključivo će ta vrsta slaganja biti promatrana u ovom radu.

Posve analogno grafenu, dvoslojni hBN može između slojeva primiti razne interkalirane atome i molekule (na primjer, molekulu amonijaka NH_3). U ovom radu promatrani su sustavi u kojima je hBN dvosloj interkaliran atomima iz skupine alkalijskih metala. S obzirom na koncentraciju interkaliranih atoma, razlikujemo tri glavne superstukture: 1×1, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ i 2×2, koje su prikazane na slici 1.3 na str. 10. Superstrukture višeg reda nisu promatrane u ovom radu. Oznake $a \times a$ dolaze od činjenice da $1{\times}1$ superstruktura ima jednake primitivne vektore kao i čisti (neinterkalirani) hBN, stoga su im volumeni primitivnih ćelija jednaki, dok u superstrukturama $\sqrt{3}{\times}\sqrt{3}$, odnosno $2{\times}2$, primitivni su vektori superstrukture $\sqrt{3}$, odnosno 2 puta veći od primitivnih vektora čistog hBN-a, što znači da su volumeni primitivnih ćelija tih superstruktura 3, odnosno 4 puta veći od volumena primitivnih ćelija čistog hBN-a.

Budući da primitivna ćelija svake superstrukture sadrži točno jedan interkalirani atom, vektori koji translatiraju neki interkalirani atom u neki drugi upravo su višekratnici primitivnih vektora superstrukture.



Superstruktura:

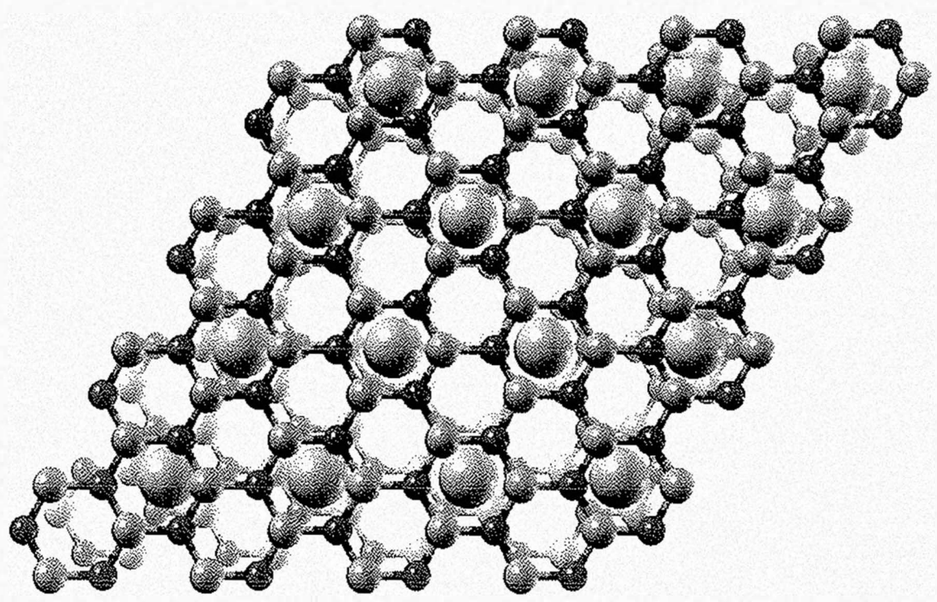
$$1 \times 1$$

Primitivni vektori:

$$\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_2$$

Volumen primitivne ćelije:

$$V_{pc} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$$



Superstruktura

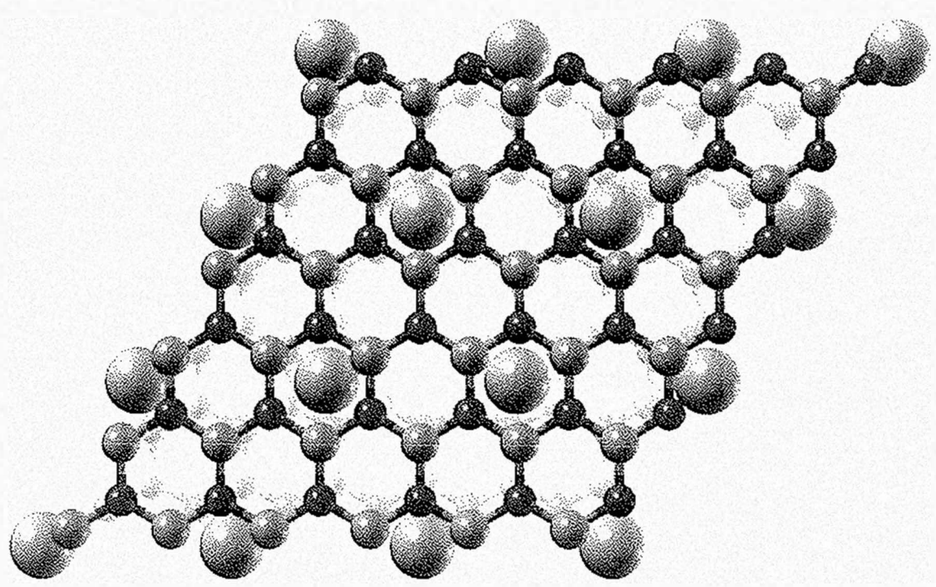
$$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$$

Primitivni vektori:

$$\mathbf{a}_1\sqrt{3}, \quad \mathbf{a}_2\sqrt{3}$$

Volumen primitivne ćelije:

$$V_{pc} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$



Superstruktura

$$2 \times 2$$

Primitivni vektori:

$$2\mathbf{a}_1, \quad 2\mathbf{a}_2$$

Volumen primitivne ćelije:

$$V_{pc} = 2\sqrt{3} a^2$$

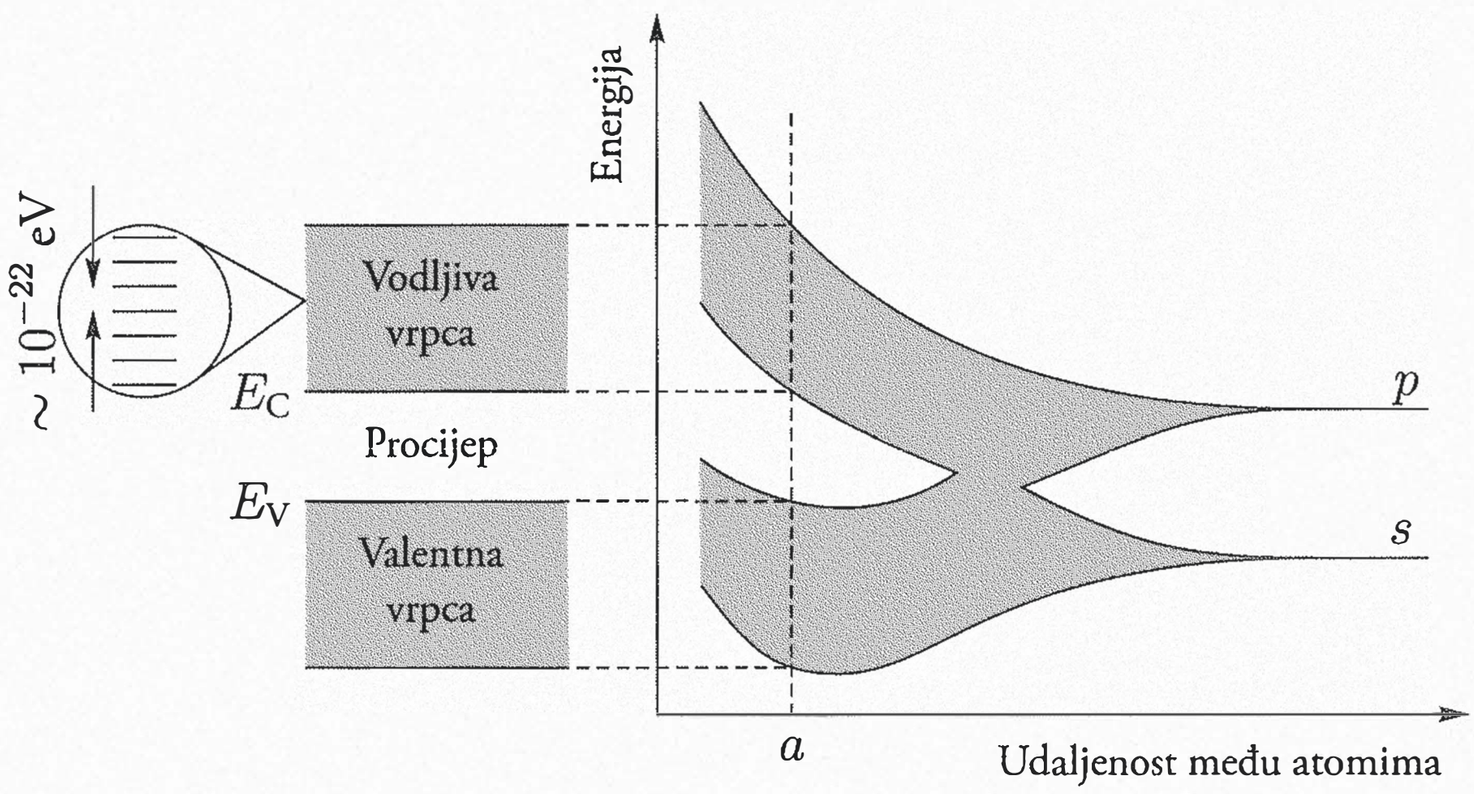
Slika 1.3: Ilustracija superstrukture promatranih u ovom radu, s primitivnim vektorima i volumenom primitivne ćelije.

Poglavlje 2

Elektronska svojstva jednoslojnog hBN-a

2.1 Struktura vrpci

Elektroni u atomima ne mogu poprimiti proizvoljne energije, već zaposjedaju atomske orbitale, od kojih svaka ima točno određenu energiju. Ako je udaljenost između atoma dovoljno mala, kao na primjer u molekulama, tada dolazi do fizičkog preklopa atomskih orbitala. U slučaju molekule koja se sastoji od dva identična atoma dolazi do cijepanja energijskog nivoa svake orbitale u dva diskretna nivoa.



Slika 2.1: Shematski prikaz porijekla elektronske vrpčaste strukture.

Broj je atoma u kristalu reda veličine 10^{23}, što znači da se energije atomskih orbitala u kristalu cijepaju u usporedivo velik broj nivoa. Za potrebe se teorije u ovom kontekstu taj broj može smatrati beskonačno velikim, pa slobodno možemo reći kako su energijski nivoi – razmak između kojih je u stvarnosti sićušan (oko 10^{-22} eV) – razmazani u kontinuirane zone dozvoljenih energija koje nazivamo *vrpcama*, a energijski zabranjene zone između njih nazivamo *procijepima*.

2.2 Aproksimacija čvrste veze

Aproksimacija čvrste veze (TBA) pogodna je za proračun strukture vrpci u kovalentno vezanim kristalima, poput hBN-a, u kojima su, po pretpostavci, elektroni čvrsto vezani za atome te mogu preskakati s atoma na atom pod djelovanjem kristalnog potencijala. Kristalni potencijal ulazi u u ukupni kristalni hamiltonijan kao perturbacija. Postupak je detaljnije objašnjen u [2], a ovdje je prikazan ugrubo.

Za provedbu perturbativnog računa, definiran je fermionski operator polja

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\ell,\mathbf{R}} c^\dagger_{\ell\mathbf{R}} \phi^*_\ell(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{2.1}$$

koji opisuje stvaranje čestice u prostornoj koordinati $\mathbf{r}$, prikazan u bazi lokalnih atomskih orbitala označenih indeksom ℓ. Vektor $\mathbf{R}$ određuje apsolutni položaj orbitale ℓ u kristalu te se može rastaviti kao

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_\ell, \tag{2.2}$$

gdje je $\mathbf{R}_0$ vektor primitivne ćelije, a $\mathbf{r}_\ell$ položaj orbitale ℓ unutar te primitivne ćelije.

