# Modeliranje sinteze dvodimenzionalnih materijala pomocu supstrata

**Glumac, Margareta**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Physics / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:160:341203

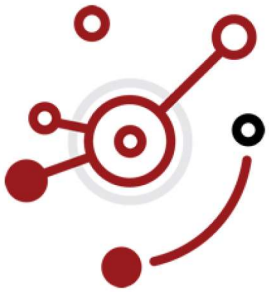
*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-30**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Department of Physics in Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA FIZIKU



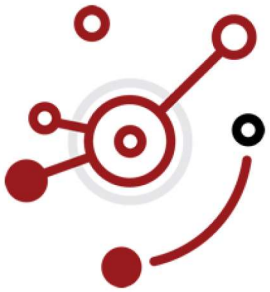
Margareta Glumac

# Modeliranje sinteze dvodimenzionalnih materijala pomoću supstrata

## Diplomski rad

Osijek, 2023.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA FIZIKU



Margareta Glumac

# Modeliranje sinteze dvodimenzionalnih materijala pomoću supstrata

## Diplomski rad

predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
radi stjecanja akademskog zvanja magistra edukacije fizike i informatike

Osijek, 2023.

Ovaj diplomski rad je izrađen u Osijeku pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Igora Lukačevića i dr. sc. Matka Muževića u sklopu Sveučilišnog diplomskog studija fizike i informatike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

# Predgovor

Ovim putem želim zahvaliti svojim mentorima, izv. prof. dr. sc. Igoru Lukačeviću i dr. sc. Matku Muževiću, koji su svojim uputama, smjernicama i komentarima uvelike pomogli u izradi ovog diplomskog rada.

Hvala računalnom klasteru Isabella (dostupnom putem SRCE-a) pomoću koje je bilo moguće provoditi potrebne izračune.

Na kraju, veliko hvala i mojim prijateljima, roditeljima i Luki na konstantnoj podršci tijekom studiranja, ali i šire.

# Sadržaj


**1 Uvod** **1**

**2 Teorijske metode** **3**

2.1 Teorija funkcionala gustoće . . . 3

2.1.1 Hohenberg-Kohn teoremi . . . 3

2.1.2 Kohn-Sham naputak . . . 4

2.1.3 Potencijal izmjene i korelacija . . . 6

2.1.4 Pseudopotencijali . . . 6

2.2 Optimizacija kristalne strukture . . . 8

2.3 Programski paketi . . . 8

**3 Rezultati i rasprava** **10**

3.1 2D kristalne strukture . . . 11

3.1.1 Ravninska saćasta . . . 11

3.1.2 Svijena saćasta . . . 12

3.2 Supstrati . . . 13

3.3 Antimonen na supstratima . . . 14

3.4 Relaksacija Sb struktura na Ag(111) . . . 17

3.4.1 Relaksacija ravninskog saćastog Sb na Ag(111) . . . 17

3.4.2 Relaksacija svijenog saćastog Sb na Ag(111) . . . 18

3.5 Relaksacija Sb struktura na Ge(111) . . . 19

3.5.1 Relaksacija ravninskog saćastog Sb na Ge(111) . . . 19

3.5.2 Relaksacija svijenog saćastog Sb na Ge(111) . . . 20

**4 Zaključak** **22**

**5 Dodatak A** **24**

**6 Dodatak B** **26**

**7 Popis literature** **34**

**8 Životopis** **38**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u
Osijeku
Odjel za fiziku

Diplomski rad

# Modeliranje sinteze dvodimenzionalnih materijala pomoću supstrata

Margareta Glumac

## Sažetak

Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti te nadograditi već postojeća znanja o dvodimenzionalnim materijalima te o mogućnostima njihove sinteze na točno određenim supstratima. U ovome radu bit će riječ o antimonenu (dvodimenzionalni alotrop antimona) i relaksaciji jediničnih ćelija njegovih dvaju alotropskih modifikacija: ravninske saćaste i svijene saćaste, i to na površinama srebra i germanija. Za numeričke izračune korišten je programski paket Quantum ESPRESSO namijenjen za modeliranje materijala te za izračunavanje raznih elektronskih struktura, a temelji se na teoriji funkcionala gustoće te samosuglasnoj metodi rješavanja kvantno-mehaničkih jednadžbi. Na kraju, kroz ovaj rad pokušat će se saznati koja je struktura, od dvije navedene, energetski najpovoljnija kako bi se u budućnosti znalo koju odabrati prilikom sinteze.

(38 stranica, 17 slika, 4 tablice, 42 literaturnih navoda)
**Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku**
**Ključne riječi:** teorija funkcionala gustoće, dvodimenzionalni materijali, supstrati
**Mentor:** Igor Lukačević, izv. prof. dr. sc.
**Komentor:** Matko Mužević, dr. sc.
**Ocjenjivači:**
**Rad prihvaćen:**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Physics

Master of Educ. in Phys. and Comp. Sc.
Thesis

# Modeling the synthesis of two-dimensional materials using substrates

Margareta Glumac

## Abstract

The goal of this thesis was to investigate and upgrade existing knowledge about two-dimensional materials and the possibilities of their synthesis on precisely determined substrates. In this paper, most of the content will be about antimonene (a two-dimensional allotrope of antimony) and the relaxation of the unit cells of its two allotropic modifications: planar honeycomb and buckled honeycomb, on silver and germanium surfaces. For numerical calculations, the Quantum ESPRESSO software package was used, which is intended for modeling the materials and for calculating various electronic structures, and it is based on the density functional theory and the self-consistent method of solving quantum-mechanical equations. In the end, through this work, an attempt will be made to find out which structure, of the two mentioned, is the most energetically favorable in order to know which one to choose during synthesis in the future.

(38 pages, 17 figures, 4 tables, 42 references)
**Thesis deposited in Department of Physics library**
**Keywords:** density functional theory, two-dimensional materials, substrates
**Supervisors:** Igor Lukačević, Associate Professor and Matko Mužević, Ph.D.
**Reviewers:**
**Thesis accepted:**

# 1 Uvod

Nanomaterijali su područje znanosti o materijalima koje je posvećeno proučavanju materijala s najmanje jednom dimenzijom na nanometarskoj skali. Na toj skali, kvalitativne promjene u fizikalno-kemijskim svojstvima materijala povezane su s brojem atoma ili molekula koje tvore materijal. Ako je samo jedna dimenzija ograničena, dobijemo 2D materijal; ako su dvije dimenzije ograničene, dobivamo 1D materijal; a ako su sve dimenzije u rasponu od samo nekoliko nanometara, obično govorimo o 0D materijalima [1]. Danas najpoznatiji 2D materijal, grafen (2D alotrop ugljika), otkrili su 2004. godine Andre Geim i Konstantin Novoselov, koji su za to 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku [2]. Za grafen je dokazano da ima iznimno dobra mehanička svojstva [3], da je otporan na rastezanje te da ima visoku termalnu vodljivost [4]. No, jedna od najvećih mana grafena, ali i nekih drugih 2D materijala kao npr. silicena i germanena, jest ta što su oni polumetali kojima se vodljiva i valentna vrpca dodiruju na Fermijevom nivou, što ograničava njihovu potencijalnu upotrebu u elektronici [5], primarno u tranzistorima gdje je potrebno često uključivati i isključivati strujni krug [6]. Na navedenom primjeru grafena, lako je zaključiti da se stvorila potreba za sintezom novih 2D materijala koji će imati određen energetski procjep, odnosno koji će biti dobri izolatori. Iz tog, ali i iz drugih razloga, od otkrića grafena, započela je nova faza istraživanja 2D materijala, i to s puno različitih podskupina. Jedna takva podskupina su monoelementalni 2D materijali, kao što su silicen, fosforen, borofen, aluminen, antimonen i drugi [7], [8].

U ovome radu bit će riječ antimonenu, 2D alotropu antimona, koji je prvi put izoliran 2016. pomoću metode koju nazivamo mikromehanička eksfolijacija (eng. *micromechanical exfoliation*). Tada je utvrđeno da je on termodinamički vrlo stabilan u sobnim uvjetima [9] te da može zadržati svoju strukturu u $O_2$ atmosferi [10]. Njegova svojstva čine ga također dobrim kandidatom za biomedicinske i energetske primjene [11]. Nadalje, za razliku od grafena koji nema energetski procjep, ili za razliku od prijelaznih metala dihalkogenida koji imaju energetski procjep u rasponu od 1,5 do 2,5 eV, antimonen ima energetski procjep u rasponu od 0 do 2,28 eV [12] što ga čini vrlo korisnim prilikom izrade tranzistora (MOSFET, FET) za koje je potreban procjep u rasponu od 0,1 do 1 eV, ali i za izradu raznih fotoelektričnih uređaja [13]. Nadalje, lijekovi na bazi antimona koristili su se u medici stoljećima [14], a danas se kvantne točke antimonena mogu koristiti u raznim metodama za liječenje raka, od kojih je jedna fototermalna terapija [15]. Sinteza antimonena dosad je napravljena pomoću mehaničke eksfolijacije, eksfolijacije u tekućoj fazi i tehnike epitaksijalnog rasta [16]. U tehniku epitaksijalnog rasta ubrajaju se i Van der Waalsova epitaksija te epitaksija molekularnim snopom.

Antimonen je dosad sintetiziran na različitim supstratima, kao na npr. Ag(111) [13], $PbTe_2$ [13], Ge(111) [17], $Sb_2Te_3$ [18] i $Bi_2Te_3$ [18], a mi smo se u ovome radu bavili proučavanjem antimonena na Ag(111) i Ge(111). Također, antimon je već istraživan u 2D oblicima te je poznato da su eksperimentalno sintetizirane tri različite strukture: ravninska saćasta, svijena saćasta i naborana, od kojih će se u ovome radu proučavati samo ravninska i svijena saćasta i o njima će više riječi biti u nastavku teksta. U istraživanju koristili smo teoriju funkcionala gustoće (DFT), koja se već godinama uspješno koristi za numeričke simulacije te za ispitivanje i potvrđivanje svojstava 2D materijala. Važna uloga svih metoda temeljenih na teoriji funkcionala gustoće jest ta da danas postoje vrlo učinkoviti načini da se DFT implementira u određene računalne softvere koji nam mogu olakšati izvođenje potrebnih računa. Jedan od takvih softvera je upravo Quantum ESPRESSO, koji se temelji na bazi ravnih valova i pseudopotencijalima te nam olakšava proučavanje kvantnih sustava s velikim brojem stupnjeva slobode [19].

Hipoteza ovoga rada jest ta da dobiveni oblik antimonena ovisi o karakteristikama supstrata, od kojih je jedna karakteristika konstanta rešetke jedinične ćelije supstrata, a druga površinska morfologija supstrata. Cilj rada je, pomoću DFT-a kao pogodne metode, proučiti njegove oblike na gore spomenuta dva supstrata, Ag(111) i Ge(111) te razlučiti koja karakteristika supstrata, konstanta rešetke ili površinska morfologija, ima dominantniji utjecaj na strukturu antimonena.

# 2 Teorijske metode

## 2.1 Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće je numerička kvantno-mehanička metoda koja se najčešće koristi za proučavanje elektronskih struktura sustava s velikim brojem stupnjeva slobode. Teorija funkcionala gustoće (eng. *density functional theory* - DFT) temelji se na dva rada. Prvi je objavljen od strane P. Hohenberga i W. Kohna 1964. godine [20], a drugi od strane W. Kohna i L.J. Shama 1965. godine [21]. Prvi rad daje teorijsku osnovu DFT, dok drugi rad daje upute kako zapravo provesti DFT račune.

### 2.1.1 Hohenberg-Kohn teoremi

Hohenberg-Kohn teoremi bave se sa sustavima mnogo međudjelujućih čestica, a hamiltonijan takvog sustava možemo zapisati kao [22]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum \nabla_i^2 - \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \tag{2.1.1}$$

gdje je $V_{\text{ext}}$ vanjski potencijal koji djeluje na sustav elektrona. Hohenberg-Kohn-ove teoreme možemo iskazati na sljedeći način:

1. "Za sustav međudjelujućih čestica, vanjski potencijal $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ u kojem se čestice gibaju, je do na proizvoljnu konstantu određen jedinstveno iz gustoće čestica $n_0(\vec{r})$ u osnovnom stanju."

2. "Energija sustava $E[n]$ je funkcional gustoće čestica $n(\vec{r})$. Energija osnovnog stanja sustava je globalni minimum ovog funkcionala, a gustoća čestica $n(\vec{r})$ koja odgovara tom globalnom minimumu je upravo gustoća čestica u osnovnom stanju $n_0(\vec{r})$."

