

Recenze diplomové práce

Víta PETRMANA: Vlastnosti a elektronová struktura nitridů přechodových kovů

Práce využívá softwarový balík umožňující při využití metody funkcionálu hustoty spočítat řadu vlastností látek, v tomto případě nitridů přechodových prvků.

První skupina výsledků se týká výpočtu mřížkové konstanty a elastických modulů šesti nitridů (TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, a TaN). Výsledky jsou souhrnně uvedeny v Tab 5.1. (Elastické moduly zde vystupují pod poněkud nestandardním označením: modul objemové pružnosti jako modul tuhosti, modul pružnosti ve smyku jako stříhový modul a Youngův v modul pružnosti jako Youngův modul tuhosti.) K tabulce je minimální komentář. Očekával bych alespoň komentář k chybám změřených mřížkových konstant. Jsou-li změřeny na uvedené 4 platné číslice, očekával bych uvedení teploty, které se týkají. K elastickým modulům je řečeno jen, že shoda s experimentem je dobrá. Co se tím míní, lze jen odhadovat. Pro v komentáři zmíněný modul ve smyku TiN jsou uvedeny experimentální hodnoty 189 GPa, 199 GPa a 209 GPa, zatímco vypočtená hodnota činí je 185 GPa, tj. 7% pod průměrem. (A 4 GPa pod nejnižší hodnotou – ne 3 GPa.)

Druhá skupina výsledků se týká ternárních nitridů, v nichž vystupují všechny dvojice z výše uvedených složek binárních nitridů. Zastoupení složek v nitridu je voleno 25%-75%, 50%-50% resp. 75 %-25%. Výsledky výpočtů odpovídající formovací energie jsou uvedeny v obr. 5.2 a v 5.3, kde jsou uvedeny nitridy typu 50%-50% v pořadí rostoucí formovací energie. Podstatný vztah mezi hodnotou formovací energie a vytvářením tuhých roztoků resp. segregací složek je uveden pouze v komentáři k obr. 5.3. Je diskutován vztah mezi formovací energií a podílem poloměru příslušných atomů. Dále je uvedena vypočtená hodnota hustoty elektronových stavů (obr. 5.5) a zastoupení na odpovídajících orbitalech (obr. 5.6). Znovu s minimálním komentářem. Následuje podrobnější diskuse elastických vlastností těchto ternárních nitridů, kdy dochází k zvýšení objemového modulu pružnosti resp. modulu ve smyku v závislosti na formovací energii resp. poměru atomárních poloměrů.

Poslední skupina výsledků se týká zkoumání vlivu tantalu na ternární nitridy a návrhem nejvhodnějšího nitridu z hlediska zvýšení elastických modulů a snížení formovací energie. Ukazuje se, že Tantal snižuje formovací energii a že vliv třetího přechodového prvku v nitridu na vlastnosti látky je již menší než druhého.

Získané výsledky nepochybně „poskytují cenný soubor hodnot, které bude možno dále využít při volbě vhodných materiálů pro další simulace, případně experimentální zkoumání.“ (Viz poslední odstavec práce)

Jestliže jsem zatím v podstatě jen chválil (byť větší rozsah komentářů by určitě nebyl na škodu), musím být kritický pokud jde o úvodní část práce. Považuji ji za nepřilíš přehlednou a srozumitelnou.

V části 2. Motivace a současný stav problematiky je po jednostránkové motivaci uveden stručný obsah 3 článků o binárních a 5 článků o složitějších nitridech. Nezdá se mi to být nejvhodnější úvod do problematiky. Nejcennější je tabulka 2.1 (rozměry si čtenář domyslí) týkající se binárních nitridů uvedená v části o tuhých roztocích a nanokompozitech. Vzhledem k tomu, že ve stručných obsazích článků se objevují informace o použitých metodách, bývalo by zřejmě bylo vhodné alespoň stručnou zmínku o nich předsadit této kapitole.

Podobně je tomu s částí 4. Použité metody. Ta začíná odstavcovým popisem tří příliš jednoduchých počítačových metod. (Nazývaných slangově, např. empirický potenciál.) Popis metody ab-initio je poněkud podrobnější. Jsou zmíněny tři metody: funkcionálu hustoty (vykládaná později), post-Hartree-Fockovy metody (popisují prý cosi zvané korelace) a multireferenční metody (bez dalšího). Všechny metody využívají Bornovu-Oppenheimerovu

aproximaci, která prý významně zvyšuje náročnost výpočtu ? Dále je podáno něco informací o metodě funkcionálu hustoty a uvedeno, jak, známe-li vlnovou funkci systému, určit hustotu elektronů. Vzhledem k tomu, že funkci systému neznáme, moc nám tento vztah nepomůže. Teprve v dalším odstavci je zapsán výraz pro celkovou energii jako funkcionál elektronové hustoty a uvedeno, že problém je s členem pro výměnnou energii. (Výraz pro kinetickou energii si čtenář jistě domyslí.) Výměnný člen se aproximuje pomocí zobecnění vztahu pro homogenní elektronový plyn. (Čtenář jistě ví, jak vypadá.) (Ve vzorci 4.8 má být, doufám, $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$.) Metoda prý dává vynikající výsledky, překračující očekávání, i když má i několik chyb: vede na přehnaně velké kohezní energie a síly vazeb, z toho vyplývají příliš krátké vazby, neumí popsat van der Waalsovskou interakci a silně korelované systémy. Jak se dále s funkcionálem pracuje, se už nedovíme.

V metodě se kupodivu pracuje s vlnovou funkcí (ne s hustotou). Volí se v blochovském tvaru s omezenou nejvyšší energií. (Vzorec 4.11 nesouhlasí rozměrově.) V rámci první Brillouinovy zóny je ovšem třeba provést diskretizaci. Místo realistických potenciálů se pak pracuje s na krátkých vzdálenostech shlazenými pseudopotenciály. Software prý pracuje s rovinnými vlnami.

Následuje odstavec popisující elastické vlastnosti látek a je uvedena Birchova formule umožňující výpočet minimální energie, mřížkové konstanty, objemového modulu pružnosti a jeho derivace pomocí fitování.

Konečně je prováděna volba maximální uvažované energie, počtu bodů v zóně (\mathbf{k} -pointů !) a volba vhodného pseudopotenciálu. Konvergenci výsledku pro celkovou energii pro 30 Ry nevidím (obr. 4.1), volba počtu bodů v zóně je v pořádku a pokud jde o pseudopotenciály, je vidět, že relativistické korekce lze zanedbat, a volba ze zbývajících pseudopotenciálů je víceméně věcí vkusu. (Volen byl pseudopotenciál PBE-SP-VAN.)(Proč byl použit pro hafnium jiný, není uvedeno.). Pokud jde o smearing (rozmazání), viz dotaz.

K diplomantovi mám tyto dva dotazy:

1. Co se v programu dělá s funkcionálem hustoty ?
2. Formační energie by měly záviset na teplotě, ta by se měla projet v rozmazání, ale volby 0.1 eV i 0.5 eV (!) se zdá, že vedou k týmž výsledkům ? Nebo ne ?

Práci doporučuji k obhajobě a navrhuji hodnocení *v e l m i d o b ř e*.

V Plzni 20. června 2012



Doc. RNDr. Jan Slavík, CSc.