Dvočestične se interakcije mogu aproksimirati efektivnim jednočestičnim interakcijama, te koristi se efektivni jednočestični hamiltonijan:

$$\hat{H} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}), \tag{2.3}$$

Kristalni se hamiltonijan $\hat{H}(\mathbf{r})$ može, dakle, razdvojiti na atomski hamiltonijan $\hat{H}_{\mathrm{at}}(\mathbf{r})$ i doprinose dvočestičnih interakcija u kristalu koje opisujemo efektivnom jednočes-

tičnom interakcijom $\hat{V}(\mathbf{r})$, zvanom *kristalni potencijal*:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}_{\text{at}}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}). \tag{2.4}$$

Uvrštavanjem (2.1) u (2.3) dobije se

$$\hat{H} = \sum_{\ell\ell'\mathbf{R}\mathbf{R}'\sigma} \langle \ell\mathbf{R}| H |\ell'\mathbf{R}'\rangle \, c^{\dagger}_{\ell\mathbf{R}} c_{\ell'\mathbf{R}}, \tag{2.5}$$

gdje je korištena Diracova bra-ket notacija, pomoću koje se atomske orbitale mogu zapisati kao projecirani vektori stanja $|\ell\mathbf{R}\rangle$ na direktni prostor: $\langle \mathbf{r}|\ell\mathbf{R}\rangle = \phi_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Za $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ i $\ell = \ell'$ može se pisati:

$$\langle \ell\mathbf{R}| \hat{H} |\ell\mathbf{R}\rangle = \varepsilon^0_\ell + \Delta\varepsilon^0_\ell = \varepsilon_\ell, \tag{2.6}$$

gdje je ε^0_ℓ energija atomske orbitale ℓ, a $\Delta\varepsilon^0_\ell$ doprinos kristalnog potencijala energiji orbitale.

Za $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ iz ortonormiranosti atomskih orbitala i atomske Schrödingerove jednadžbe slijedi

$$\langle \ell\mathbf{R}| \hat{H} |\ell'\mathbf{R}'\rangle = \langle \ell\mathbf{R}| \hat{V} |\ell'\mathbf{R}'\rangle, \tag{2.7}$$

gdje je $\langle \ell\mathbf{R}| \hat{V} |\ell'\mathbf{R}'\rangle$ matrični element preskoka koji opisuje kvantnomehaničko tuneliranje između orbitala ℓ i ℓ'. Ako se vektor $\mathbf{R}'$ rastavi kao

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \rho, \tag{2.8}$$

gdje je ρ razmak između orbitala ℓ i ℓ', tada se matrični element preskoka između tih orbitala može kompaktno zapisati kao

$$t_{\ell\ell'}(\rho) = \langle \ell\mathbf{R}| \hat{V} |\ell', \mathbf{R} + \rho\rangle. \tag{2.9}$$

U reprezentaciji realnih atomskih orbitala $t_{\ell\ell'}$ je realan broj čiji predznak ovisi o parnosti funkcija $\phi_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ i $\phi'_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{R})$.

Transformiranjem fermionskih operatora polja u recipročni prostor

$$c^{\dagger}_{\ell\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c^{\dagger}_{\ell\mathbf{R}\sigma}. \tag{2.10}$$

sada je moguće zapisati hamiltonijan (2.5) u reprezentaciji delokaliziranih atomskih orbitala

$$\hat{H} = \sum_{\ell\ell\mathbf{k}\sigma'} H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) c^{\dagger}_{\ell\mathbf{k}\sigma} c_{\ell'\mathbf{k}\sigma}. \tag{2.11}$$

Matrični elementi $H^{\ell\ell'}(\mathbf{k})$ pripadaju simetričnoj matrici čija je dimenzija broj atomskih orbitala u bazi

$$H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) = \sum_{\rho} H^{\ell\ell'}(\rho) \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\rho}, \tag{2.12}$$

gdje se $H^{\ell\ell'}(\rho)$ može prepoznati iz izraza (2.6) i (2.9) kao:

$$H^{\ell\ell'}(\rho) = \begin{cases} \varepsilon_{\ell} & \text{za } \ell = \ell' \text{ tj. } \rho = \mathbf{0} \\ t_{\ell\ell'} & \text{za } \ell \neq \ell' \text{ tj. } \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'. \end{cases} \tag{2.13}$$

Sada je potrebno dijagonalizirati hamiltonijan (2.11), što se postiže prelaskom iz reprezentacije delokaliziranih atomskih orbitala u dijagonaliziranu Blochovu reprezentaciju. Operator stvaranja elektrona u stanju nekog valnog vektora $\mathbf{k}$ u vrpci L može se dobiti transformacijom izraza (2.10):

$$c^{\dagger}_{L\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\ell} U_{\mathbf{k}}(L,\ell) c^{\dagger}_{\ell\mathbf{k}\sigma}, \tag{2.14}$$

gdje su $U_{\mathbf{k}}(L,\ell)$ elementi matrice $\hat{U}$ koja opisuje prelazak iz jedne reprezentacije u drugu. Ortonormiranosti atomskih orbitala $\left\{c_{\ell\mathbf{R}\sigma}, c^{\dagger}_{\ell\mathbf{R}'\sigma}\right\} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\delta_{\ell\ell'}$ uz transformacije (2.10) i (2.14) daje

$$\left\{c_{L\mathbf{k}\sigma}, c^{\dagger}_{L\mathbf{k}'\sigma}\right\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{LL'} = \sum_{\ell} U^{*}_{\mathbf{k}}(L,\ell) U_{\mathbf{k}'}(L',\ell'),$$

odnosno

$$\sum_{\ell} |U_{\mathbf{k}}(L,\ell)|^2 = 1, \tag{2.15}$$

što vrijedi samo ako je matrica $\hat{U}$ unitarna ($\hat{U}^* = \hat{U}^{-1}$). Inverzna transformacija od (2.14) je

$$c^\dagger_{\ell\mathbf{k}\sigma} = \sum_L U^{-1}_{\mathbf{k}}(\ell, L) c^\dagger_{L\mathbf{k}\sigma}. \tag{2.16}$$

Uvrštavanjem izraza (2.16) u (2.11) dobije se dijagonalizirani hamiltonijan:

$$\hat{H} = \sum_{L\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_L(\mathbf{k}) c^\dagger_{L\mathbf{k}\sigma} cL\mathbf{k}\sigma. \tag{2.17}$$

Preostaje jedino izračunati disperzije $\varepsilon_L(\mathbf{k})$ (Blochove energije) što se može postići korištenjem jednočestične Schrödingerove jednadžbe

$$\sum_{\ell'} U_{\mathbf{k}}(L, \ell') \left\{ H^{\ell\ell'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_L(\mathbf{k}) \delta_\ell \delta_{\ell'} \right\} = 0, \tag{2.18}$$

uz određivanje koeficijenata $U_{\mathbf{k}}(L, \ell')$.

2.3 Struktura vrpci jednoslojnog hBN-a u TBA modelu

Eksperimentalno je utvrđeno [9] da je za opis dviju vrpci najbližih Fermijevom nivou dovoljno uzeti u obzir $2p_z$ orbitale dušika i bora. Te orbitale možemo označiti indeksom $\ell \in \{\mathrm{A}, \mathrm{B}\}$. Budući da te dvije orbitale tvore π-vezu (slika 1.2) dvije vrpce tako nastale zovemo π i π^* vrpcama.

Vektori $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ i $\mathbf{r}_3$ na slici 1.1 određuju položaje prvih susjeda nekog proizvoljnog atoma u rešetci. Možemo ih izraziti preko primitivnih vektora $\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$, odnosno preko jediničnih vektora $\hat{\mathbf{x}}$ i $\hat{\mathbf{y}}$ uvrštavanjem (1.1):

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_1 &= \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{a\sqrt{3}}{6}\hat{\mathbf{y}}, \\
\mathbf{r}_2 &= \frac{1}{3}(\mathbf{a}_2 - 2\mathbf{a}_1) = -\frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{a\sqrt{3}}{6}\hat{\mathbf{y}}, \\
\mathbf{r}_3 &= \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2) = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{\mathbf{y}}.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Sada možemo matrične elemente preskoka između susjednih orbitala A i B napisati

kao

$$\langle \mathrm{A}, \mathbf{R}| V |\mathrm{B}, \mathbf{R}+\mathbf{r}_j\rangle = -t_0, \tag{2.20}$$

gdje $j \in \{1,2,3\}$, a t_0 je pozitivan. Matrični elementi hamiltonijana (2.11) u reprezentaciji delokaliziranih atomskih orbitala su:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\mathrm{AA}}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_{\mathrm{A}}, \qquad & \hat{H}^{\mathrm{AB}}(\mathbf{k}) &= t(\mathbf{k}), \\ \hat{H}^{\mathrm{BA}}(\mathbf{k}) &= t^*(\mathbf{k}), \qquad & \hat{H}^{\mathrm{BB}}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_{\mathrm{B}}. \end{aligned} \tag{2.21}$$

Uz oznaku $2\Delta = \varepsilon_{\mathrm{A}} - \varepsilon_{\mathrm{B}}$ i uz postavljanje energijskog ishodišta tako da je $\varepsilon_{\mathrm{A}} + \varepsilon_{\mathrm{B}} = 0$, dobivamo disperzije

$$\varepsilon_{\mathrm{A,B}}(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\Delta^2 + |t(\mathbf{k})|^2}, \tag{2.22}$$

gdje je

$$t(\mathbf{k}) = -t_0 \sum_{j=1}^{3} \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}. \tag{2.23}$$

Još jedino preostaje odrediti $|t(\mathbf{k})|^2$. Raspisom sume iz (2.23) i uvrštavanjem (2.19) dobivamo:

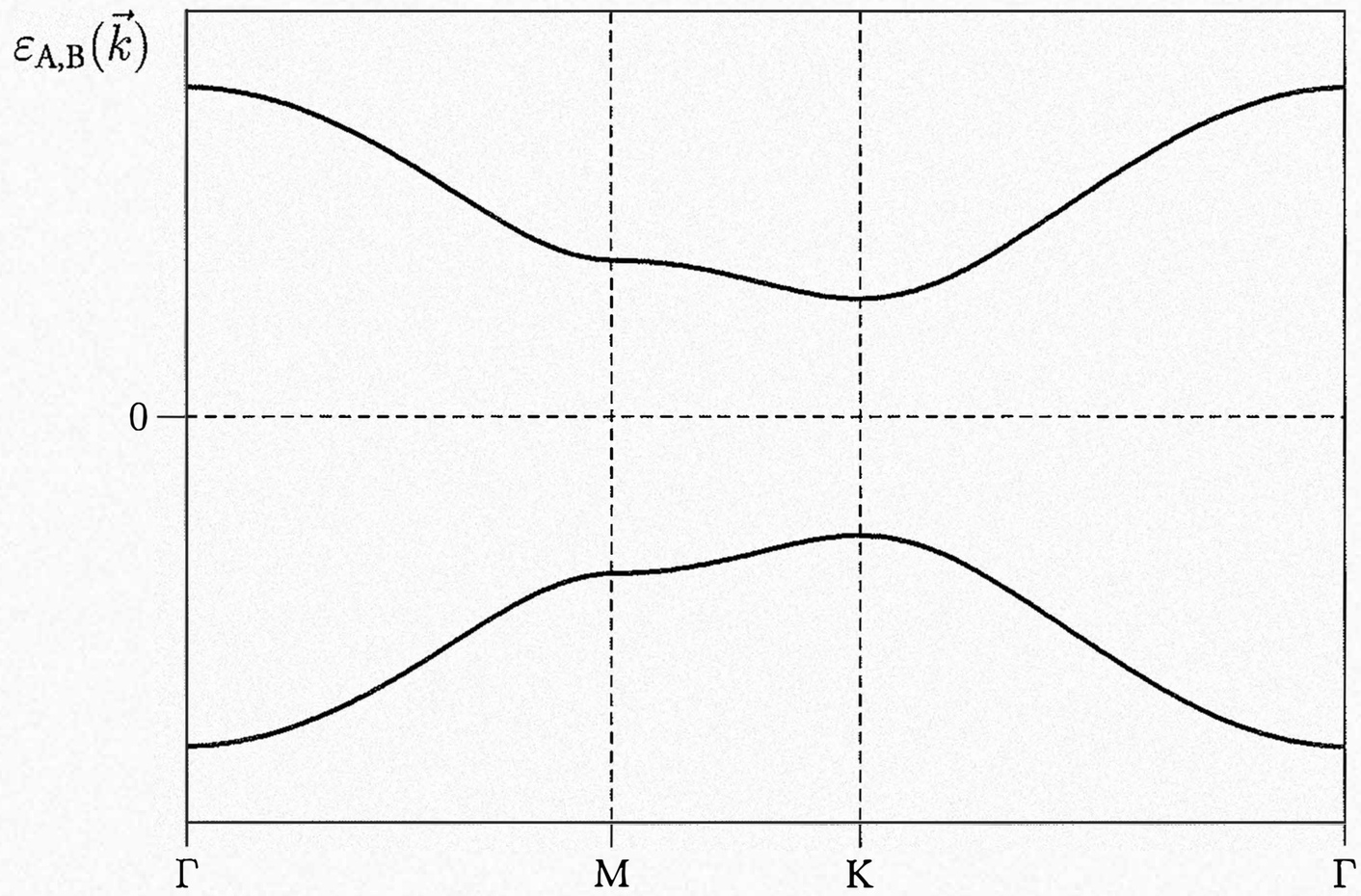
$$\begin{aligned} &|t(\mathbf{k})|^2/t_0^2 = t^*(\mathbf{k})t(\mathbf{k})/t_0^2 = \\ &= \left(\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} + \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} + \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_3}\right)\left(\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} + \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} + \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_3}\right) = \\ &= 3 + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) = \\ &= 3 + 2\cos(k_x a) + 2\cos\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a\sqrt{3}}{2}\right) + 2\cos\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{k_y a\sqrt{3}}{2}\right). \end{aligned}$$

Sređivanjem, dobije se izraz za $|t(\mathbf{k})|^2$:

$$|t(\mathbf{k})|^2 = t_0^2\left(3 + 2\cos k_x a + 4\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a\sqrt{3}}{2}\right). \tag{2.24}$$

Disperzije $\varepsilon_{\mathrm{A,B}}(\mathbf{k})$ iz izraza (2.22) prikazane su na slici 2.2, gdje valni vektor $\mathbf{k}$ ide duž osi visoke simetrije: $\Gamma \to \mathrm{M} \to \mathrm{K} \to \Gamma$, tj. opisuje ireducibilni dio Brilluinove zone sa slike 1.1. Sam po sebi, ovaj model ne daje vrijednosti za širinu procijepa 2Δ i parametar preskoka t_0, no one se mogu odrediti eksperimentalno ili *ab initio*

računom.