Dokaz oba ova teorema se može naći u originalnom radu Hohenberga i Kohna iz 1964. godine [20]. Ono što možemo zaključiti iz ova dva teorema jest to da pošto gustoća osnovnog stanja $n_0(\vec{r})$ određuje vanjski potencijal $V_{\text{ext}}$, hamiltonijan sustava (2.1.1) je također određen, a iz hamiltonijana se mogu odrediti sve valne funkcije, pa zaključujemo da gustoća osnovnog stanja određuje *sva* svojstva takvog sustava. Nadalje, ukupni funkcional energije $E[n]$ zadan je sa:

$$E[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E_{\text{nn}} \tag{2.1.2}$$

gdje je $T[n]$ funkcional kinetičke energije svih čestica, $E_{\text{int}}[n]$ funkcional energije Coulombovog međudjelovanja elektrona s jezgrom, a $E_{\text{nn}}$ jest energija međudjelovanja jezgri [23]. Vanjski potencijal smo u izrazu (2.1.2) pojednostavili pišući ga kao integral po funkciji gustoće elektrona [24].

Funkcional energije je zapravo dovoljan kako bi se odredila gustoća osnovnog stanja sustava, odnosno, nalaženjem njegovog minimuma dobivamo $n_0(\vec{r})$.

### 2.1.2 Kohn-Sham naputak

U teoriji, (2.1.2) nam omogućuje da nađemo egzaktnu gustoću osnovnog stanja elektrona, $n_0(\vec{r})$, no u praksi je to nemoguće napraviti jer imamo sustav sa mnogo međudjelujućih čestica. Kako bismo ipak takve sustave mogli riješiti, Kohn i Sham su u svome radu [21] izložili par uputa:

1. Točna gustoća čestica sustava, $n(\vec{r})$, može se prikazati kao gustoća čestica pomoćnog sustava ne-međudjelujućih čestica koji ima istu gustoću osnovnog stanja $n_0(\vec{r})$ kao i polazni sustav. Nalaženje rješenja takvog sustava daje nam svojstva i ukupnog sustava jer oni dijele istu gustoću osnovnog stanja.

2. Svaka pomoćna ne-međudjelujuća čestica giba se u nelokalnom Kohn-Shamovom potencijalu, $V_{\mathrm{KS}}$, koji se najčešće prikazuje kao zbroj nekoliko doprinosa:

   (a) Vanjski potencijal, $V_{\mathrm{ext}}$ (npr. potencijal koji elektroni osjećaju zbog jezgri atoma)

   (b) Hartreejev potencijal, $V_{\mathrm{H}}$, odnosno kulonski potencijal od drugih čestica

   (c) Potencijal izmjene i korelacija, $V_{\mathrm{xc}}$, koji općenito nije lokalan te je upravo ovaj potencijal najkritičniji dio cijele DFT jer se ne zna kako on zapravo izgleda pa se za njegov prikaz u Schrödingerovoj jednadžbi i funkcionalu za energiju koriste razne aproksimacije.

Funkcional energije (2.1.2) sada poprima novi izgled, pa pišemo:

$$E_{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\sum_i \langle\psi_n|\,\nabla^2\,|\psi_n\rangle + \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r d^3r' + \int V_{\mathrm{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E_{\mathrm{nn}} + E_{\mathrm{xc}}[n(\vec{r})] \tag{2.1.3}$$

gdje prvi član u gornjem izrazu predstavlja kinetičku energiju ne-međudjelujućih elektrona $T[n]$, drugi predstavlja Hartreejevu energiju interakcije gustoće sa samom sobom, dok treći predstavlja energiju koju imaju elektroni zbog toga što osjete potencijal od jezgre. Nadalje, četvrti član $E_{\mathrm{nn}}$ predstavlja interakciju između samih jezgara, a peti član $E_{\mathrm{xc}}[n(\vec{r})]$ je funkcional izmjene (eng. *exchange*) i korelacija (eng. *correlation*). Nadalje, jedino minimum Kohn-Shamovog funkcionala energije ima fizikalnog smisla zato što je u minimumu taj funkcional upravo jednak energiji osnovnog stanja elektrona [25]. Nalaženje minimuma ovako napisanog funkcionala energije, daje nam sustav jednadžbi za valne funkcije elektrona u stanju $n$, $\psi_n$, koje zovemo Kohn-Shamove jednadžbe:

$$H_{\mathrm{KS}}\psi_n = \epsilon_n\psi_n \tag{2.1.4}$$

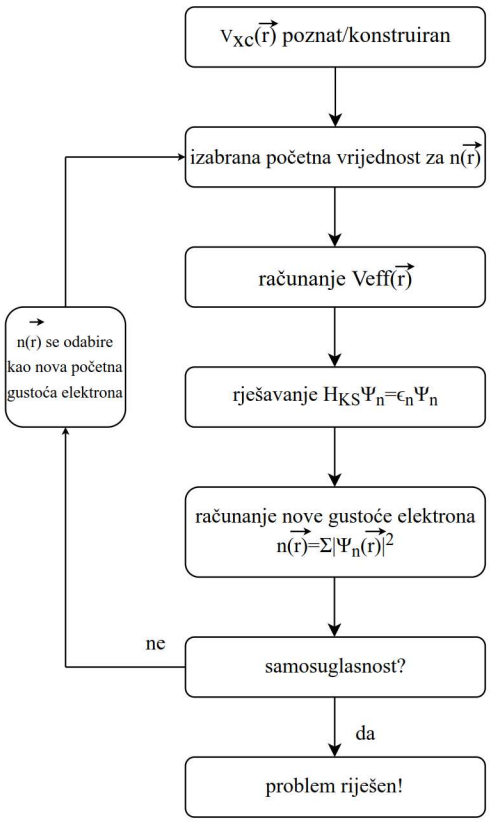
gdje je $H_{\mathrm{KS}}$ efektivni hamiltonijan elektrona:

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{KS}} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\mathrm{ext}}(\vec{r}) + V_{\mathrm{xc}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}(\vec{r}). \end{aligned} \tag{2.1.5}$$

U gornjem hamiltonijanu, svi članovi su dobro određeni osim $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ što znači da kvaliteta rješenja Kohn-Shamovih jednadžbi zapravo ovisi o odabranoj aproksimaciji koja opisuje efekte izmjene i korelacija. Jedna od takvih aproksimacija je LDA (eng. *local-density approximation*) o kojoj će biti riječi u sljedećem potpoglavlju 2.1.3. Nadalje, gustoću pomoćnih čestica, a time i točnu gustoću čestica u osnovnom stanju možemo potom dobiti iz izračunatih valnih funkcija $\psi_n$ ako uzmemo njihovu apsolutnu vrijednost:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\substack{\text{popunjena} \\ \text{stanja}}} |\psi_n(\vec{r})|^2. \tag{2.1.6}$$

Kohn-Shamov potencijal u kojem se čestice gibaju ovisi o gustoći čestica pa je potencijale, gustoću i valne funkcije potrebno izračunati samosuglasno. To znači da je prvi korak u rješavanju odabrati $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ i probati pogoditi kako izgleda gustoća sustava $n(\vec{r})$. Kada smo to odabrali, možemo izračunati efektivni potencijal sustava $V_{\text{eff}}(\vec{r})$, a potom riješiti sustav Kohn-Shamovih jednadžbi (2.1.4). Kada smo našli valne funkcije $\psi_n$, možemo izračunati gustoću elektrona pomoću (2.1.6) i provjeriti samosuglasnost, odnosno, provjeriti koliko se dobivena gustoća razlikuje od početne pretpostavke (do na određenu preciznost). Ako rješenje nije samosuglasno, tu gustoću elektrona uzmemo kao naš novi pokušaj i račun provodimo ispočetka; taj proces se ponavlja sve dok se ne postigne samosuglasnost [26]. Algoritam takvog samosuglasnog računa prikazan je na slici 2.1.




Slika 2.1: Algoritam za samosuglasno nalaženje rješenja Kohn-Shamovih jednadžbi.

### 2.1.3 Potencijal izmjene i korelacija

Potencijal izmjene i korelacija, $V_{\mathrm{xc}}(\vec{r})$, se u praksi najčešće razloži na dva doprinosa: na potencijal izmjene $V_{\mathrm{x}}(\vec{r})$ i korelacijski potencijal $V_{\mathrm{c}}(\vec{r})$, pa možemo zapisati:

$$V_{\mathrm{xc}} = V_{\mathrm{x}}(\vec{r}) + V_{\mathrm{c}}(\vec{r}), \tag{2.1.7}$$

a na isti se način mogu rastaviti i energija izmjene i korelacija po čestici, $\epsilon_{\mathrm{xc}}$, pa pišemo:

$$\epsilon_{\mathrm{xc}} = \epsilon_{\mathrm{x}} + \epsilon_{\mathrm{c}}. \tag{2.1.8}$$

U prošlom potpoglavlju 2.1.2 spomenuli smo jednu vrstu aproksimacije koja se može koristiti za rješavanje Kohn-Shamovih jednadžbi, a to je LDA. Ideja LDA je da se poznati rezultat za homogeni elektronski plin može primjeniti i na sustav gdje gustoća čestica nije homogena pa je energija izmjene po čestici zapravo poznata i glasi:

$$e_{\mathrm{x}} = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s^{-1}, \tag{2.1.9}$$

gdje je $r_s$ parametar koji opisuje gustoću sustava, dan kao polumjer sfere koja sadržava samo jedan elektron [27]:

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \tag{2.1.10}$$

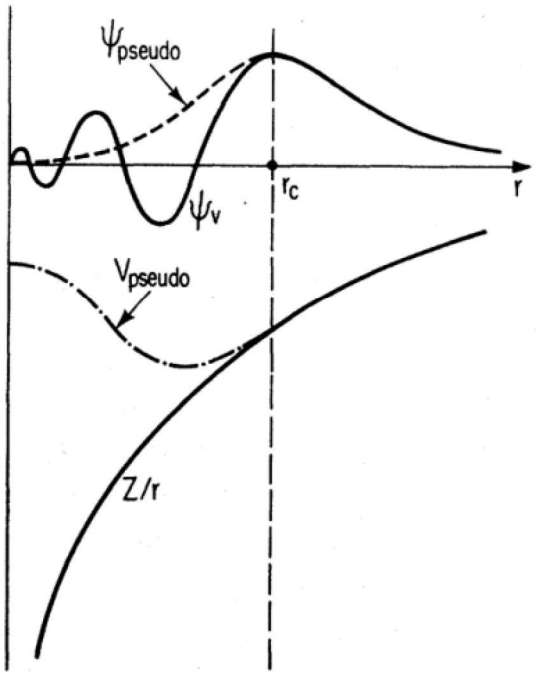
Energija korelacije po čestici može biti zadana jedino aproksimativno. Postoji još par vrsta aproksimacija od kojih je često korištena i GGA (eng. *generalized gradient approximation*). GGA je zapravo poopćenje LDA koje uzima u obzir prostornu ovisnost gustoće čestica, odnosno, u potencijal izmjene i korelacijski potencijal dodaju se gradijentni članovi.

### 2.1.4 Pseudopotencijali

Problem gibanja elektrona u atomu moguće je razmatrati u okviru DFT: svaki elektron se giba u potencijalu koji stvara jezgra, Hartreejevom potencijalu koji stvaraju drugi elektroni te u nelokalnom potencijalu izmjene i korelacija kako su definirani unutar DFT-a. Ovako postavljen problem podrazumijeva nalaženje valnih funkcija svih elektrona jednog elementa. Problem gibanja svih elektrona nastoji se dalje pojednostaviti razmatranjem gibanja samo elektrona u vanjskoj ljusci, odnosno, valentnih (eng. *valence*) elektrona jer, generalno, sve veze između molekula se i ostvaruju preko interakcija između tih, valentnih elektrona. Kohn-Shamov potencijal koji stvara jezgra s unutrašnjim (eng. *core*), čvrsto vezanim elektronima, supstituira se s efektivnim potencijalom, tzv. pseudopotencijalom čija je zadaća da ublaži potencijal u blizini jezgre. Pseudopotencijali, dakle, zamjenjuju valne funkcije svih elektrona s pseudo-valnim funkcijama koje se poklapaju sa pravim valnim funkcijama iznad nekog kritičnog polumjera $r_c$ (slika 2.2.) kako bi se osiguralo dobro slaganje u području gdje se stvaraju kemijske veze, jer je to ono što nam

je fizikalno bitno, a da se *zamaskira* ono što se događa u blizini jezgre [28].