Slika 2.2: Kvalitativni prikaz strukture vrpci jednoslojnog hBN-a u aproksimaciji čvrste veze, s proizvoljnim parametrima 2Δ i t_0. Slika 4.1 na str. 33 daje točniji prikaz, s jedinicama na vertikalnoj osi.

Poglavlje 3

Osnove teorije funkcionala gustoće

Ovo je poglavlje kratak pregled teorije funkcionala gustoće (DFT), koja predstavlja teorijski temelj *ab initio* rezultata u sljedećem poglavlju. Detaljan prikaz teorije koji sadrži matematički formalizam, dokaze teoremâ i poučne primjere izvan je opsega ovoga rada, no može se pronaći u knjizi [1].

3.1 Višečestična Schrödingerova jednadžba

Fizička svojstva kvantnomehaničkog sustava koji se sastoji od n elektrona i N jezgara u principu možemo opisati Schrödingerovom jednadžbom:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_N), \tag{3.1}$$

gdje vektori $\mathbf{r}_i$ određuju položaje elektrona, a vektori $\mathbf{R}_i$ položaje jezgara. U obzir uzimamo isključivo Coulombovu interakciju, pa je hamiltonijan H zadan s:

$$H = T + V_\mathrm{C}. \tag{3.2}$$

Coulombov je potencijal

$$V_\mathrm{C} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{3.3}$$

gdje je sumiranje po svim elektronima i jezgrama (tj. promatraju se sve interakcije tipa elektron–elekron, jezgra–jezgra i elektron–jezgra).

3.2 Born–Oppenheimerova aproksimacija

U pozadini Born–Oppenheimerove aproksimacije leži činjenica da su atomske jezgre značajno masivnije (time i sporije) od elektronâ, $m_{\mathrm{N}} \gg m_{\mathrm{e}}$.

To nam omogućuje da valnu funkciju Ψ iz izraza (3.1) rastavimo kao produkt valnih funkcija elektronâ i jezgara:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \cdot \Psi(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N). \tag{3.4}$$

Time smo efektivno razdvojili gibanje elektronâ od gibanja jezgara. Potom, zanemarujući gibanje jezgara, sveli smo problem na gibanje n elektrona u vanjskom potencijalu statičnih jezgara (tzv. adijabatska aproksimacija). Novi, pojednostavljeni je hamiltonijan za elektrone:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N} V_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}_i), \tag{3.5}$$

gdje je prvi član operator kinetičke energije elektronâ T, drugi član je potencijal Coulombovog međudjelovanja između elektronâ, dok je treći član potencijal jezgara koji tretiramo kao eksterni. U fizici čvrstog stanja, problem se može još više pojednostavniti spoznajom da se duboko vezani elektroni u niskim ljuskama, zajedno s jezgrom, mogu tretirati kao statični ionski potencijal. Tada možemo promatrati samo nevezane elektrone i elektrone u vanjskim ljuskama koji se gibaju u eksternom potencijalu statičnih iona (V_{ext}).

3.3 Hohenberg–Kohn–Shamova teorija

Očiti problem u do sada izloženom pristupu činjenica je da realistični elektronski sustavi, pogotovo u fizici čvrstog stanja, sadrže velik broj elektronâ, što Schrödinegovu jednadžbu u praksi čini nerješivom.

Značajan napredak u reformulaciji problema postigli su P. Hohenberg i W. Sham u članku [3] iz 1967. godine, gdje su pokazali da se sva svojstva sustava mogu prikazati kao funkcionali gustoće čestica $n_{\bullet}(\mathbf{r})$. Njihova se teorija temelji na dva teorema:

Teorem 1. Za svaki sustav međudjelujućih elektrona u vanjskom potencijalu $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, gustoća osnovnog stanja $n_0(\mathbf{r})$ jednoznačno je određena potencijalom $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ i obrnuto: potencijal $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ jednoznačno je određen (do na konstantu) elektronskom gustoćom osnovnog stanja $n_0(\mathbf{r})$.

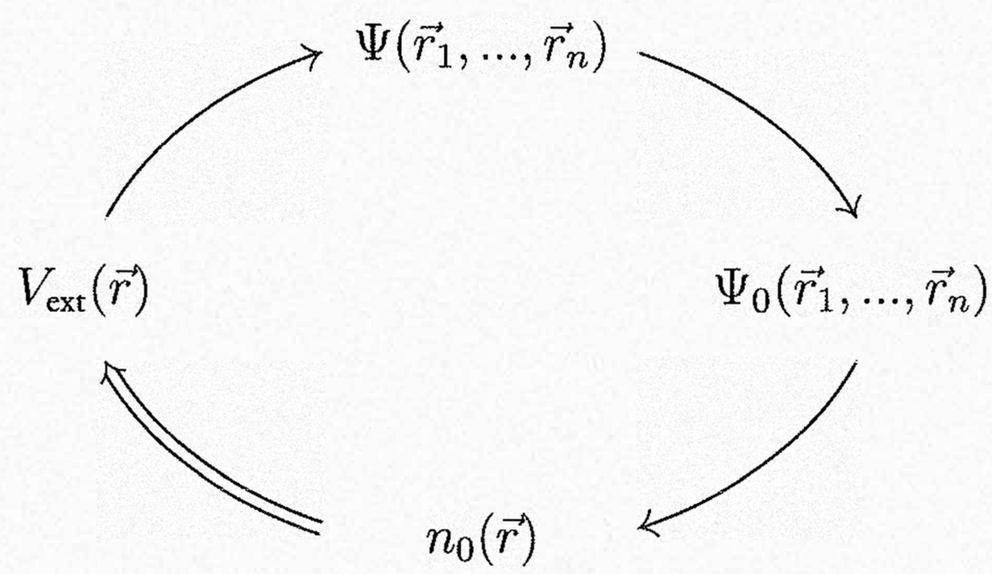
Korolar 1. Budući da je time i hamiltonijan (do na konstantni pomak u energiji) određen, sve višečestične valne funkcije (u osnovnom i pobuđenim stanjima) također su određene vanjskim potencijalom. To znači da su sva svojstva sustava u potpunosti određena elektronskom gustoćom osnovnog stanja $n_0(\mathbf{r})$.

Teorem 2. Neka je $E[n]$ funkcional elektronske gustoće $n(\mathbf{r}_i)$ definiran kao:

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3 r, \tag{3.6}$$

gdje su $T[n]$ i $U[n]$ funkcionali kinetičke energije elektronâ i potencijalne energije elektron–elektron međudjelovanja. Za zadani vanjski potencijal $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, egzaktna energija osnovnog stanja E_0 globalni je minimum funkcionala $E[n]$, a gustoća $n(\mathbf{r})$ koja minimizira taj funkcional upravo je gustoća osnovnog stanja $n_0(\mathbf{r})$.

Korolar 2 Iz funkcionala $E[n]$ može se odrediti točna energija i gustoća elektronâ osnovnog stanja.



Slika 3.1: Shematski prikaz Hohenberg–Kohnovih teorema. Jednostruke strelice prate uobičajeni postupak računanja gustoće elektronâ osnovnog stanja koristeći Schrödingerovu jednadžbu, počevši od vanjskog potencijala, preko valnih funkcija, sve do gustoće elektronâ osnovnog stanja. Dvostruka strelica predstavlja Hohenberg–Kohnove teoreme koji omogućuju određivanje vanjskog potencijala iz gustoće elektronâ osnovnog stanja (i obrnuto), time upotpunjujući krug. Prema [1].

Dokazi Hohenberg–Kohnovih teorema relativno su jednostavni, no izvan opsega ovog rada. Mogu se pronaći u [1] (str. 123 i 124). Hohenberg–Kohnovi teoremi ne daju nam ikakav naputak kako pronaći funkcional gustoće iz kojeg se mogu proračunati fizikalna svojstva sustava.

Ponešto naivan pokušaj bio uzeti energiju sustava, pretvoriti ju u funkcional gustoće i minimizirati, no takav bi pristup zakazao kod kinetičke energije koju je nemoguće izraziti samo preko gustoće. Štoviše, do danas nije poznat niti jedan egzaktni funkcional gustoće za realne sustave s više od jednog elektrona.

Rješenje tog problem pronašli su Kohn i Sham[4]. Njihov pristup temelji se na zamjeni međudjelujućeg sustava elektronâ sustavom elektronâ koji ne međudjeluju, no imaju jednaku elektronsku gustoću. Gustoća se tada može izraziti preko jednočestičnih valnih funkcija $\Psi_i(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{3.7}$$

a kinetički je funkcional:

$$T[\psi_i(\mathbf{r})] = \frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^{N} \int |\nabla \Psi_i(\mathbf{r})|^2 \, \mathrm{d}\mathbf{r} \tag{3.8}$$

Variranjem energijskog funkcionala (3.6) po jednočestičnim valnim funkcijama dobije se Kohn–Shamova jednadžba:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \tag{3.9}$$

Kohn–Shamova jednadžba izgleda poput Schrödingerove jednadžbe za česticu u polju V_{eff}. Efektivni potencijal

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \tag{3.10}$$

sadrži interakciju s vanjskim poljem V_{ext}, klasičnu elektron–elektron interakciju, i in-

terakciju korelacije i izmjene V_{xc}

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n}, \tag{3.11}$$

koja uključuje sve višečestične efekte i tipično se dodaje u model kao aproksimacija.

Za zadani lokalni $V_{\text{xc}}((r))$ Kohn–Shamova jednadžba rješava se samosuglasno. Prvo se odabere početna gustoća $n(\mathbf{r})$ i iz nje izračuna V_{eff}. Zatim se za taj V_{eff} riješi Kohn–Shamova jednadžba. Rezultat su jednočestične valne funkcije za elektrone u sustavu. Iz njih se izračuna nova gustoća i novi V_{eff} te se postupak ponavlja s novim vrijednostima. Ukoliko račun konvergira, postupak se može ponavljati u stotinama iteracija te je moguće dobiti proizvoljnu preciznost – jedino ograničenje je vrijeme i procesorska snaga računala koje vrši numerički račun.

3.4 Funkcionali izmjene i korelacije

Ukoliko bi nam bio poznat točan izraz za funkcional izmjene i korelacije (3.11), teorija bi bila egzaktna. Međutim, sve realne primjene teorije funkcionala gustoće uključuju aproksimativne modele za V_{xc}, budući da ne postoji općeniti egzaktni izraz. Točnost modela ovisi o kvaliteti aproksimacije funkcionala izmjene i korelacije. Međutim, čak i jednostavne aproksimacije za V_{xc} daju prilično dobre rezultate, što je glavni uzrok uspješnosti i široke primjenjivosti teorije funkcionala gustoće.

3.4.1 Aproksimacija lokalne gustoće (LDA)

Aproksimacija lokalne gustoće najstariji je i najjednostavniji praktični odabir funkcionala izmjene i korelacije $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$.

Budući da su u Kohn–Shamovoj jednadžbi razdvojeni kinetički doprinosi, kao i kulonski dugodosežni doprinosi, funkcional izmjene i korelacije moguće je aproksimirati kao lokalni (ili skoro lokalni) funkcional gustoće

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}')\epsilon_{\text{xc}}[n]\mathrm{d}\mathbf{r}', \tag{3.12}$$

gdje je $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$ funkcija gustoće energije izmjene i korelacije za homogeni elek-

tronski plin gustoće $n(\mathbf{r})$. Energiju izmjene homogenoga elektronskog plina gustoće $n(\mathbf{r})$, postoji u analitičkom obliku

$$\epsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}}(n) = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3}{\pi}n(\mathbf{r})}. \tag{3.13}$$

Energija korelacije nije tako jednostavna. Općenito je poznata samo u graničnim vrijednostima. Npr. u granici visoke gustoće jedna od mogućih parametrizacija je:

$$\epsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LDA}} = A\ln(r_{\mathrm{s}}) + B + r_{\mathrm{s}}\left(C\ln(r_{\mathrm{s}}) + D\right),$$

a u granici niske gustoće:

$$\epsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LDA}} = \frac{1}{2}\left(\frac{g_0}{r_{\mathrm{s}}} + \frac{g_1}{r_{\mathrm{s}}^{3/2}} + \cdots\right),$$

gdje su $A, B, \ldots, g_0, g_1, \ldots$ parametri, a r_{s} je tzv. Wigner–Seitzov bezdimenzionalni parametar koji odgovara radijusu sfere koja sadrži točno jedan elektron, podijeljenoj s Bohrovim radiusom.

U praktičnim parametrizacijama, kao što je Perdew-Zunger (PW81), koriste se aproksimativni izrazi izračunati raznim naprednim numeričkim metodama [16].

Prednosti su LDA pristupa jednostavnost i brzina računanja. Kao što se može i očekivati, rezultati su dobri za homogene sustave koji se mogu aproksimirati slobodnim elektronskim plinom, no čak i za nehomogene sustave moguće je dobiti iznenađujuće dobre rezultate (pogotovo kvalitativne).

3.4.2 Generalizirane gradijentne aproksimacije (GGA)

Iako je LDA metoda jednostavna, brza i za neke sustave dovoljno precizna, aproksimiranje realnih elektronskih sustava homogenim elektronskim plinom ima niz nedostataka. U nehomogenim sustavima, gdje se gustoća jako mijenja na kratkim prostornim skalama, kao što je slučaj u molekulama, LDA jednostavno nije dovoljno dobra aproksimacija, dajući premalu energiju izmjene i preveliku energiju korelacije.

Moguće je poboljšanje, osim vrijednosti elektronske gustoće, uzimati u obzir i njezin gradijent:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r}')\epsilon_{\mathrm{xc}}\left[n, |\nabla n|, \ldots\right] \mathrm{d}\mathbf{r}'. \tag{3.14}$$

Postoje brojne GGA parametrizacije, neke su polu empirijske, neke izračunate iz prvih principa, ovisno o primjeni. Točnost je računa uglavnom dovoljna za proračun kemijskih svojstava.

3.5 Baza ravnih valova

Pri rješavanju Kohn–Shamove jednadžbe, uobičajeni je postupak razviti jednočestične valne funkcije $\Psi_i(\mathbf{r})$ u konačno-dimenzionalnoj bazi:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij}\Phi_j(\mathbf{r}) \tag{3.15}$$

Prirodan su izbor za takvu bazu atomske orbitale (LCAO), jer je već malen broj vektorâ u bazi dovoljan da opiše valnu funkciju u blizini atoma. Osim toga, u vakuumu daleko od atoma, atomske orbitale iščezavaju pa je vakuum automatski prazan u takvom izboru baze. Iako se LCAO baza vrlo uspješno koristi i danas u nekim programskim paketima za numeričku simulaciju, taj izbor baze nije bez nedostataka. Glavni je problem što vektori baze nisu ortogonalni, te svaki atom u sustavu ima svoje orbitale i, dakle, svoju bazu. Superpozicije baza različitih atoma rezultiraju greškama u računu.

Osim atomskih orbitala kao baza mogu se uzeti i ravni valovi. To je prirodan izbor za opisivanje periodičkih struktura (kristala), no ima nedostatak u tome što je potrebno uzeti u obzir velik broj vektorâ baze za točan opis valne funkcije u područjima gdje je kristalni potencijal singularan ili se brzo mijenja, npr. u prostoru u blizini atoma ili u vakuumu daleko od atoma, gdje se broj 0 mora razviti u red. Naime, ravni se valovi protežu u beskonačnost, za razliku od lokaliziranih atomskih orbitala, tako da je za opis vakuuma potrebno uzeti u obzir puno valnih vektora kako bi oni se međusobno poništili, čineći vakuum doista praznim. Velik broj valnih vektora znači da računalo koje izvršava numerički proračun mora imati dovoljno radne memorije i procesorske snage za manipulaciju svim tim koeficijentima (što je nekada bio velik problem).

Po Blochovom teoremu, valna funkcija u periodičkom potencijalu može se napi-

sati kao produkt periodične funkcije i ravnog vala:

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_i(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.16}$$

gdje je $\mathbf{k}$ vektor iz Brilluinove zone, i je indeks vrpce, a period funkcije $u_i(\mathbf{r})$ jednak je periodu potencijala:

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \qquad \Rightarrow \qquad u_i(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_i(\mathbf{r}). \tag{3.17}$$

Funkciju $u_i(\mathbf{r})$ možemo razviti u Fourierov red po vektorima recipročne rešetke $\mathbf{G}_j$ (vektorima za koje vrijedi $\mathbf{G}_j \cdot \mathbf{R} = 2j\pi,\ j \in \mathbb{Z}$):

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_j} c_{i,\mathbf{G}_j} \mathrm{e}^{i\mathbf{G}_j\cdot\mathbf{r}}. \tag{3.18}$$

Uvrštavanjem u (3.16), dobivamo razvoj jednoelektronskih valnih funkcija u bazi ravnih valova:

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_j} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_j} \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)\cdot\mathbf{r}}. \tag{3.19}$$

Kohn–Shamovu jednadžbu u bazi valnih vektora dobivamo uvrštavanjem (3.19) u (3.9) i integriranjem:

$$\sum_{\mathbf{G}'_j} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k}+\mathbf{G}_j|^2 \delta_{\mathbf{G}_j\mathbf{G}'_j} + V_{\text{eff}}\left(\mathbf{G}_j - \mathbf{G}'_j\right) \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_j} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_j}. \tag{3.20}$$

Rješavanje Kohn–Shamove jednadžbe u bazi ravnih valova je dijagonalizacija matrice u uglatoj zagradi u izrazu (3.20).

Naravno, ta je matrica beskonačne dimenzionalnosti, jer je postoji beskonačno valnih vektora. Međutim, nema potrebe razvijati valnu funkciju u beskonačan red, budući da niže frekvencije, tj. valni vektori manje kinetičke energije, imaju značajniji doprinos nego visoke kinetičke energije. U praksi, uvodi se parametar zvan *cutoff energija,* E_{cutoff} koji nameće ograničenje na vektore recipročne rešetke:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_j|^2 \leq E_{\text{cutoff}}. \tag{3.21}$$

Izračunati neku konkretnu fizikalnu veličinu u bazi ravnih valova prilično je jednostavno. Iz Blochovog teorema proizlazi da se integral po cijelom realnom prostoru može Fourier-transformirati u integral po prvoj Brilluinovoj zoni u recipročnom prostoru. Štoviše, nije čak niti potrebno računati integrale po Brilluinovoj zoni, jer se elektronske valne funkcije sporo mijenjaju u recipročnom prostoru, tako da se integral po Brilluinovoj zoni može svesti na sumu po diskretnim točkama iz Brilluinove zone. Neka fizikalna veličina $f(\mathbf{r})$ se dakle računa kao

$$f(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \oint F(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathrm{d}\mathbf{k} \approx \sum_i w_i F(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i), \tag{3.22}$$

gdje je $F(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ Fourierov transformat od $f(\mathbf{r})$, V_{cell} je volumen ćelije, integral ide po čitavoj prvoj Brilluinovoj zoni, $\mathbf{k}_i$ su k-točke, a w_i težinski faktori.

Na taj se način računa i gustoća $n(\mathbf{r})$ u samosuglasnom rješavanju Kohn–Shamove jednadžbe:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i w_i |\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i)|^2. \tag{3.23}$$

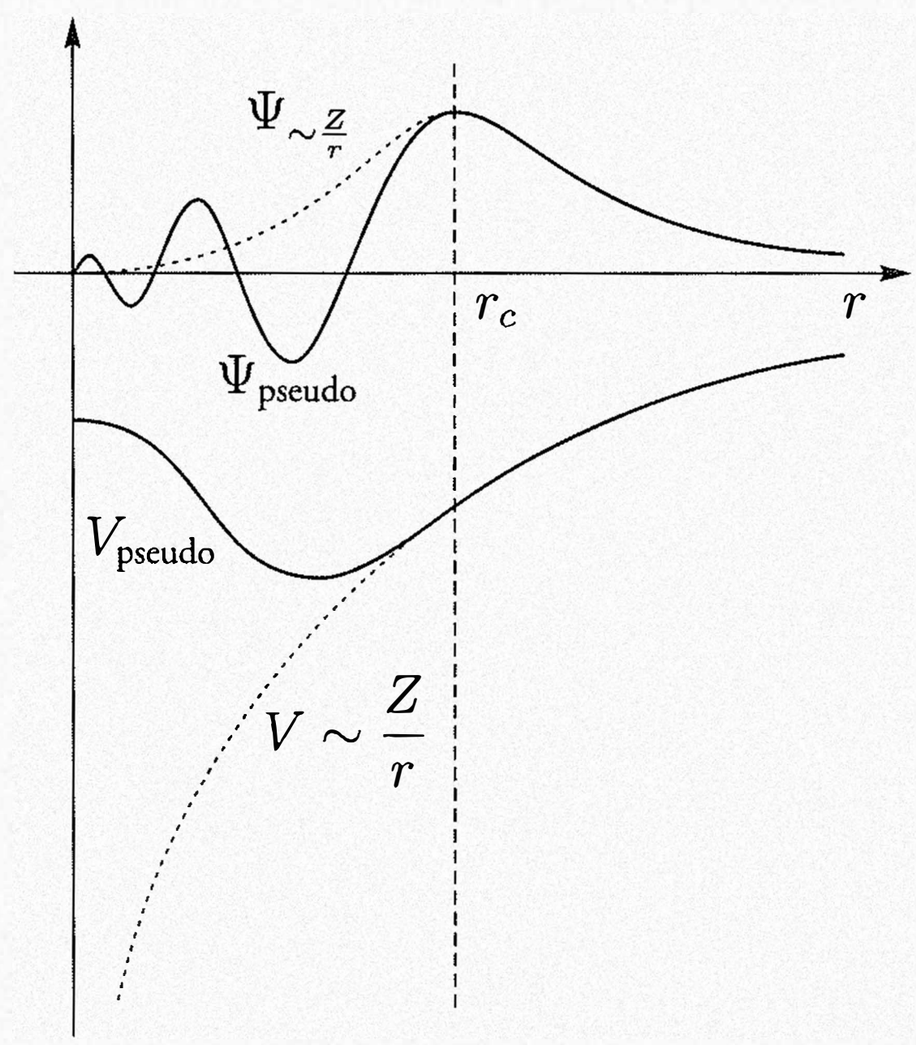
Ukoliko postoje simetrije u sustavu (kao što je slučaj za kristale), sumu u izrazu (3.22) dovoljno je računati samo po ireducibilnom dijelu Brilluinove zone, što ponekad značajno olakšava proračun. Na primjer, hBN je visoko simetričan kristal koji ima dvanaest simetrija točkaste grupe, što znači da je dovoljno u obzir uzeti samo jednu dvanaestinu Brilluinove zone (sivi trokut na slici 1.1 na str. 7).

I tako je čitav problem *ab inition* DFT računa sveden na tri numeričke radnje: dijagonalizaciju matrica, sumiranje po k-točkama i Fourierov transformat. Zahvaljujući lukavim i dobro optimiziranim algoritmima, računala izvršavaju te zadaće bez puno poteškoća, relativno brzo i točno. Ovisno o veličini sustava i raspoloživom vremenu, DFT simulacije mogu se provoditi na skoro svakom modernom računalu, od starog laptopa do velikih grozdova i superračunala.

E_{cutoff} i k-točake najbitniji su parametri u DFT računu u bazi ravnih valova i direktno utječu na točnost računa. Za E_{cutoff} općenito vrijedi da što se postavi veća njezina vrijednost, to će numerička simulacija biti točnija, no zahtijevat će i više procesorskog vremena. Za premalene vrijednosti, rezultat će biti pogrešan, a za prevelike, zanemarivo malen dobitak u preciznosti neće biti vrijedan ogromnog gubitka procesorskog vremena koje je potrebno da se račun provede do kraja. Štoviše, ta pretjerana

preciznost neće smanjiti grešku koja potječe od funkcionala izmjene i korelacije. Pronaći optimalne vrijednosti parametara za konkretnu numeričku simulaciju nije jednostavno i često uključuje ispitivanje konvergencije ukupne energije, no ponekad se čini više kao umjetnost nego znanost.