Problem pronalaženja pseudopotencijala je višeznačan te postoji veći broj različitih pristupa kao i veći broj različitih aproksimacija koje se koriste. Kao rezultat višeznačnosti problema, postoji veći broj različitih vrsta pseudopotencijala: pseudopotencijali koji čuvaju normu, ultramekani, relativistički/nerelativistički, PAW pseudopotencijali i mnogi drugi. U našem istraživanju koristili smo potencijale koji čuvaju normu (eng. *Optimized Norm-Conservinng Vanderbilt PSeudopotential*). Pseudopotencijale u računima preuzeli smo sa PseudoDOJO servera [29].




Slika 2.2: Ilustracija prave valne funkcije elektrona i pripadnog potencijala (pune linije) te pseudo-valne funkcije i pseudopotencijala (crtkane linije). Kritični polumjer označen je s $r_c$ [25].

## 2.2 Optimizacija kristalne strukture

Jedna od metoda optimizacije koja se često koristi za rješavanje numeričkih optimizacijskih problema jest BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) algoritam [30] koji koristi iterativnu tehniku koja se temelji na gradijentnom padu te pomoću toga pronalazi globalni minimum određene funkcije. Također, algoritam koristi informacije o gradijentima funkcije u svakoj iteraciji da bi optimizirao svoje pretpostavke o njenom obliku. Na temelju ovih pretpostavki, algoritam određuje smjer u kojem treba ići da bi se pronašao globalni minimum. Ovaj proces se ponavlja dok se ne dostigne zadana preciznost. Glavna prednost BFGS algoritma u odnosu na druge metode optimizacije jest ta da uključuje informacije o obliku funkcije tijekom samog procesa optimizacije, što mu omogućuje da se brže kreće prema globalnom minimumu u usporedbi s drugim algoritmima. Ako imamo periodični kristal, tada je optimizirana struktura određena vektorima jedinične ćelije kao i položajima atoma koji se nalaze unutar nje [7]. Generalna funkcija dosad spomenuta u tekstu je u ovakvom slučaju zapravo potencijal, što bi značilo da kada BFGS algoritam nađe minimum potencijala (odnosno, konfiguraciju kada su sile na atome jednake nuli), našao je i izgled optimizirane strukture.

## 2.3 Programski paketi

Danas postoji velik broj programskih paketa koji koriste teoriju funkcionala gustoće, a od tog velikog mnoštva programa, u ovome radu odlučili smo koristiti Quantum ESPRESSO (QE) [31]. Također, za grafički prikaz kristalnih rešetki prije i poslije relaksacija na supstratu korišten je program XCrySDen [32]. I Quantum ESPRESSO i XCrySDen su programi koji se mogu besplatno preuzeti i koristiti. Unutar QE moguće je izračunati sile na pojedine atome u jediničnoj ćeliji te izračunati potreban tlak da bi kristalna rešetka poprimila ravnotežnu konstantu rešetke. Ove varijable trebaju se pojaviti u &control-sekciji ulazne SCF (eng. *self-consistent field*) datoteke. U ravnotežnoj kristalnoj strukturi na bilo kojem tlaku sile na pojedine atome trebaju biti jednake nuli, a potrebni tlak točno jednak onome na kojem se sustav nalazi. Stoga, pomoću BFGS algoritma, program optimizira položaje atoma u kristalnoj rešetci tako da sile na atome budu približno jednake nuli (točnost se zadaje ulaznim parametrima) te se mijenja konstanta rešetke dok se tlak ne izjednači s onim koji zahtijevamo da bude. Za optimizaciju kristalne strukture moguće je koristiti nekoliko različitih vrsta računa, a ovdje smo se opredijelili za onaj zadan s parametrom calculation = 'relax'. Izvođenjem računa pomoću calculation = 'relax' relaksiramo položaje atoma. Procedura je takva da se radi niz uzastopnih SCF računa na kraju kojih se izračunavaju sile na ione te potrebni tlak. Ako oni ne zadovoljavaju ono što se traži, atomi se pomiču te započinje novi SCF ciklus. Ova se procedura ponavlja sve dok se ne dobije da su svi atomi u ravnotežnom položaju (sila na njih je jednaka nuli), te da je potrebni tlak točno jednak

onome traženom [27]. Točne vrijednosti granica konvergencija korištene u računima dane su u poglavlju 6. Valjalo bi još napomenuti da se QE služi ravnim valovima (eng. *plane waves* ili skraćeno pw) za prikaz Blochovih valnih funkcija. Periodički dio Blochove valne funkcije prikazuje se Fourierovim redom po vektorima recipročne rešetke. No, s obzirom na numerička ograničenja, Fourierov red se mora *odrezati* kod velikih valnih brojeva. Rješavanje Schrödingerove jednadžbe zapravo se svodi na određivanje vlastitih vrijednosti matrice s vlastitim vektorima građenim od Fourierovih komponenti valne funkcije [27]. Također, sve integracije po valnim vektorima aproksimirane su sumama po diskretnim mrežama k-točaka u Brillouinovoj zoni [33] (Dodatak B).

# 3 Rezultati i rasprava

Promatrali smo dvije različite strukture antimonena, ravninsku saćastu i svijenu saćastu, čije su karakteristike iznesene u 3.1., koje smo postavili na supstrate Ag(111) i Ge(111) te promatrali na koji način se atomi antimona relaksiraju na tim površinama. Međudjelovanje između antimonena i supstrata opisali smo pomoću energije adsorpcije:

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{tot}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{2D}}}{N} \tag{3.0.1}$$

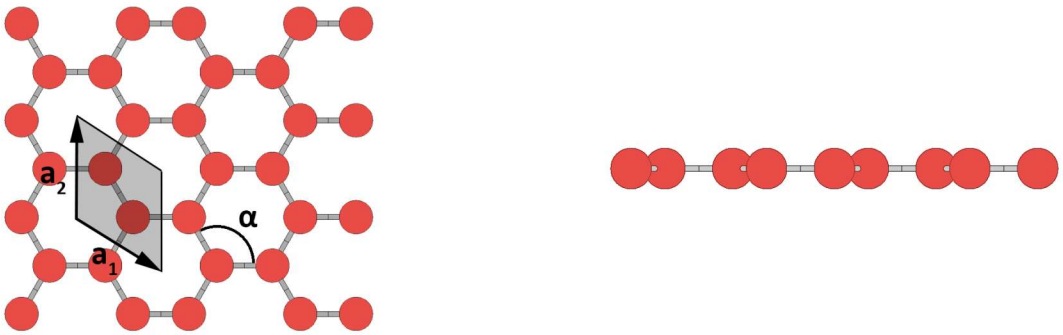
gdje je broj $N$ u izrazu (3.0.1) broj atoma u jediničnoj ćeliji, koji je, ako pogledamo poglavlje 3.1, i za ravninsku saćastu i za svijenu saćastu jednak $N = 2$. Također, u istom izrazu $E_{\text{tot}}$ je vrijednost ukupne energije, $E_{\text{surface}}$ energija površine supstrata, a $E_{\text{2D}}$ energija dvodimenzionalnog materijala, odnosno antimonena. Energija adsorpcije pokazuje nam koliko je jako vezanje između površine supstrata i 2D materijala. Optimalna struktura je ona gdje je energija adsorpcije najniža. Također, provjerili smo ovisi li energija o tome jesmo li ili nismo uključili Van der Waalsovu silu te smo iz podataka prikazanih u tablicama 6.1 i 6.2 zaključili da su nam takve Van der Waalsove korekcije potrebne. U radu smo koristili grimme-d2 Van der Walls korekciju [34], [35].

## 3.1 2D kristalne strukture

U ovom radu proučavali smo dvije alotropske modifikacije antimonena: ravninska saćasta i svijena saćasta, a zajedno s njima i metalne površine Ag(111) i Ge(111) kao supstrate za koje smatramo da se mogu koristiti prilikom sintetiziranja antimonena.

### 3.1.1 Ravninska saćasta

Ako struktura određenog dvodimenzionalnog materijala ima mrežu koja posjeduje heksagonalnu simetriju, takvu strukturu možemo nazvati ravninskom saćastom (eng. *planar honeycomb*) s prostornom grupom $R\bar{3}m$. Ovakav tip strukture ćemo ponekad u pojedinim tablicama označiti grčkim slovom $\alpha$. Jedinične ćelije možemo definirati preko jediničnih vektora $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_3$ koji zapravo čine bridove ćelije. Nadalje, kako bismo dobili kristalnu strukturu, jediničnu ćeliju moramo *beskonačno* puta ponoviti u prostoru. Općenito, Bravaisova rešetka predstavlja raspored točaka takav da je okolina bilo koje izabrane točke uvijek jednaka. U slučaju ravninske saćaste strukture, Bravaisova rešetka je sačinjena od dva atoma koji čine bazu kristalne rešetke (slika 3.1.)




(a) (b)

Slika 3.1: a) Ravninska saćasta struktura prikazana od gore. Jedinični vektori su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. Sivom bojom je označena jedinična ćelija, a $\alpha$ predstavlja kut između veza; b) Ravninska saćasta struktura prikazana bočno.

Nadalje, spomenuti jedinični vektori $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_3$ dani su s:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a(1,0,0), \\ \vec{a}_2 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \\ \vec{a}_3 &= c(0,0,1), \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

gdje je u jednakostima (3.1.1) $a$ konstanta rešetke, a $c$ je visina jedinične ćelije. Iako se ovdje radi o dvodimenzionalnoj rešetki, potrebno je zadati i visinu $c$ kako bismo spriječili

interakciju između periodično poslaganih ćelija rešetke u $z$-smjeru na način da će se u simulacijskoj ćeliji iznad sloja atoma smjestiti sloj vakuuma debljine jednake visini ćelije c. Za debljinu sloja vakuuma za koju se može zanemariti takvo međudjelovanje najčešće se uzima vrijednost veća ili približno jednaka 17 Å [36]. Nadalje, na slici 3.1a. prikazani su atomi unutar jedinične ćelije, a njihove položaje možemo prikazati pomoću reduciranih koordinata:

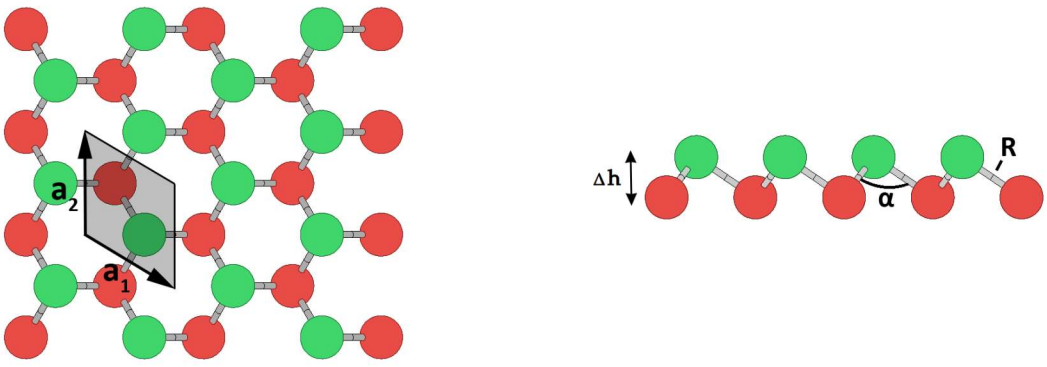
$$\begin{aligned} &\text{atom 1: } \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right), \\ &\text{atom 2: } \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\right). \end{aligned} \tag{3.1.2}$$

Kut $\alpha$ između veza atoma iznosi 120°. Dodatno, pošto je svaki atom okružen s tri jednako udaljena susjedna atoma, udaljenost $d$ između atoma možemo izračunati kao:

$$d = \frac{a}{\sqrt{3}}. \tag{3.1.3}$$

### 3.1.2 Svijena saćasta

Druga dvodimenzionalna struktura koju ćemo spomenuti jest svijena saćasta (eng. *buckled honeycomb*), prikazana na slici 3.2., a koju ćemo označiti grčkim slovom $\beta$.




(a) (b)

Slika 3.2: a) Svijena saćasta struktura prikazana od gore. Jedinični vektori su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. Sivom bojom je označena jedinična ćelija, zelenom bojom su označeni atomi koji se nalaze na visini $\Delta h$ (eng. *buckling height*) u odnosu na atome označene crvenom bojom; b) Svijena saćasta struktura prikazana bočno. Kut $\alpha$ je kut između veza, a s $R$ je označena udaljenost između atoma.