3.6 Pseudopotencijali



Slika 3.2: Shematski prikaz kulonskog potencijala (točkasta linija, dolje) i pseudopotencijala (puna linija, dolje) te valne funkcije u kulonskom potencijalu (točkasta linija, gore) i valne funkcije u pseudopotencijalu (puna linija, gore). I valne funkcije i potencijali poklapaju se na udaljenostima većim od r_c.

Pseudopotencijali nam omogućuju smanjenje broja valnih vektora potrebnih za opis valne funkcije u blizini atoma, a time i kompleksnost numeričkog proračuna i potrebno procesorsko vrijeme. Ideja je u numeričkoj simulaciji duboko vezane elektrone i kulonski potencijal jezgre zamijeniti efektivnim potencijalom koji nazivamo pseudopotencijalom. Ono što je bitno jest da je pseudopotencijal jednak stvarnom potencijalu u području gdje nas zanima, tj. da djeluje na valentne elektrone u okolici atoma jednako kao što djeluju duboki elektroni i jezgra. Na taj način postižemo iste rezultate u numeričkoj simulaciji, no ne moramo trošiti dragocijeno procesorsko

vrijeme uzimajući u obzir fiziku duboko vezanih elektrona u atomu, već tretiramo duboku unutrašnjost atoma kao crnu kutiju.

Na slici 3.2 može se uočiti da je izvan radijusa r_c valna funkcija koja dobivena u računu s pseudopotencijalom (možemo ju zvati „pseudo" valna funkcija) identična atomskoj valnoj funkciji izračunatoj preko kulonskog potencijala jezgre. Područje $r_c < 0$ je duboka unutrašnjost atoma i tu nam je svejedno kakve vrijednosti valna funkcija poprima. Budući da je baš to područje ono u kojem baza ravnih valova zakazuje, to znači da je za opis „pseudo" valne funkcije potreban manji broj valnih vektora jer ne moramo brinuti o njezinom obliku u dubini atoma.

Dodatna prednost pseudopotencijala jest da je potrebno samo jednom izračunati za neki tip atoma (štoviše, to je vjerojatno već netko napravio i objavio na Internetu). Kada u posjedu imamo neki pseudopotencijal, možemo ga koristiti za svaki atom tog tipa u svim numeričkim simulacijama za koje je prikladan taj pseudopotencijal. To se svojstvo naziva *transferabilnost* pseudopotencijala.

Konstrukcija pseudopotencijala započinje samosuglasnim rješavanjem radijalne Schrödingerove jednadžbe sa svim elektronima:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}(r)\right]\Psi_\ell^{\text{A}}(r) = \epsilon_\ell \Psi_\ell^{\text{A}}(r), \tag{3.24}$$

gdje je $\Psi_\ell^{\text{A}}(r)$ atomska valna funkcija svih elektrona kutne količine gibanja ℓ.

Pseudopotencijal se onda generira uz sljedeća četiri ograničenja:

1. Izvan r_c „pseudo" valne funkcije moraju biti jednake atomskim valnim funkcijama:

$$\Psi_\ell^{\text{pseudo}}(r) = \Psi_\ell^{\text{A}}(r) \quad \text{za} \quad r > r_c. \tag{3.25}$$

2. Ukupni naboj unutar r_c mora biti jednak za obje valne funkcije:

$$\int_0^{r_c} \left|\Psi_\ell^{\text{pseudo}}(r)\right|^2 \mathrm{d}r = \int_0^{r_c} \left|\Psi_\ell^{\text{A}}(r)\right|^2 \mathrm{d}r \tag{3.26}$$

i normaliziran (barem za pseudopotencijale koji čuvaju normu):

$$\int_0^{\infty} \left|\Psi_\ell^{\text{pseudo}}(r)\right|^2 \mathrm{d}r = \int_0^{\infty} \left|\Psi_\ell^{\text{A}}(r)\right|^2 \mathrm{d}r = 1. \tag{3.27}$$

3. „Pseudo” valna funkcija i njezine prve dvije derivacije moraju biti kontinuirane, glatke i bez čvorova na sferi r_c.

4. Obje valne funkcije moraju imati jednake svojstvene vrijednosti.

Kako bi se pseudopotencijal mogao koristiti u raznim kemijskim okruženjima, tj. učiniti transferabilnim, potrebno je, kao zadnji korak pri konstrukciji pseudopotencijala, valentnim elektronima oduzeti energiju izmjene i korelacije. Prilikom primjene pseudopotencijala u nekom konkretnom kemijskom okruženju, funkcional izmjene i korelacije uključuje interakciju s ostalim elektronima, pa ako se prethodno, za vrijeme konstrukcije pseudopotencijala, ne bi oduzela energija izmjene i korelacije, ti bi se doprinosi računali dvaput.

U praksi, naravno, već izračunati pseudopotencijali mogu se preuzeti s Interneta.

Poglavlje 4

Metode i rezultati

4.1 Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO programski je paket za numeričku simulaciju elektronskih struktura i modeliranje materijala u okviru teorije funkcionala gustoće, koristeći bazu ravnih valova i pseudopotencijale. Akronim ESPRESSO znači "*opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*".

Programski paket razvija i održava *Centro nazionale di simulazione numerica* iz Trsta. Većina rutina za numeričku simulaciju napisana je u programskom jeziku Fortran. Kôd je otvoren i dostupan. Quantum ESPRESSO besplatan je i slobodan (u smislu FOSS), uvjeti korištenja dani su u GNU General Public Licence v2.

U svim *ab initio* računima u ovom radu, korišten je modul PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent Field*) iz paketa Quantum ESPRESSO, verzija 6.3.0, na GNU/Linux operativnom sustavu. Korišeni su pseudopotencijali:

Element	Pseudopotencijal
Bor	B.pz-vbc.UPF
Dušik	N.pz-vbc.UPF
Litij	Li.pz-n-vbc.UPF
Natrij	Na.pz-n-vbc.UPF
Kalij	K.pz-n-vbc.UPF
Cezij	Cs.pz-hgh.UPF

Svi pseudopotencijali, osim cezija, dolaze iz Quantum ESPRESSO Core Collection.

Pseudopotencijal za cezij je iz [14]. Svi su nerelativistički i čuvaju normu. Korišten van der Waalsov funkcional gustoće je "vdw-df-cx", [15].

Proces korištenja PWscf programa započinje izradom ulazne datoteke, koja sadrži razne opcije kao što su: vrsta računa, pragovi konvergencija, maksimalni broj koraka u samosuglasnom rješavanju Kohn–Sham jednadžbe, cutoff kinetičku energiju, informacije o kristalnoj strukturi (tip rešetke, parametri primitivne ćelije, koordinate pojedinih atoma u bazi, vrste atoma i pseudopotencijali) te koordinate k-točaka.

Primjer ulazne datoteke (za numeričku simulaciju dvoslojnog hBN-a):

```
&CONTROL
  calculation='relax',
  outdir='./',
  prefix='hBN',
  pseudo_dir='./pseudo',
  verbosity='low',
  tprnfor=.true.,
  etot_conv_thr=1.0d-6,
  forc_conv_thr=1.0d-6,
  nstep = 200
/
&SYSTEM
  ibrav=4,
  celldm(1)=4.746d0,
  celldm(3)=6.0d0,
  nat=4,
  ntyp=2,
  ecutwfc=55,
  occupations='smearing',
  smearing='mp',
  degauss=0.005d0,
  input_dft='vdw-df-cx'
/
&ELECTRONS
  conv_thr=1d-07,
  mixing_beta=0.6d0,
  mixing_mode='local-TF'
/
&IONS
  bfgs_ndim=3,
```

```
/
ATOMIC_SPECIES
  B 10.811000d0 B.pz-vbc.UPF
  N 14.006700d0 N.pz-vbc.UPF

ATOMIC_POSITIONS
N        0.500000000   0.288675135  -0.68
B        1.000000000   0.577350269  -0.68
B        0.500000000   0.288675135   0.68
N        1.000000000   0.577350269   0.68

K_POINTS {automatic}
  12 12 1 0 0 0
```

Detaljan opis pojedinih opcija i parametara može se pronaći na službenoj web stranici: `https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html`

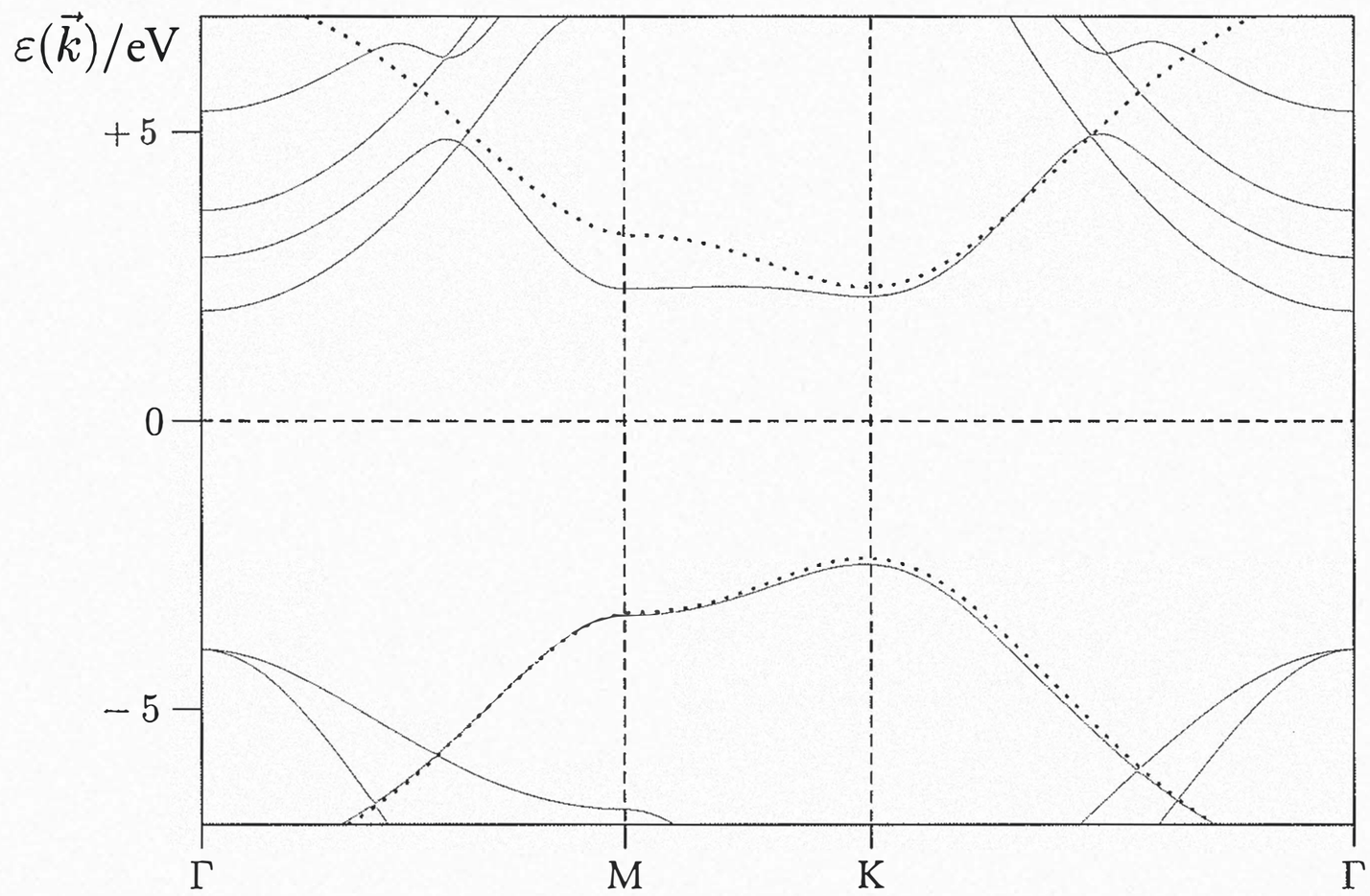
Program čita ulaznu datoteku, provodi numeričku simulaciju i, nakon svake iteracije, ispisuje rezultat u izlaznu datoteku. Iz izlazne datoteke mogu se iščitati podaci poput totalne energije (raščlanjene po doprinosima: jednočestična, elektron–elektron, energija izmjene i korelacije, itd.), razina Fermijevog nivoa, relaksirane koordinate za svaki atom u bazi (za račune koji relaksiraju strukturu), sile koje djeluju na svaki atom, itd. Nakon svakog koraka računa program ispisuje trenutne vrijednosti svih rezultata u izlaznu datoteku, tako da su konačni rezultati cijelog proračuna na kraju datoteke.