Takva struktura jest slična ravninskoj saćastoj spomenutoj u potpoglavlju 3.1.1 uz dodatak da je u ovom slučaju jedan atom u svakoj jediničnoj ćeliji podignut na visinu $\Delta h$ od xy ravnine, pa se tako stvaraju zapravo dvije trokutaste podrešetke. Dakle, radi se o heksagonalnoj strukturi prostorne grupe $R\bar{3}m$ sa dva atoma Bravaisove rešetke. Jedinični

vektori isti su kao i kod ravninske saćaste pa pišemo:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a(1,0,0),\\ \vec{a}_2 &= a\left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right),\\ \vec{a}_3 &= c(0,0,1).\end{aligned} \tag{3.1.4}$$

Nadalje, sa slike 3.2a. možemo uočiti da je svaki atom okružen s još tri atoma koji se svi nalaze na jednakoj udaljenosti, a reducirane koordinate možemo zapisati kao:

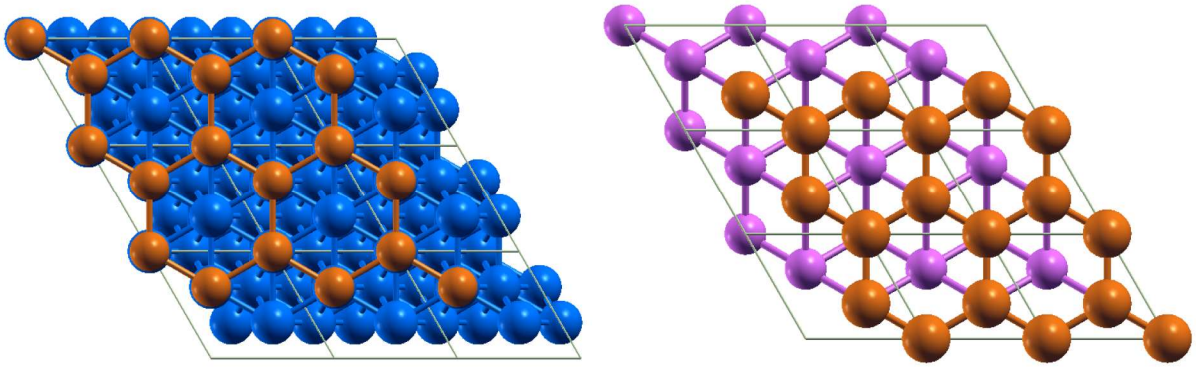
$$\begin{aligned}&\text{atom 1: } \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right),\\ &\text{atom 2: } \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{\Delta h}{c}\right).\end{aligned} \tag{3.1.5}$$

## 3.2 Supstrati

Kako bismo uspjeli sintetizirati određeni 2D materijal, potrebno je imati prigodnu površinu na kojoj će se ta sinteza ostvariti, a takvu površinu zovemo supstrat. Za 2D materijale heksagonalne simetrije, poput ranije navedenih, supstrati su najčešće metalne površine koje posjeduju heksagonalnu simetriju. U nekim slučajevima one mogu izazvati naprezanje kroz interakciju supstrata i 2D materijala, koje je potrebno kako bi sintetizirani 2D materijal ostao stabilan. U ovome radu smo simulirali površine Ag(111) i Ge(111) tako što smo uzeli pet slojeva atoma koji predstavljaju gornjih pet slojeva uz površinu materijala, a na koje smo stavili dva sloja antimonena. Također, u potpunosti smo fiksirali donja tri sloja supstrata jer je već u drugim radovima [37] pokazano da nema značajne interakcije između donjih slojeva supstrata i promatranog 2D materijala. Gornja dva sloja supstrata su fiksirana u xy ravnini, a u z-smjeru je materijal slobodan za relaksaciju. U ovakvoj situaciji, atomi 2D materijala se zapravo gibaju na površini supstrata te se smještaju u energetski najpovoljnije položaje, a takvo ponašanje se simulira relaksacijom položaja atoma koja je opisana u poglavlju 2.2. Nadalje, ne očekujemo znatnije promjene u supstratu prilikom sinteze, odnosno očekujemo da će se antimonen prilagoditi supstratu te smo iz tog razloga fiksirali konstantu rešetke supstrata na njegovu eksperimentalnu vrijednost koja za Ag(111) iznosi $a = 5,01$ Å [38], a za Ge(111) $a = 4,02$ Å [39].

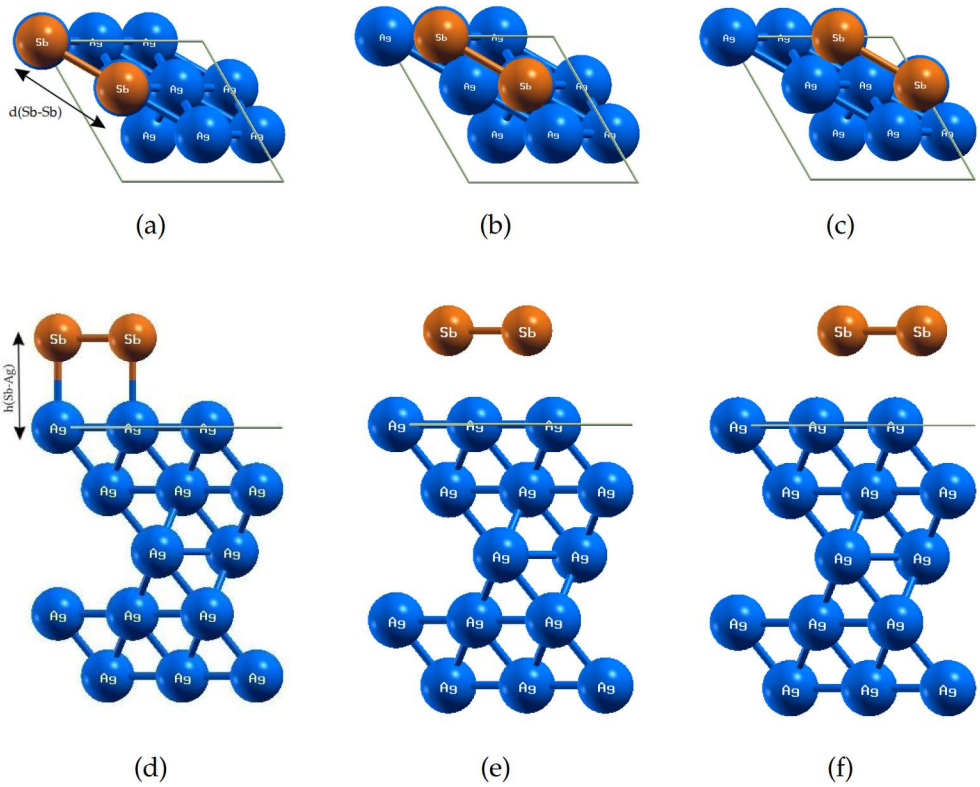
## 3.3 Antimonen na supstratima

Pri proučavanju antimonena na supstratima, koristili smo početne konfiguracije prikazane na slikama 3.4. do 3.7. gdje se mogu uočiti početna tri položaja antimonena (2 atoma Sb) i to kada on ima ravninsku saćastu i svijenu saćastu strukturu iznad atoma srebra/germanija u prvom, drugom i trećem sloju. Također, na slikama 3.4a, 3.4d, 3.5d, 3.6a, 3.6d i 3.7g označene su i tri relevantne udaljenosti koje smo u ovom radu promatrali: udaljenost između atoma Sb u kristalnoj rešetci označena s d(Sb-Sb), razlika z koordinata najvišeg atoma Ag i najnižeg atoma Sb označena s h(Sb-Ag) te razlika z koordinata (*eng. buckling height*) dvaju atoma Sb kada se antimonen nalazi u svijenoj saćastoj strukturi, $\Delta$h (Sb).
Također, na slici 3.3. prikazane su 3x3 površine ravninskog saćastog antimonena na Ag(111) i Ge(111) kako bi se lakše uočila njegova heksagonalna struktura.



(a) (b)

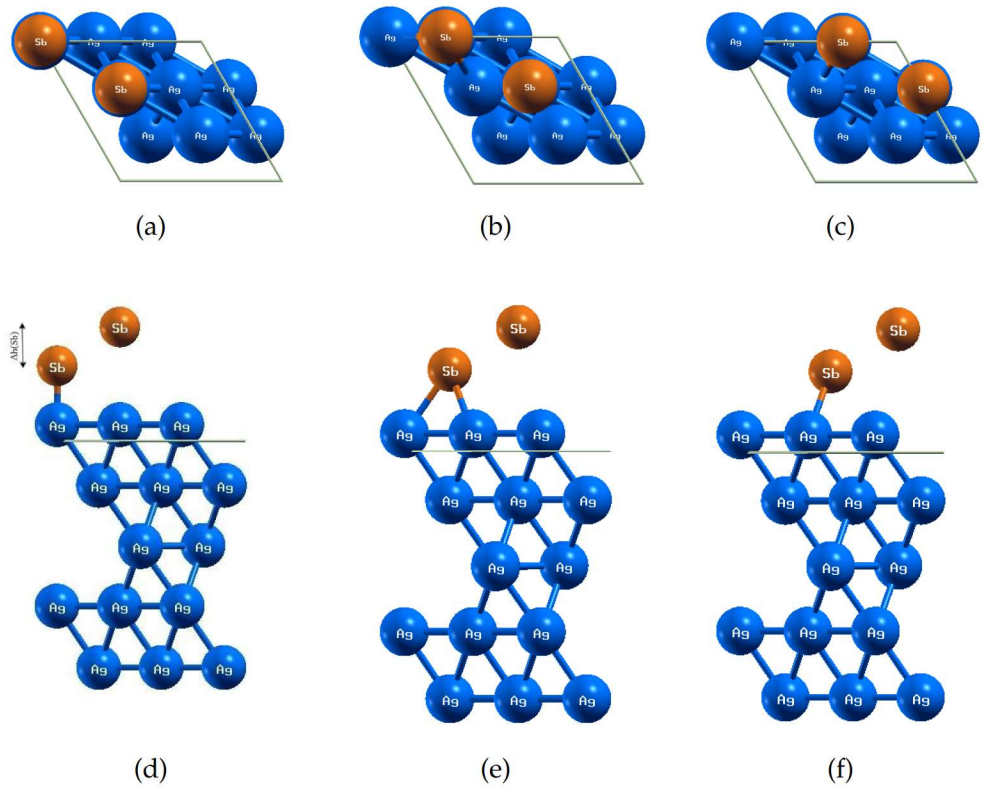
Slika 3.3: Prikaz heksagonalne strukture antimonena na površini supstrata (a) Ag(111) i (b) Ge(111) kada antimonen ima ravninsku saćastu strukturu. Smeđom bojom označeni su atomi antimona, plavom bojom atomi srebra, a ljubičastom bojom atomi germanija.