Za dobivanje strukture vrpci potrebno je prvo provesti račun s opcijom `'scf'` koji samosuglasno računa gustoće $n(\mathbf{r})$, zatim na rezultatima tog računa provesti račun s opcijom `'nscf'` na dobro definiranoj mreži k-točaka duž osi visoke simetrije ($\Gamma \to \mathrm{M} \to \mathrm{K} \to \Gamma$). Rezultat računa svojstvene su vrijednosti sustava. Zatim, program `bands.x` računa strukturu vrpci.

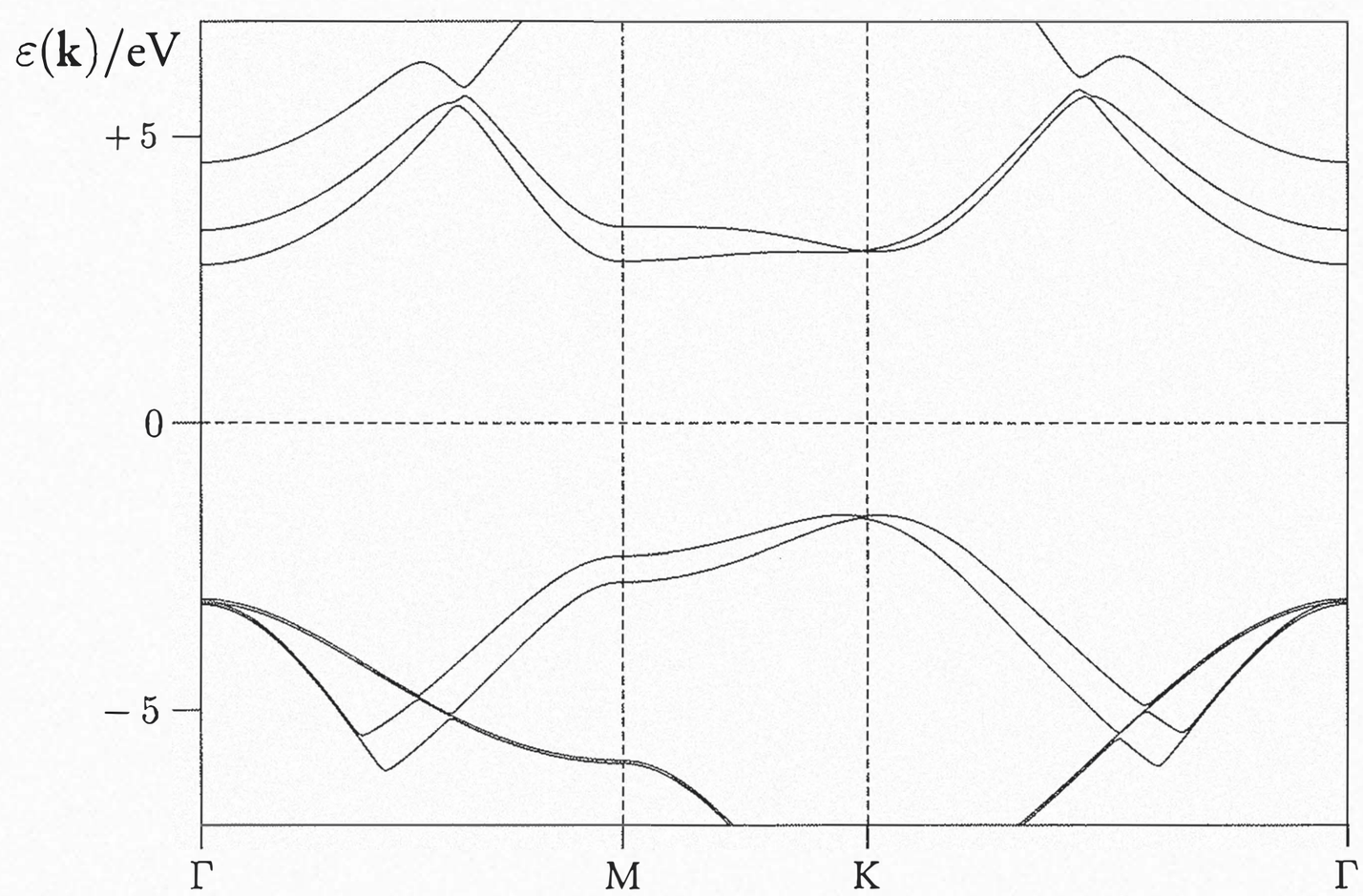
Budući da je ispis programa `bands.x` u relativno neudobnom formatu za crtanje vrpci, za potrebe ovog rada napisan je kratak program u programskom jeziku Python koji vrši konverziju izlaza programa `bands.x` u format koji je kompatibilan s programom Grace. Taj program također automatski oduzima Fermijevu energiju od svih točaka koje se crtaju, kako bi Fermijev nivo bio u ishodištu y-osi.

4.2 Čisti hBN

4.2.1 Struktura vrpci i širina procijepa



Slika 4.1: Struktura vrpci jednoslojnog hBN-a. Točkasta linija prikazuje π i π^* vrpce koje su rezultat računa u TBA, a pune linije su rezultat *ab initio* računa.



Slika 4.2: Struktura vrpci dvoslojnog hBN-a dobivena *ab initio* računom.

U ranijem poglavlju izračunata je struktura vrpci u jednoslojnom hBN-u u aproksimaciji čvrste veze (slika 2.2 na str. 17). *Ab initio* račun upotpunjuje rezultat pokazujući odlično slaganje, osim pri dnu vodljive vrpce u okolici K točke (slika 4.1).

Širina procijepa dobivena DFT računom je:

$$2\Delta = 4.7\,\mathrm{eV}, \tag{4.1}$$

Eksperimentalno određena širina procijepa u hBN-u je ponešto kontroverzna, no uglavnom je prihvaćena vrijednost od 5.2 eV. Poznato je da DFT metode daju nešto manju širinu procijepa. Svejedno, članak [8] navodi raspon izmjerenih vrijednosti za širinu procijepa u hBN-u između 3.2 i 5.8 eV.

Za dvoslojni hBN u AA'-slaganju, struktura vrpci dobivena *ab initio* računom (slika 4.2) pokazuje očekivano cijepanje nivoa.

4.2.2 Energija veze dvoslojnog hBN-a

Uspoređujući ukupne energije osnovnog stanja jednoslojnog i dvoslojanog hBN-a, možemo izračunati energiju veze po jediničnoj ćeliji:

$$E_c = E_{\text{dvosloj}} - 2E_{\text{monosloj}} = -0.12\,\mathrm{eV}, \tag{4.2}$$

iz čega možemo zaključiti da je interakcija koja drži dva sloja zajedno vrlo slaba (van der Waals), barem dva reda veličine slabija od kovalentne veze.

4.2.3 Razmak između slojeva

Za čisti hBN dvosloj, relaksacijom koordinata sve dok sile u z-smjeru nisu manje od $10^{-4}\,\mathrm{Ry}/a_0$, dobivena je vrijednost parametra c koji odgovara udaljenosti među slojevima:

$$c_{\text{hBN dvosloj}} = 3.43\,\text{Å}, \tag{4.3}$$

što se prilično dobro slaže s izmjerenim rasponom između 3.30 i 3.33 Å [6]. Približno jednaka vrijednost dobije se traženjem minimuma izraza (4.2), bez strukturne relaksacije, ponavljajući simulaciju za razne vrijednosti c, što je računski intenzivno i sporo.

4.3 Energija veze za sustave s interkalatima

Za ukupno jedanaest sustava: četiri tipa alkalijskih metala (Li, Na, K, Cs) svaki interkaliran u hBN dvosloj hBN u tri superstrukture (1×1, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ i 2×2), osim CsB_2N_2, napravljena je numerička simulacija relaksacije atomskih koordinata, kako bi se utvrdila stabilnost pojedinih konfiguracija.

Energija veze po jediničnoj ćeliji superstrukture (odnosno po jednom interkaliranom atomu) računa se prema

$$E_c = E_{\text{cijeli sustav}} - vE_{\text{hBN dvosloj}} - E_{\text{interkalirani atom}}, \tag{4.4}$$

gdje je v volumen primitivne ćelije superstrukture podijeljen volumenom primitivne ćelije čistog hBN-a (odnosno $v = 1, 3, 4$, za superstrukture 1×1, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ i 2×2), a energije cijelog sustava, hBN dvosloja i interkaliranih atoma dobivene su *ab initio* računom.

Rezultati su prikazani u sljedećoj tablici:

Sustav	Energija veze E_c / eV	Udaljenost između hBN slojeva c / Å	Ukupna sila F_{tot} / Ry a_0^{-1}
LiB_8N_8 (2×2)	-8.28	3.52	0.038 (!)
LiB_6N_6 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)	-0.31	3.61	$4.5\cdot10^{-3}$
LiB_2N_2 (1×1)	-0.32	3.52	$7.6\cdot10^{-5}$
NaB_8N_8 (2×2)	-5.45	6.92	$1.7\cdot10^{-4}$
NaB_6N_6 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)	-4.34	6.92	$2.3\cdot10^{-4}$
NaB_2N_2 (1×1)	-0.97	9.95	$7.0\cdot10^{-5}$
KB_8N_8 (2×2)	-5.63	7.13	$9.0\cdot10^{-6}$
KB_6N_6 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)	-4.35	7.19	$1.1\cdot10^{-5}$
KB_2N_2 (1×1)	$+1.66$	7.15	$4.0\cdot10^{-6}$
CsB_8N_8 (2×2)	-5.64	9.12	$3.8\cdot10^{-5}$
CsB_6N_6 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)	-4.01	9.04	$3.7\cdot10^{-3}$

Tablica 4.1: Rezultati relaksacije koordinata za sve u ovom radu proučavane sustave alkalijskim metalima interkaliranog hBN dvosloja. Energija veze izražena je po pojedinačnom interkaliranom atomu, odnosno po jediničnoj ćeliji superstrukture. Ukupna sila konačna je sila nakon relaksacije, u jedinicama Ry/a_0, gdje je a_0 Bohrov radijus. Neobičan izbor jedinica za silu nametnut je programskim paketom Quantum ESPRESSO. 1 Ry/$a_0 \approx 25.71$ eV/Å.

Iz tablice se vidi da udaljenost među slojevima ovisi samo o vrsti alkalijskog metala interkaliranog u hBN, a ne o tipu superstrukture, što nije neočekivano, budući da vrlo jake kovalentne veze ukrućuju hBN slojeve. Energija veze čistog hBN dvosloja ovisi o udaljenosti među slojevima, s minimumom na 3.45 Å (4.3) i raste povećanjem udaljenosti, što znači je pozitivni doprinos energiji veze sustava veći za veće atome, poput kalija i cezija, budući da oni uzrokuju veće udaljavanje slojeva. Drugim riječima, prirodno je očekivati je da su manji atomi čvršće vezani, budući da ih slojevi hBN-a čvršće drže.

Ukupna konačna sila govori nam koliko je dobro napravljena strukturna relaksacija: manje sile općenito znače pouzdaniji rezultat. Svrha je strukturne relaksacije naći optimalni fizički raspored atoma u proučavanom sustavu, tako da se numerička simulacija ponavlja za male pomake atoma, promatrajući silu koja djeluje njih. Minimiziranjem tih sila, dobiju se najstabilnije koordinate atomâ.

Može se uočiti da je za hBN sustave interkalirane kalijem relaksacija prošla vrlo dobro i da su postignute doista sićušne konačne sile, što znači da su sustavi s kalijevim interkalatima odlični kandidati za proučavanje fononskih disperzija u tim sustavima, što bi bio prirodan nastavak ovog istraživanja. Numeričke simulacije sustava s kalijevim interkalatima vrlo su brzo konvergirale: proračuni su trajali osjetno kraće od bilo kojih drugih. Razlog tome je, u trenutku izrade rada, autoru nepoznat.

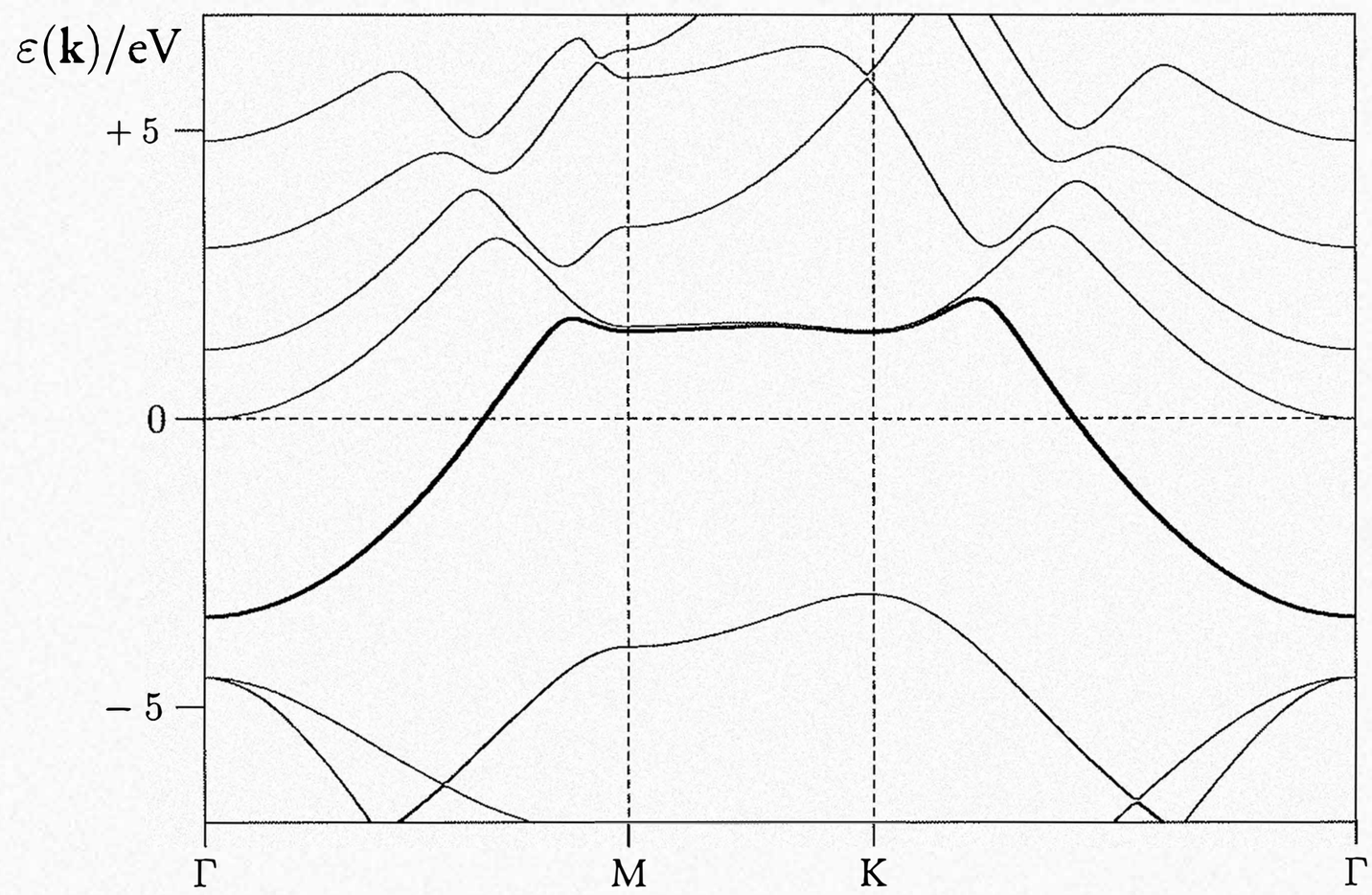
Nasuprot tome, strukturna relaksacija za LiB_8B_8 u kojoj je početna vrijednost udaljenosti među slojevima c uzeta po analogiji s LiB_2N_2 i LiB_6N_6, nije dala zadovoljavajuće rezultate te su konačne sile još uvijek bile vrlo velike. To znači da su i energije veze vrlo nepouzdane. Moguće je postići i znatno bolju relaksaciju (manje sile $\sim 10^{-5}$) za veće vrijednosti c (~ 5 Å), no ta numerička simulacija rezultira pozitivnom energijom veze ($\sim 3.7eV$), što je gotovo sigurno uslijed pozitivnog doprinosa velikog razmicanja slojeva hBN-a. No, samo je postojanje takvog stabilnog sustava, najblaže rečeno, neobično, ako ne i sasvim pogrešno. Nema dobrog razloga pretpostavki da bi maleni atomi litija uzrokovali veće udaljavanje među slojeva hBN-a nego li mnogo veći atomi natrija, i to samo u superstrukturi gdje ih je najmanji broj (2×2) (u odnosu na veći broj istih atoma u 1×1 i $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ superstrukturama). Kao što je već napomenuto, rezultati za ostale alkalijske metale upućuju na to da je udaljenost između slojeva ovisna samo o vrsti interkaliranih atoma alkaliskih metala. Uz više procesorskog vremena, možda bi bilo moguće pronaći bolje rezultate za sustave s

litijem.

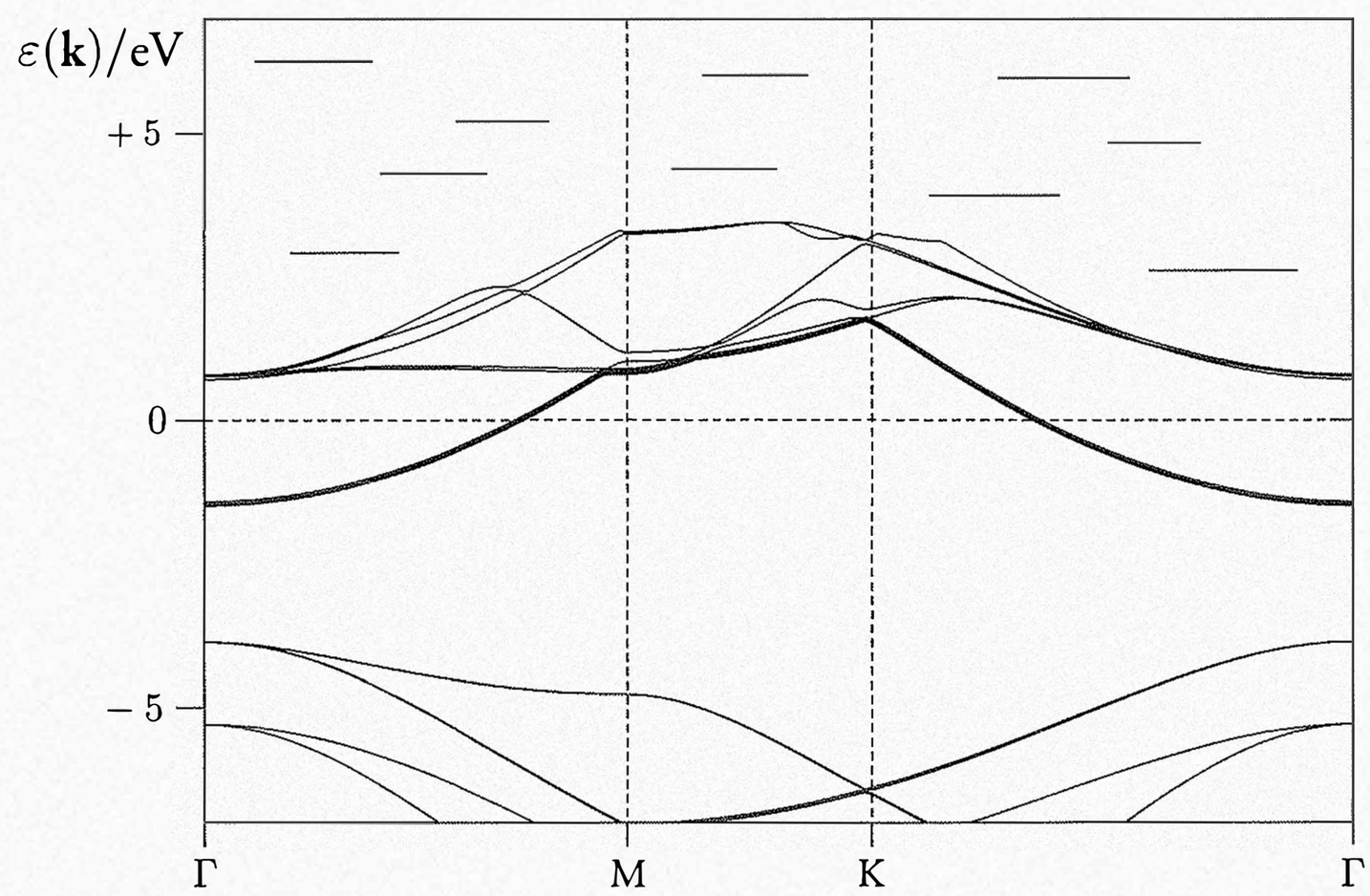
Konfiguracija CsB_2N_2 (superstruktura 1×1) isključena je iz daljnjeg proučavanja budući da fizički nemoguća: empirijski je promjer atoma cezija (4.3 Å) značajno veći od parametra a kristalne rešetke hBN-a (2.51 Å): jednostavno nedostaje prostora u xy-ravnini za tako gusto pakiranje tako velikim atomima. Isto vjerojatno vrijedi i za RbB_2N_2, no sustavi u kojima je hBN interkaliran rubidijem nisu promatrani u ovom radu.

Vjerojatno je zbog istog razloga energija veze KB_2N_2 pozitivna (tablica 4.1). To je jedini sustav koji nije energijski povoljan.

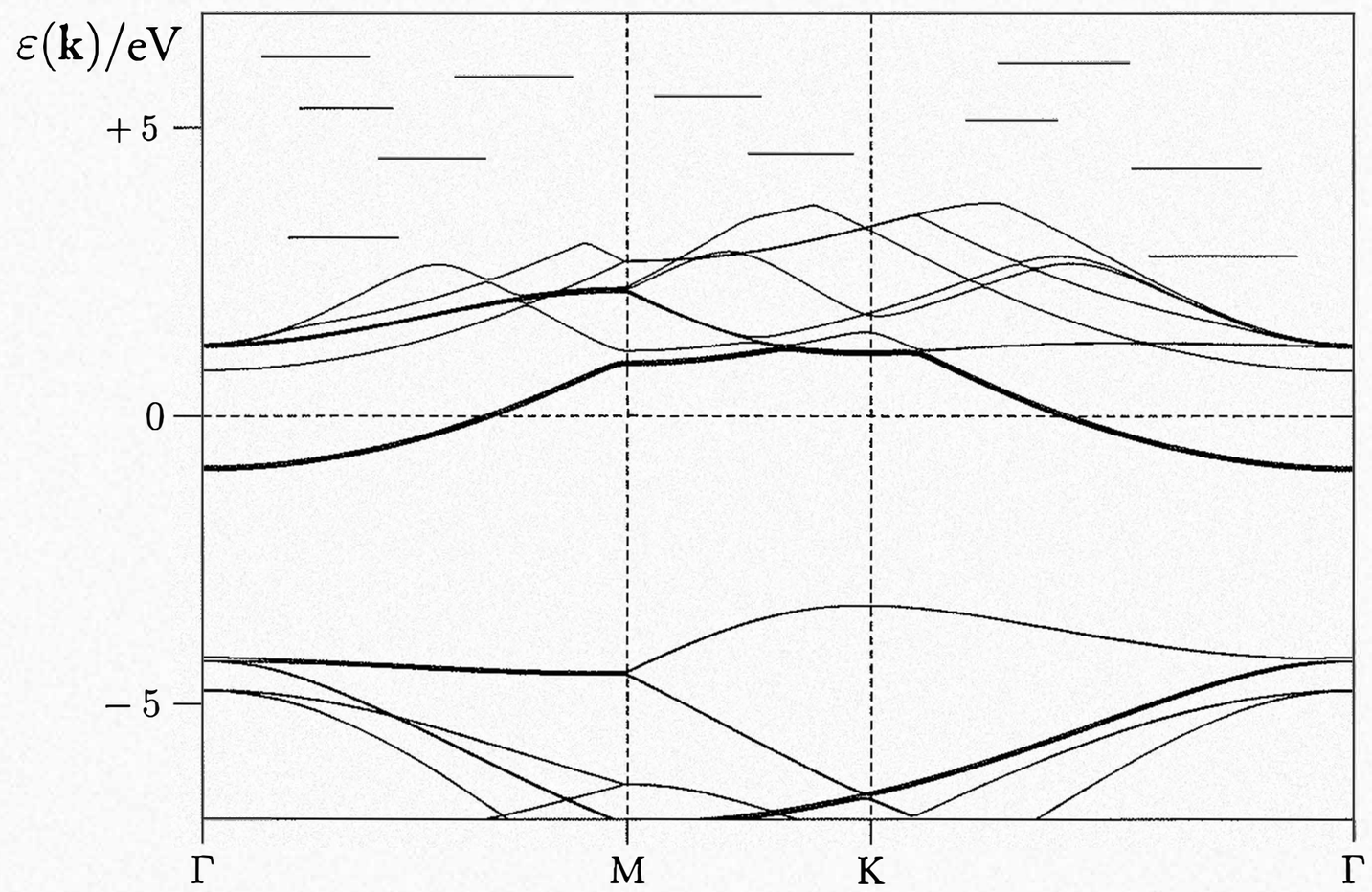
4.4 Struktura vrpci NaB_2N_2, NaB_6N_6 i NaB_8N_8



Slika 4.3: Struktura vrpci natrijem interkaliranog hBN-a, NaB_2N_2 (superstruktura 1×1) dobivena *ab initio* računom. Vodljiva je σ-vrpca nacrtana zadebljanom linijom.