(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

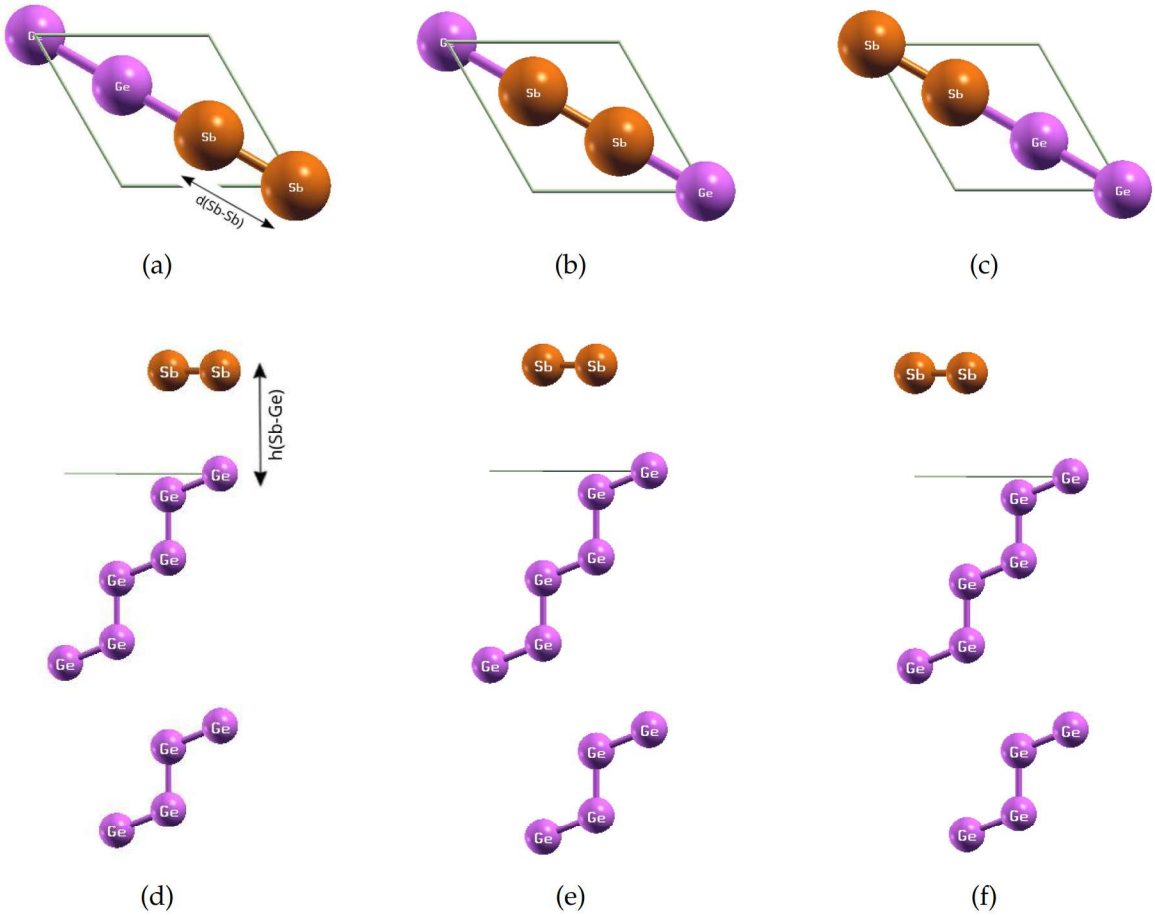
Slika 3.4: Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.



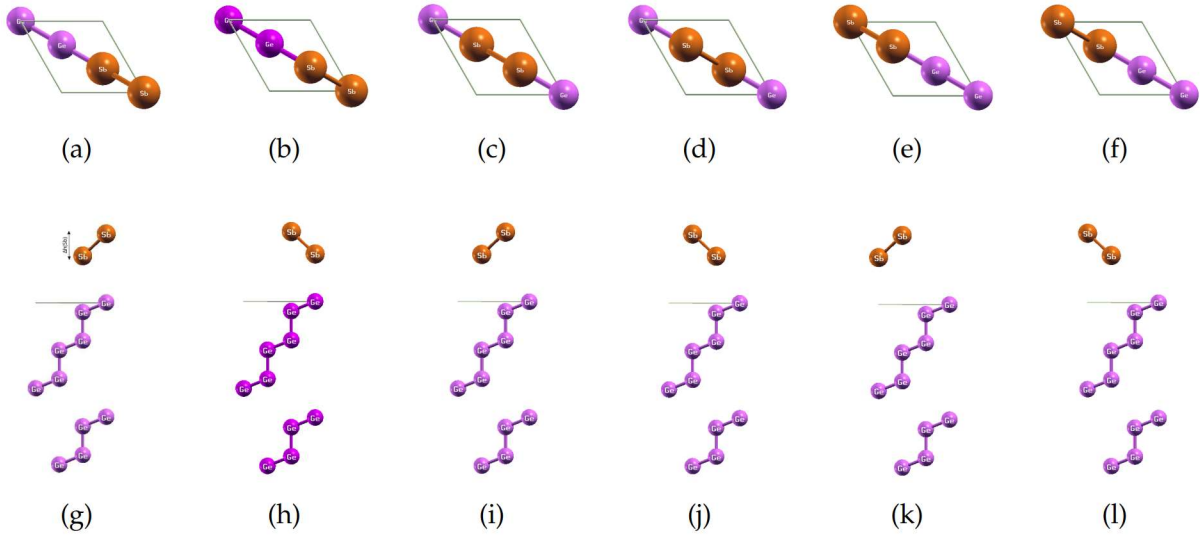

(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Slika 3.5: Prikaz strukture svijenog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.




Slika 3.6: Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.




Slika 3.7: Prikaz strukture svijenog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(f) odozgo; (g)-(l) bočno.

## 3.4 Relaksacija Sb struktura na Ag(111)

Rezultate relaksacije Sb struktura na Ag(111) prikazujemo sažeto u tablici 3.1, a izglede struktura nakon relaksacije u poglavlju 5 na slikama 5.1 i 5.2.

Tablica 3.1: Dobivene vrijednosti nakon relaksacije antimonena iznad prvog, drugog ili trećeg sloja atoma supstrata. $E_{ads}$ je energija adsorpcije po atomu; d(Sb-Sb) je udaljenost između Sb atoma u kristalnoj rešetci; $\Delta$h(Sb) razlika z koordinata dvaju Sb atoma; h(Sb-Ag) je razlika z koordinata najnižeg Sb atoma i najvišeg Ag atoma u ravnini; $h_1$(Ag-Ag) je razlika z koordinata najvišeg i najnižeg Ag atoma.

| Sb na Ag(111) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | sloj | $E_{ads}\left[\frac{eV}{atom}\right]$ | d(Sb-Sb) Å | $\Delta$h(Sb) Å | h(Sb-Ag) Å | $h_1$(Ag-Ag) Å |
| $\alpha$ | 1. | -1,150 | 2,89 | 0 | 2,35 | 0,39 |
| | 2. | -1,148 | 2,89 | 0 | 2,47 | 0 |
| | 3. | -1,137 | 2,89 | 0 | 2,46 | 0 |
| $\beta$ | 1. | -1,150 | 2,89 | 0 | 2,35 | 0,39 |
| | 2. | -1,148 | 2,89 | 0 | 2,47 | 0 |
| | 3. | -1,137 | 2,89 | 0 | 2,46 | 0 |

### 3.4.1 Relaksacija ravninskog saćastog Sb na Ag(111)

Iz tablice 3.1 može se zaključiti da su nakon relaksacije udaljenosti između Sb atoma, d(Sb-Sb), jednake njihovim početnim udaljenostima te iznose d(Sb-Sb) $= 2,89$ Å. Također, početna visina, h(Sb-Ag), na kojoj se nalazi antimonen u odnosu na gornji sloj površine supstrata, iznosi h(Sb-Ag) $= 3,00$ Å, a u tablici 3.1 možemo uočiti kako se ta visina nakon relaksacije smanjila u sva tri slučaja te iznosi $2,35$ Å, $2,47$ Å i $2,46$ Å. U literaturi, teorijski dobivene visine h(Sb-Ag) nakon sinteze iznose $2,80$ Å, $2,52$ Å i $2,53$ Å. Eksperimentalno, ta vrijednost iznosi $2,2$ Å, a to je upravo visina između antimonena i površine supstrata [36]. Uspoređivanjem gore navedenih vrijednosti, uočavamo da postoji odstupanje u rezultatima nakon relaksacije, i to za relaksaciju antimonena iznad atoma srebra u prvom sloju. U literaturi je takav slučaj najmanje povoljan za sintezu te je udaljenost između atoma srebra i antimona najveća, dok je u našem slučaju obrnuto. Razlog tomu može biti što se u našim računima, pojedini atoma srebra izdignu iz ravnine

($h_1$(Ag-Ag) $= 0,39$ Å) te dolazi do promjene u samoj površini supstrata što onda može biti i uzrok tome odstupanju, dok se u simulacijama u [36] atomi nakon relaksacije ne izdignu. Nadalje, u [36], visine h(Sb-Ag) i energije adsorpcije $E_{\text{ads}}$ za položaj 2 i položaj 3 imaju slično ponašanje kao i u našem slučaju kada promatramo relaksaciju antimonena iznad atoma srebra u drugom i u trećem sloju Ag(111). Dodatno, i u našem slučaju energija adsorpcije ima nižu vrijednost u tzv. položaju 2 u odnosu na položaj 3, što bi značilo da je položaj 2 povoljniji za sintezu antimonena. Također, pošto se radi o ravninskim saćastim strukturama antimonena i Ag(111), razlika z-koordinata atoma Sb kao i atoma Ag jednaka je nuli, $\Delta$h(Sb) $= 0$ Å odnosno $h_1$(Ag-Ag) $= 0$ Å, a iz tablice 3.1 primjećujemo da su te visine i nakon relaksacije jednake nuli iz čega zaključujemo da je antimonen zadržao ravninsku strukturu i nakon relaksacije. Dakle, iz toga što se visina između antimonena i supstrata smanjila u odnosu na početnu visinu, možemo zaključiti da postoji interakcija između atoma antimona i atoma srebra koji sačinjavaju površinu supstrata. Također, usklađivanjem konstante rešetke antimonena i supstrata, dobivamo pogodnu situaciju za formiranje ravninske saćaste strukture antimonena na Ag(111) [36].

### 3.4.2 Relaksacija svijenog saćastog Sb na Ag(111)

Udaljenosti između atoma Sb, d(Sb-Sb) kao i atoma Ag, d(Ag-Ag), prije relaksacije iznosile su d(Sb-Sb) $= 3,28$ Å odnosno d(Ag-Ag) $= 2,91$ Å, a u [5] ta udaljenost iznosi $3,02$ Å. Nakon relaksacije sve udaljenosti između Sb atoma u kristalnoj rešetci iznose d(Sb-Sb) $= 2,89$ Å što je upravo jednako udaljenostima na kojima se nalaze Sb atomi u ravninskoj saćastoj strukturi što nam govori da se svijena saćasta struktura poslije relaksacije pretvori u ravninsku saćastu [36]. Razlika z koordinata najvišeg Ag atoma i najnižeg Sb atoma je prije relaksacije iznosila h(Sb-Ag) $= 2,35$ Å. Iz tablice 3.1 možemo uočiti da ta udaljenost, ako se antimonen relaksira iznad atoma srebra u prvom sloju supstrata, ostaje jednaka, a ako se relaksira iznad atoma srebra u drugom i trećem sloju, poveća se i iznosi $2,47$ Å i $2,46$ Å. Također, pošto se sada radi o svijenoj saćastoj strukturi, postoji određena visina između Sb atoma te ona prije relaksacije iznosi $\Delta$h(Sb) $= 1,55$ Å, dok u [36] ta vrijednost iznosi $1,65$ Å, u [9] iznosi $1,57$ Å, a u [10] iznosi $1,50$ Å. Nakon relaksacije ova je visina jednaka nuli, što znači da ponovno možemo zaključiti da se početna svijena saćasta struktura tokom relaksacije pretvori u ravninsku saćastu. Nadalje, početna visina između Ag atoma je jednaka nuli, $h_1$(Ag-Ag) $= 0$ Å jer je površina Ag(111) ravninska trokutasta, a iz tablice 3.1 uočavamo da ona i ostaje približno nula, osim u slučaju kada se atomi antimona relaksiraju iznad atoma srebra u prvom sloju, gdje je ta udaljenost malo veća od nule i iznosi $h_1$(Ag-Ag) $= 0,39$ Å. Dakle, i relaksacijom ravninskog saćastog i svijenog saćastog Sb na površini Ag(111), antimonen poprima ravninsku saćastu strukturu. Pogledamo li energije adsorpcije prikazane također u tablici 3.1 vidimo da su najmanje

vrijednosti energije adsorpcije onda kada se antimonen relaksira iznad atoma srebra u prvom sloju, što bi značilo da je takav položaj atoma optimalan za sintezu antimonena na Ag(111).

## 3.5 Relaksacija Sb struktura na Ge(111)

Rezultate relaksacije Sb struktura na Ge(111) prikazujemo sažeto u tablici 3.2, a izglede struktura nakon relaksacije u poglavlju 5 na slikama 5.3 i 5.4.

Tablica 3.2: Dobivene vrijednosti nakon relaksacije antimonena iznad prvog, drugog i trećeg sloja atoma supstrata i to u dva slučaja kao sto je prikazano na slikama 5.3 i 5.4. $E_{ads}$ je energija adsorpcije po atomu; d(Sb-Sb) je udaljenost između Sb atoma u kristalnoj rešetci; $\Delta$h(Sb) razlika z koordinata dvaju Sb atoma; h(Sb-Ge) je razlika z koordinata najnižeg Sb atoma i najvišeg Ge atoma u ravnini; $h_1$(Ge-Ge) je razlika z koordinata najvišeg i najnižeg Ge atoma.

| Sb na Ge(111) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | sloj | verzija | $E_{ads}\left[\frac{eV}{atom}\right]$ | d(Sb-Sb) Å | $\Delta$h(Sb) Å | h(Sb-Ge) Å | $h_1$(Ge-Ge) Å |
| $\alpha$ | 1. | / | -0,346 | 2,88 | 1,70 | 2,82 | 0,70 |
| | 2. | / | -0,510 | 2,88 | 1,70 | 2,24 | 0,60 |
| | 3. | / | -0,357 | 2,88 | 1,71 | 2,81 | 0,80 |
| $\beta$ | 1. | 1. | -0,348 | 2,88 | 1,71 | 2,78 | 0,31 |
| | | 2. | -0,346 | 2,88 | 1,70 | 2,82 | 0,38 |
| | 2. | 1. | -0,509 | 2,88 | 1,70 | 2,24 | 0,15 |
| | | 2. | -0,397 | 2,88 | 1,70 | 2,62 | 0,25 |
| | 3. | 1. | -0,359 | 2,88 | 1,71 | 2,81 | 0,40 |
| | | 2. | -0,351 | 2,89 | 1,72 | 2,52 | 0,26 |

### 3.5.1 Relaksacija ravninskog saćastog Sb na Ge(111)

Udaljenosti između atoma Sb, d(Sb-Sb) te udaljenosti između atoma Ge, d(Ge-Ge), prije relaksacije iznose d(Sb-Sb) $= 2,32$ Å i d(Ge-Ge) $= 2,46$ Å gdje je udaljenost između atoma

Ge približno jednaka onoj u [40] gdje iznosi 2,44 Å te onoj u [39] gdje iznosi 2,42 Å. Udaljenosti između atoma Sb nakon relaksacije iznose 2,88 Å, što se može vidjeti iz tablice 3.2. Također, udaljenost između najnižeg atoma Sb i najvišeg atoma Ge prije relaksacije iznosi h(Sb-Ge) = 4,00 Å, a ta udaljenost se nakon relaksacije smanji na 2,82 Å, 2,24 Å i 2,81 Å, ovisno o tome obavlja li se relaksacija iznad prvog, drugog ili trećeg sloja atoma germanija. Također, visina između Sb atoma prije relaksacije jest $\Delta$h(Sb) = 0 Å zato što se radi o ravninskoj saćastoj strukturi antimonena, dok nakon relaksacije, ta visina iznosi 1,70 Å, 1,70 Å i 1,71 Å. Dakle, nakon relaksacije, prvotna ravninska saćasta struktura pretvorila se u svijenu saćastu. Početna visina između atoma germanija iznosila je $h_1$(Ge-Ge) = 0,82 Å, a nakon relaksacije, ta visina se smanjila na 0,70 Å, 0,61 Å i 0,80 Å. Zaključujemo da dolazi do promjena u visinama između atoma germanija zbog interakcije s antimonenom, ali struktura (vidljiva u poglavlju 5 na slici 5.3) ostaje relativno nepromijenjena. Najniža vrijednost energije adsorpcije dobije se relaksacijom antimonena iznad atoma germanija u drugom sloju, koja iznosi $-0,510$ eV/atom, a to nam govori da je takva struktura najpovoljnija za sintezu antimonena na Ge(111).

### 3.5.2 Relaksacija svijenog saćastog Sb na Ge(111)

Za početak, udaljenosti između atoma Sb, d(Sb-Sb), kao i atoma Ge, d(Ge-Ge) prije relaksacije iznose d(Sb-Sb) = 2,99 Å i d(Ge-Ge) = 2,46 Å, a iz tablice 3.2 možemo primijetiti da se udaljenost između atoma Sb smanjila te u svim slučajevima iznosi 2,88 Å. Udaljenost između najvišeg atoma Ge i najnižeg atoma Sb prije relaksacije iznosi h(Sb-Ge) = 4,00 Å, dok se ta udaljenost nakon relaksacije smanjila, te iz tablice 3.2 uočavamo da iznosi između 2,52 Å i 2,82 Å, odnosno udaljenost između antimonena i površine Ge(111) se smanjila. U [41] ta udaljenost iznosi h(Sb-Ge) = 3,01 Å. Usporedimo li rezultate za h(Sb-Ge) s visinom na kojoj se atomi antimona adsorbiraju u [17], uočavamo da se rezultati izvrsno slažu, s time da treba napomenuti da je visina na kojoj se atomi antimona adsorbiraju u spomenutom radu jednaka zbroju visina h(Sb-Ge) i $\Delta$h(Sb). Također, ono što je u radu [17] označeno sa ABC-A i ABC-A' je u našem slučaju relaksacija antimonena iznad atoma germanija u trećem sloju (verzije 1 i 2), ABC-B i ABC-B' su relaksacije antimonena iznad atoma germanija u drugom sloju (verzije 1 i 2) te ABC-C i ABC-C' relaksacije antimonena iznad atoma germanija u prvom sloju (verzije 1 i 2). Nadalje, početna razlika z-koordinata između atoma Sb iznosila je $\Delta$h(Sb) = 1,89 Å, a nakon relaksacije iznosi približno 1,70 Å. U [41] ta visina nakon relaksacije iznosi 1,67 Å što je u prilično dobrom slaganju s našim rezultatom. Zaključujemo da struktura antimonena i nakon relaksacije ostaje svijena saćasta, samo sa promijenjenom visinom između Sb atoma. Slično kao u slučaju kada se relaksirala ravninska saćasta struktura antimonena, početna visina između Ge atoma iznosila je $h_1$(Ge-Ge) = 0,82 Å, a nakon relaksacije se smanjuje i poprima vrijednosti od

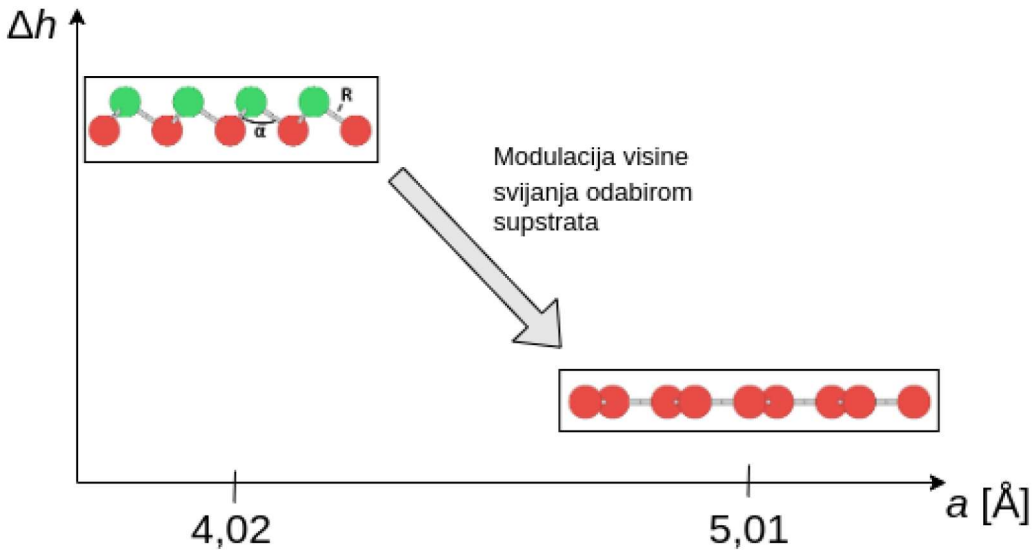
$0,15$ Å do maksimalno $0,80$ Å. Dodatno, iz tablice 3.2 možemo uočiti da se sve energije adsorpcije vezane uz relaksaciju $\beta$ strukture na Ge(111) kreću između -0,500 i -0,300 eV/atom. Ove energije su po iznosu veće su od standardnih vrijednosti energija za grafen (0,050 - 0,100 eV/atom), a niže od vrijednosti energija za neke druge 2D materijale, kao npr. silicen sintetiziran na Ag(111) (0,700 eV/atom) [17]. Za kraj, ako ponovno pogledamo tablicu 3.2, možemo uočiti da je energija adsorpcije najmanja u slučaju kada promatramo relaksaciju antimonena iznad atoma germanija u drugom sloju (verzija 1), gdje ona iznosi $-0,509$ eV/atom što znači da je takva struktura najpogodnija za sintezu što je u skladu s rezultatom u [42]. Također, u tom slučaju je i udaljenost h(Sb-Ge) između atoma antimona i germanija najmanja, uzimajući u obzir svih šest verzija relaksacije svijene saćaste strukture antimonena na Ge(111).

# 4 Zaključak

Prilikom sinteze 2D materijala, često upravo supstrat igra veliku ulogu u tome hoće li doći do sinteze, i ako dođe, hoće li sintetizirani 2D materijal biti stabilan. Iz toga se može zaključiti da će upravo odabir supstrata i njegova interakcija sa antimonenom, biti ključni u njegovu istraživanju [41]. Sinteza antimonena na substratima se odnosi na proces stvaranja sloja antimonena na površini nekog materijala, koji se koristi kao podloga. Ova tehnika se često koristi u elektroničkoj industriiji za proizvodnju tranzistora, diode i drugih elektroničkih komponenata.

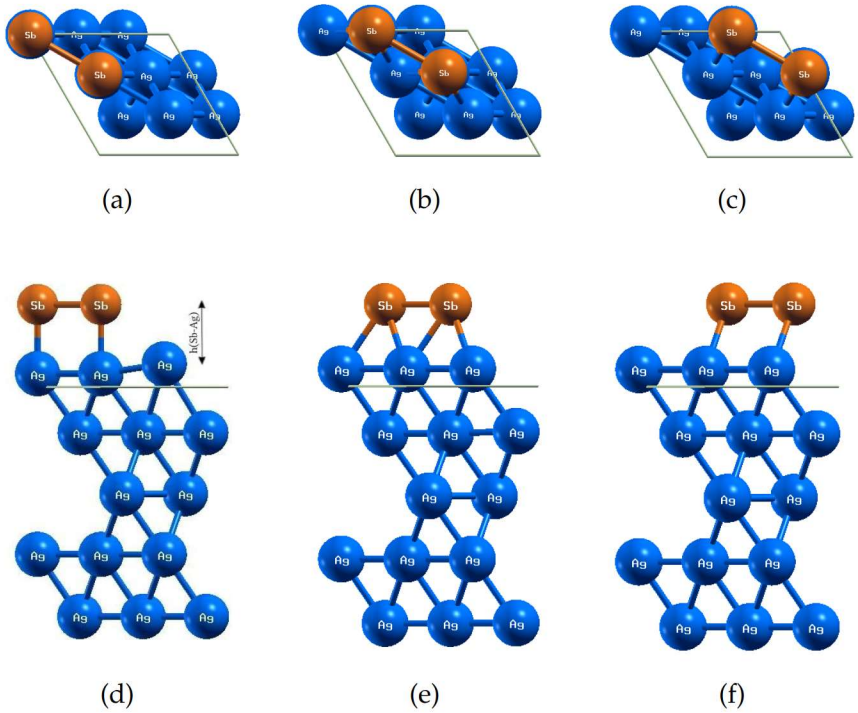
Rezultati ovoga rada predstavljaju teorijski doprinos razumijevanju uloge supstrata pri sintezi antimonena, a oni se mogu prenijeti i na druge primjere 2D materijala. Nakon provedenih računa nad antimonenom za dvije različite strukture (ravninska saćasta i svijena saćasta) na površinama supstrata Ag(111) i Ge(111) zaključili smo da je prilikom relaksacije antimonena na Ag(111), za obje strukture, $\alpha$ i $\beta$, najpovoljniji položaj onaj kada se atomi antimona nalaze iznad atoma srebra u prvom sloju. U oba slučaja energija adsorpcije je najmanja i iznosi $E_{\text{ads}} = -1,150\,\text{eV/atom}$. Generalno, obje strukture antimonena nakon relaksacije postanu ravninske saćaste, s tim da valja napomenuti kako u spomenutom slučaju, kada se relaksacija antimonena odvija iznad atoma srebra u prvom sloju, dolazi do izdizanja Ag atoma što može ukazivati na to da dolazi do tvorbe slitine [5], a to bi mogla biti tema daljnjeg istraživanja. Nadalje, prilikom relaksacije antimonena na Ge(111), za obje strukture najpovoljniji je onaj položaj kada su atomi antimona iznad atoma germanija u drugom sloju. Za ravninsku saćastu strukturu antimonena, energija adsorpcije iznosi $E_{\text{ads}} = -0,510\,\text{eV/atom}$, a za svijenu saćastu $E_{\text{ads}} = -0,509\,\text{eV/atom}$. Također, za svijenu saćastu strukturu, najpovoljniji je položaj prikazan na slici 5.4i. Prilikom relaksacija obje strukture, i $\alpha$ i $\beta$ na Ge(111), početna struktura prelazi u svijenu saćastu i to sa visinom između dvaju Sb atoma približno jednakom $\Delta\text{h(Sb)} = 1,70\,\text{Å}$.