Slika 4.4: Struktura vrpci natrijem interkaliranog hBN-a, NaB_6N_6 (superstruktura $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) dobivena *ab initio* računom. Vodljiva je σ-vrpca nacrtana zadebljanom linijom.



Slika 4.5: Struktura vrpci natrijem interkaliranog hBN-a, NaB_8N_8 (superstruktura 2×2) dobivena *ab initio* računom. Vodljiva je σ-vrpca nacrtana zadebljanom linijom.

Na slikama 4.3, 4.4 i 4.5 prikazani su rezultati *ab initio* računa elektronskih disperzija natrijem interkaliranog hBN dvosloja za različite superstrukture. Kvalitativno identični rezultati dobiju se i u slučaju kalijem interkaliranog hBN dvosloja. Izrazito disperzivna parabolična vodljiva vrpca koja siječe Fermijev nivo prisutna je u svim trima konfiguracijama, a njezina je širina veća za superstrukture s većom gustoćom interkaliranih atoma. Fermijev je nivo izrazito velik (tablica 4.1).

Uzrok toj vodljivoj vrpci leži u činjenici da interkalirani atomi pripadaju skupini alkalijskih metala koji su svi jednovalentni, te otpuštaju po jedan elektron u vodljivu vrpcu. Prema tome, vodljiva je vrpca polupopunjena.

Pod pretpostavkom da je vodljiva vrpca uistinu paraboličnog oblika, barem za energiju manju od Fermijeve, broj elektronâ može se izraziti preko Fermi-Diracove funkcije, f na $T = 0$:

$$N = \sum_{k,\sigma} f(k - k_{\mathrm{F}}) = \sum_{k<k_F,\sigma} 1, \tag{4.5}$$

te prelaskom na integral dobivamo;

$$N = \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot 2 \cdot 2\pi \int_0^{k_F} k\mathrm{d}k = \frac{V}{2\pi} k_F^2, \tag{4.6}$$

gdje faktor 2 dolazi od sumiranja po spinu.

Gustoća je elektronâ tada

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^2}{2\pi}. \tag{4.7}$$

Korištenjem definicije Fermijeve energije za paraboličnu disperziju elektronskog plina $\varepsilon_\mathrm{F} = \hbar^2 k_F^2/2m^*$ i uvrštavanjem u (4.7), eliminirajući k_F, dobije se izraz za gustoću elektronâ:

$$n = \frac{m^* \varepsilon_\mathrm{F}}{\pi\hbar^2}. \tag{4.8}$$

Već je utvrđeno da je vrpca polupopunjena, odnosno da imamo jedan elektron po jediničnoj ćeliji, tako da vrijedi $n = 1/V_\mathrm{pc}$ (uz (1.3) na str. 8), a iz rezultata numeričke simulacije možemo odrediti vrijednost Fermijeve energije, te naposljetku možemo izračunati efektivnu masu elektrona:

$$m^* = \frac{1}{V_\mathrm{pc}} \frac{\pi\hbar^2}{\varepsilon_\mathrm{F}}. \tag{4.9}$$

Rezultati su prikazani u sljedećoj tablici:

Superstruktura	Parametar kristalne rešetke a / Å	Fermijeva energija ε_F / eV	Efektivna masa elektrona m^* / m_e
1×1	2.51	3.44	1.3
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$	4.35	1.45	1.0
2×2	5.02	0.91	1.2

Tablica 4.2: Efektivne mase elektrona u vodljivoj σ-vrpci za različite superstrukture natrijem interkaliranog hBN dvosloja, izračunate prema izrazu (4.9). Parametar kristalne rešetke a za 1×1 superstrukturu je zadan u izrazu (1.2) na str. 8, a za superstrukture višeg reda prema izrazima na str. 10. Fermijeve su energije očitane iz struktura vrpci dobivenih *ab initio* metodom i prikazanih na slikama 4.3, 4.4 i 4.5. Izražene su relativno od dna σ-vrpce.

Efektivne su mase u paraboličnoj vodljivoj vrpci približno jednake masi elektrona. To je značajan rezultat, jer upućuje na to da je alkalijskim metalima interkaliran hBN odlična fizička realizacija dvodimenzionalnoga slobodnog elektronskog plina.

Budući da vodljiva σ-vrpca siječe Fermijev nivo, ona doprinosi vodljivosti 2D sustava po Drudeovoj formuli:

$$\sigma(\omega) = \frac{ie^2}{m^*} \frac{n}{\omega + i\Gamma}, \tag{4.10}$$

gdje je $\Gamma = 1/\tau$ inverzno relaksacijsko vrijeme iz Drudeova modela, a n gustoća elektronâ (4.8).

Plazmonske disperzije možemo naći iz nultočaka realnog dijela 2D dielektrične funkcije

$$\varepsilon_{2\mathrm{D}} \equiv 1 - \frac{2\pi}{Q}\chi_0(Q,\omega), \tag{4.11}$$

gdje je $\chi_0(Q,\omega)$ tzv. Lindhardova funkcija. Da bismo pronašli $\chi_0(Q,\omega)$, koristimo jednadžbu kontinuiteta u recipročnom prostoru

$$\omega\rho_{\mathrm{ind}} = QJ_{\mathrm{ind}}, \tag{4.12}$$

koja povezuje induciranu gustoću naboja ρ_{ind} i induciranu struju J_{ind} sustava na koji je narinuta vanjska smetnja u obliku makroskopskoga električnog polja Fourierovih komponenata Q i ω. To se električno polje može prikazati preko skalarnog potencijala V:

$$E(Q,\omega) = -iQV(Q,\omega). \tag{4.13}$$

Ukupna je inducirana gustoća naboja:

$$\rho_{\mathrm{ind}} = \chi_0(Q,\omega)V(Q,\omega). \tag{4.14}$$

Inducirana je struja:

$$J_{\mathrm{ind}}(Q,\omega) = \sigma(Q,\omega)E(Q,\omega), \tag{4.15}$$

gdje vodljivost $\sigma(Q,\omega)$ u dugovalnom limesu daje upravo (4.10). Uvrštavanjem (4.14) i (4.15) u (4.12) uz (4.13) dobivamo

$$\chi_0(Q \approx 0,\omega) = -\frac{i}{\omega}Q^2\sigma(\omega). \tag{4.16}$$

Konačno, 2D dielektrična funkcija je:

$$\varepsilon_{2\mathrm{D}} = 1 - \frac{2\pi e^2 nQ}{m^*\omega(\omega + i\Gamma)}, \tag{4.17}$$

što uz uvjet $\mathrm{Re}\,\varepsilon_{2\mathrm{D}} = 0$ i zanemarivo gušenje ($\Gamma = 0$) daje plazmone koji potječu od

intraband prijelaza u σ-vrpci:

$$\omega_{\mathrm{pl}}^2 = \frac{2\pi n e^2}{m^*} Q, \tag{4.18}$$

odnosno uz (4.8):

$$\omega_{\mathrm{pl}}^2 = \frac{2e^2}{\hbar^2} \varepsilon_{\mathrm{F}} Q. \tag{4.19}$$

Uočavamo da je plazmonska frekvencija (4.19) proporcionalna korijenu Fermijeve energije. Budući da razne konfiguracije interkalatâ imaju razne vrijednost Fermijeve energije (tablica 4.1), tipom interkalata potencijalno se može ugoditi frekvencija plazmona, što bi moglo pronaći primjenu u primijenjenoj plazmonici.

Poglavlje 5

Zaključak

Svrha ovog rada bila je dvostruka: upoznati se s teorijom funkcionala gustoće, *ab initio* metodama proračuna te korištenjem programskog paketa Quantum ESPRESSO za provođenje numeričkih simulacija; te primijetiti stečeno znanje istražujući stabilnost i elektronsku strukturu raznih konfiguracija dvoslojnoga heksagonalnog borova nitrida interkaliranog alkalijskim metalima.

Heksagonalni borov nitrid, osim što je zanimljiv materijal po sebi, predstavlja produktivno područje istraživanja u fizici kondenzirane materije, pogotovo ako se promatra kao građevna jedinica u kompleksnim heterostrukturama. *Ab initio* je izračunata ne samo stabilnost pojedinih konfiguracija, već i njihova struktura vrpci. Za neke konfiguracije, pogotovo za sustave KB_2N_2 i KB_8N_8, postignuta je odlična relaksacija koordinata, što otvara mogućnost računanja fononskih stupnjeva slobode u daljnjem istraživanju.

Također, zanimljivo je za daljnje teorijsko razmatranje prisustvo parabolične σ-vrpce koja siječe Fermijev nivo. Ta je vrpca polupounjena zahvaljujući elektronu koji donira jednovalentni alkalijski metal. Koristeći jednostavne relacije koje povezuju gustoću elektronâ s fermijevom energijom izračunata je efektivna masa za konfiguracije NaB_2N_2, NaB_6N_6 i NaB_8N_8. Dobiven je rezultat $m^* \approx m_e$, što je dodatna je potvrda da se uistinu radi o sustavu koji je fizikalno sličan dvodimenzionalnom slobodnom elektronskom plinu te se može iskoristiti kao poligon za testiranje teorijskih modela vezanih ne samo za dvodimenzionalni elektronski plin, već se takav realističan dvodimenzionalni elektronski plin može primijeniti u raznim drugim istraživanjima,

kao što je npr. područje primijenjene plazmonike.

Bibliografija

[1] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods (Vol 1).* Cambridge University Press, 2004. ISBN 0521782856.

[2] Rukelj, Zoran. *Interband excitations in heksagonal conducting systems.* Doctoral thesis. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.

[3] P. Hohenberg and W. Kohn. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.,* 136: B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

[4] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.,* 140:A1133–A1138, Nov 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[5] Li, Lu Hua; Chen, Ying. (2016). Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications. *Advanced Functional Materials.* 26 (16): 2594–2608. doi:10.1002/adfm.201504606.

[6] Hod, Oded. Graphite and Hexagonal Boron-Nitride Possess the Same Interlayer Distance. Why? eprint arXiv:1109.3813

[7] J. Kim, E. Yamasue, H. Okumura, C. Michioka, K.N. Ishihara. Intercalation of hexagonal boron nitride and graphite with lithium by sequential process of ball milling and heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds* (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.050.

[8] G. L. Doll, J. S. Speck, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, K. Nakamura, and S.I. Tanuma. Intercalation of hexagonal boron nitride with potassium. *Journal of Applied Physics 66*, 2554 (1989); doi: 10.1063/1.344219

[9] Jiaqi Cai, Wouter Jolie, Caio C. Silva, Marin Petrović, Christoph Schlueter, Thomas Michely, Marko Kralj, Tien-Lin Lee, Carsten Busse. Modifying the geometric and electronic structure of hexagonal boron nitride on Ir(111) by Cs adsorption and intercalation. *Physical Review B* 98, 195443 (2018) doi: 10.1103/PhysRevB.98.195443

[10] Chopra, N. G.; et al. (1995). Boron Nitride Nanotubes. *Science.* 269 (5226): 966–7. Bibcode:1995Sci...269..966C. doi:10.1126/science.269.5226.966. PMID 17807732.

[11] Song, Yangxi; Li, Bin; Yang, Siwei; Ding, Guqiao; Zhang, Changrui; Xie, Xiaoming (2015). Ultralight boron nitride aerogels via template-assisted chemical vapor deposition. *Scientific Reports.* 5: 10337. doi:10.1038/srep10337

[12] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* 306 (5696): 666–669. doi:10.1126/science.1102896

[13] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter,* 21(39):395502 (19pp), 2009. URL `http://www.quantum-espresso.org`

[14] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* 58, 3641. 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.58.3641

[15] K. Berland and P. Hyldgaard. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional *Phys. Rev. B* 89, 035412, 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.89.035412

[16] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

[17] A. Kokalj, XCrySDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graphics Modelling,* 1999, 17, 176–179. URL `http://www.xcrysden.org`