Rezultate možemo vizualizirati načelno prema slici 4.1. Naši rezultati ukazuju na dva rubna slučaja, ali vidljivo je da odabir supstrata utječe na morfologiju sintetiziranog antimonena. Pošto se radi o širokom rasponu konstanti rešetki supstrata između dva slučaja koja smo proučavali, između postoji potencijal za sintezu antimonena na različitim visinama $\Delta$h(Sb) koji će zasigurno promijeniti i njegova fizikalna svojstva [38] te je slučaj vrijedan daljnjeg istraživanja.

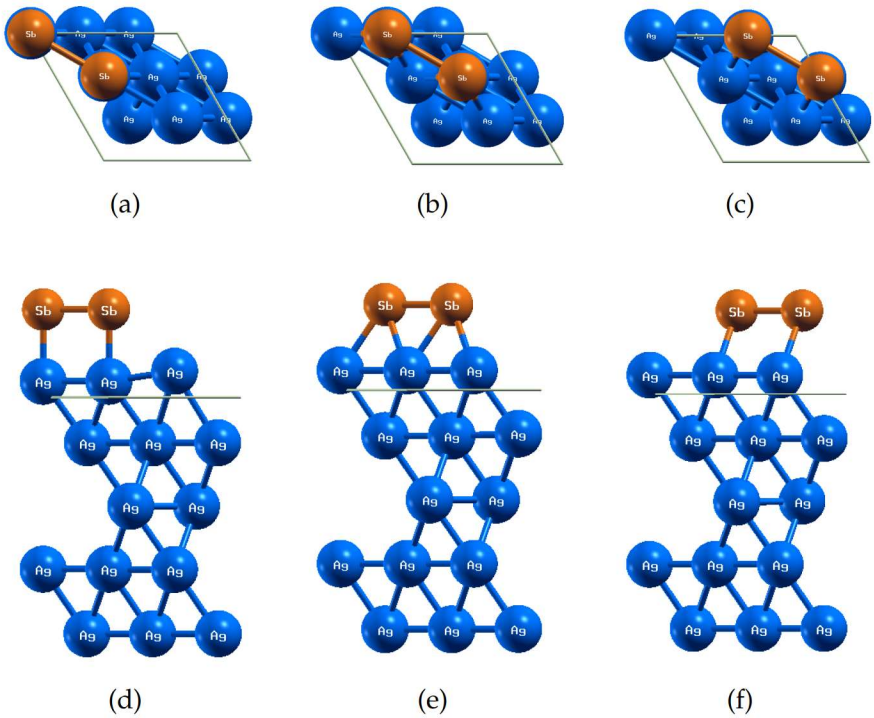



Slika 4.1: Modulacija visine svijanja odabirom supstrata.

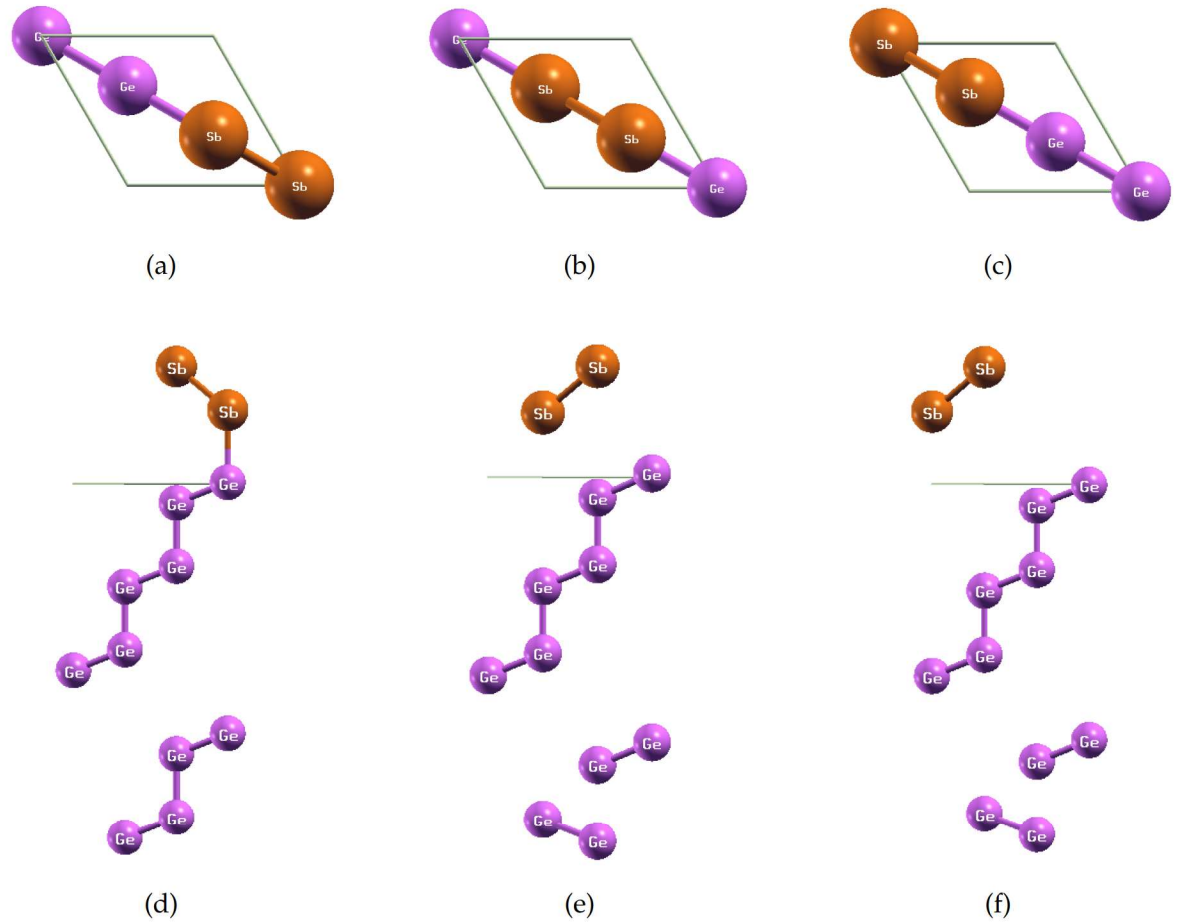
# 5 Dodatak A



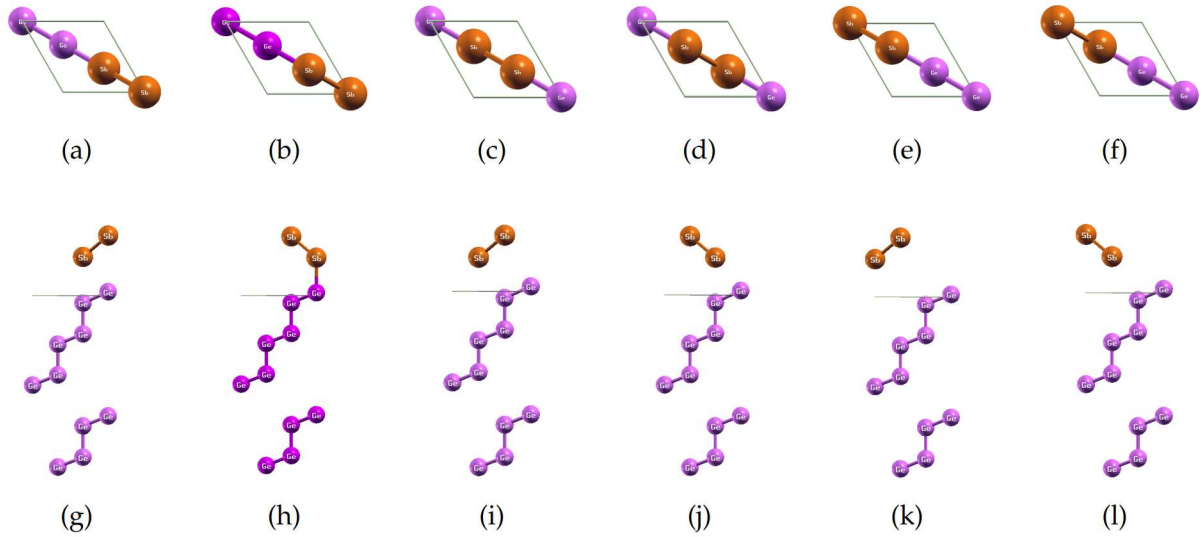

Slika 5.1: Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.




Slika 5.2: Prikaz strukture svijenog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.



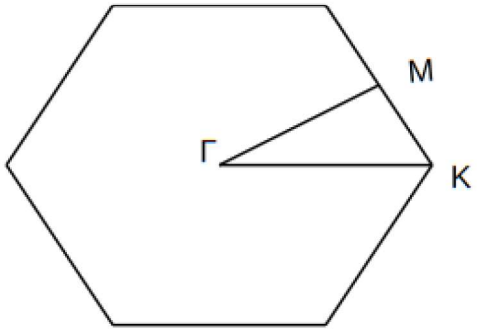

Slika 5.3: Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno.




Slika 5.4: Prikaz strukture svijenog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(f) odozgo; (g)-(l) bočno.

# 6 Dodatak B

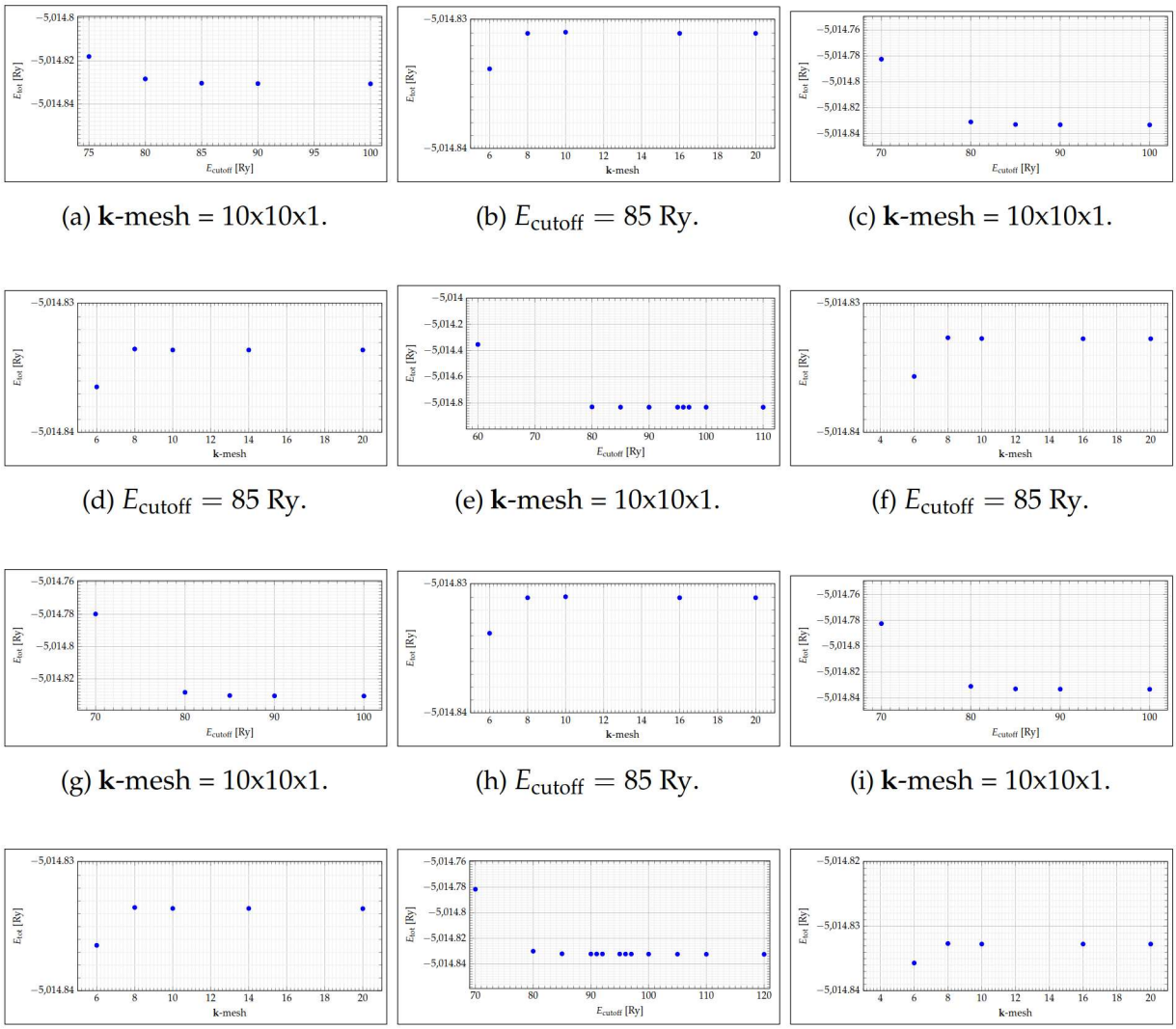
Kao sto je opisano u potpoglavlju 2.3, potrebno je bilo ispitati konvergenciju ukupne energije $E_{\text{tot}}$ za određenu *cutoff* energiju $E_{\text{cutoff}}$ baze ravnih valova te za mrežu k-točaka (eng. **k**-mesh) radi uzorkovanja Brillounove zone (slika 6.1). Konvergirane vrijednosti dane su u tablicama 6.1 i 6.2. Također, u nastavku su prikazani grafovi ovisnosti ukupne energije o *cutoff* energiji te grafovi ukupne energije o mreži k-točaka, i to za svaku strukturu antimonena iznad atoma supstrata u prvom, drugom i trećem sloju. Za sustav koji se periodički ponavlja, integrali po cijelom realnom (beskonačnom) prostoru su zamijenjeni integralima po (konačnoj) prvoj Brillouinovoj zoni u recipročnom prostoru. Takvi integrali se računaju pomoću konačnog broja točaka u Brillouinovoj zoni koje zovemo k-točkama. U ulaznim datotekama možemo birati broj k-točaka u x-, y- i z-ravnini, no ako se radi o dvodimenzionalnom materijalu, potrebna nam je samo xy-ravnina pa za k-točke u z-smjeru biramo 1. Kao što je već rečeno u tekstu, koristili smo BFGS algoritam te dozvolili Van der Waalsove korekcije.




Slika 6.1: Prva Brillouinova zona antimonena.

Tablica 6.1: Konvergirani parametri računa $E_{cutoff}$ i mreža k-točaka za dvije Sb strukture iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111).

| ravninski saćasti | | | | |
|---|---|---|---|---|
| sloj | $E_{cutoff}$ [Ry] | $E_{tot}$ [Ry] | $E_{relax}$ [Ry] | **k**-mesh |
| 1. | 85 | -5014.83 | -5014.23 | 10x10x1 |
| 2. | 85 | -5014.83 | -5014.26 | 10x10x1 |
| 3. | 85 | -5014.83 | -5014.25 | 8x8x1 |
| svijeni saćasti | | | | |
| sloj | $E_{cutoff}$ [Ry] | $E_{tot}$ [Ry] | $E_{relax}$ [Ry] | **k**-mesh |
| 1. | 85 | -5014.83 | -5014.26 | 10x10x1 |
| 2. | 85 | -5014.83 | -5014.26 | 10x10x1 |
| 3. | 85 | -5014.83 | -5014.25 | 8x8x1 |




(a) **k**-mesh = 10x10x1. (b) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry. (c) **k**-mesh = 10x10x1.

(d) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry. (e) **k**-mesh = 10x10x1. (f) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry.

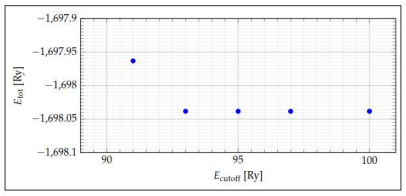
(g) **k**-mesh = 10x10x1. (h) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry. (i) **k**-mesh = 10x10x1.

(j) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry. (k) **k**-mesh = 10x10x1. (l) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry.

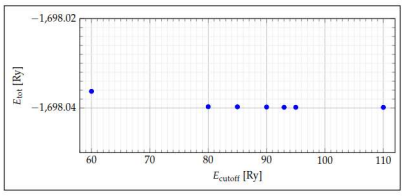
Slika 6.2: Grafovi ovisnosti ukupne energije o *cutoff* energiji i k-točkama za ravninsku i svijenu saćastu strukturu Sb iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111). (a) i (b) ravninska saćasta iznad atoma u prvom sloju Ag(111); (c) i (d) ravninska saćasta iznad atoma u drugom sloju Ag(111); (e) i (f) ravninska saćasta iznad atoma u trećem sloju Ag(111); (g) i (h) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju Ag(111); (i) i (j) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju Ag(111); (k) i (l) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju Ag(111).

Tablica 6.2: Konvergirani parametri računa $E_{cutoff}$ i mreža k-točaka za dvije Sb strukture iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111).

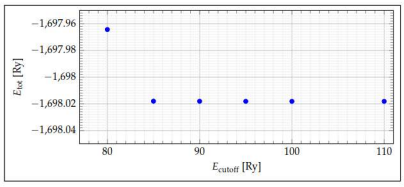
| ravninski saćasti | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| sloj | verzija | $E_{cutoff}$ [Ry] | $E_{tot}$ [Ry] | $E_{relax}$ [Ry] | **k**-mesh |
| 1. | / | 95 | -1698.04 | -1697.77 | 10x10x1 |
| 2. | / | 90 | -1698.04 | -1697.79 | 10x10x1 |
| 3. | / | 90 | -1698.02 | -1697.77 | 10x10x1 |
| svijeni saćasti | | | | | |
| sloj | verzija | $E_{cutoff}$ [Ry] | $E_{tot}$ [Ry] | $E_{relax}$ [Ry] | **k**-mesh |
| 1. | 1 | 85 | -1698.04 | -1698.04 | 12x12x1 |
| | 2 | 85 | -1698.04 | -1698.04 | 12x12x1 |
| 2. | 1 | 85 | -1698.06 | -1698.06 | 12x12x1 |
| | 2 | 90 | -1698.04 | -1698.05 | 10x10x1 |
| 3. | 1 | 75 | -1698.04 | -1698.04 | 12x12x1 |
| | 2 | 90 | -1698.05 | -1698.05 | 12x12x1 |



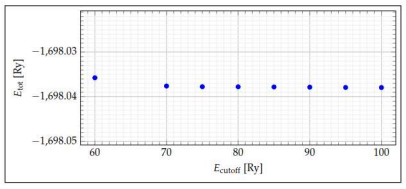

(a) **k**-mesh = 10x10x1.



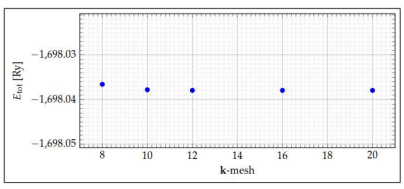

(b) **k**-mesh = 10x10x1.



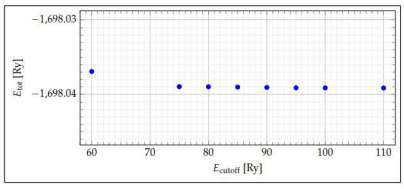

(c) **k**-mesh = 10x10x1.



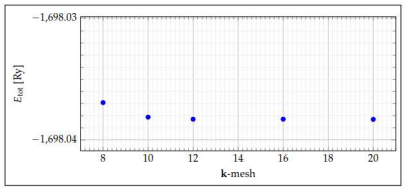

(d) **k**-mesh = 10x10x1 (1).



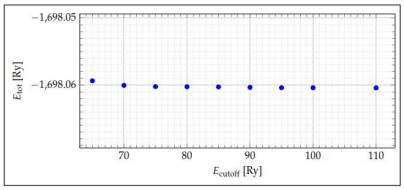

(e) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry (1).



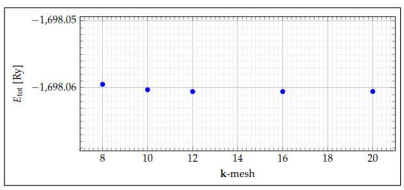

(f) **k**-mesh = 10x10x1 (2).



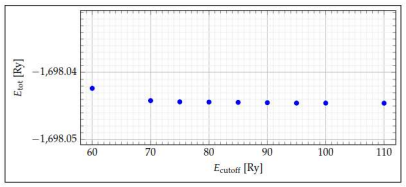

(g) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry (2).



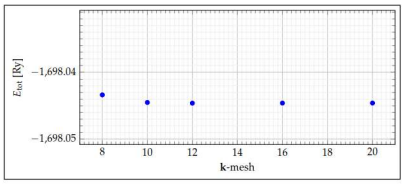

(h) **k**-mesh = 10x10x1 (1).



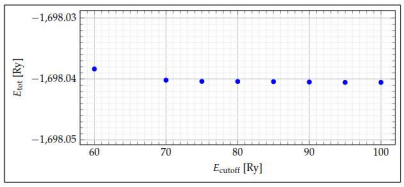

(i) $E_{\text{cutoff}} = 85$ Ry (1).



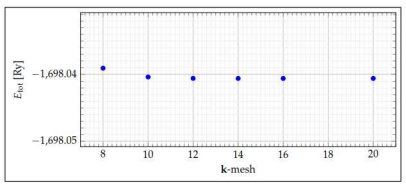

(j) **k**-mesh = 10x10x1 (2).



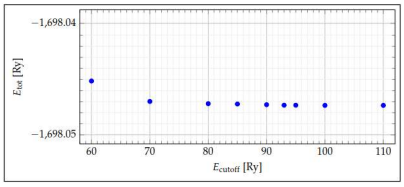

(k) $E_{\text{cutoff}} = 90$ Ry (2).



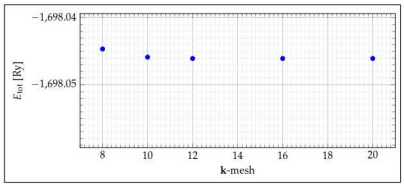

(l) **k**-mesh = 10x10x1 (1).




(m) $E_{\text{cutoff}} = 75$ Ry (1).




(n) **k**-mesh = 10x10x1 (2).




(o) $E_{\text{cutoff}} = 90$ Ry (2).

Slika 6.3: Grafovi ovisnosti ukupne energije o *cutoff* energiji i k-točkama za ravninsku i svijenu saćastu strukturu Sb iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111). (a), (b) i (c) ravninska saćasta iznad atoma u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111); (d) i (e) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju (verzija 1); (f) i (g) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju (verzija 2); (h) i (i) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju (verzija 1); (j) i (k) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju (verzija 2); (l) i (m) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju (verzija 1); (n) i (o) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju (verzija 2).

# Popis slika


2.1 Algoritam za samosuglasno nalaženje rješenja Kohn-Shamovih jednadžbi. . 5
2.2 Ilustracija prave valne funkcije elektrona i pripadnog potencijala (pune linije) te pseudo-valne funkcije i pseudopotencijala (crtkane linije). Kritični polumjer označen je s $r_c$ [25]. . . . . 7
3.1 a) Ravninska saćasta struktura prikazana od gore. Jedinični vektori su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. Sivom bojom je označena jedinična ćelija, a $\alpha$ predstavlja kut između veza; b) Ravninska saćasta struktura prikazana bočno. . . . . 11
3.2 a) Svijena saćasta struktura prikazana od gore. Jedinični vektori su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$. Sivom bojom je označena jedinična ćelija, zelenom bojom su označeni atomi koji se nalaze na visini $\Delta h$ (eng. *buckling height*) u odnosu na atome označene crvenom bojom; b) Svijena saćasta struktura prikazana bočno. Kut $\alpha$ je kut između veza, a s $R$ je označena udaljenost između atoma. . . . 12
3.3 Prikaz heksagonalne strukture antimonena na površini supstrata (a) Ag(111) i (b) Ge(111) kada antimonen ima ravninsku saćastu strukturu. Smeđom bojom označeni su atomi antimona, plavom bojom atomi srebra, a ljubičastom bojom atomi germanija. . . . . 14
3.4 Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . . 15
3.5 Prikaz strukture svijenog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . 15
3.6 Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . . 16
3.7 Prikaz strukture svijenog saćastog Sb prije relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(f) odozgo; (g)-(l) bočno. . . . . 16
4.1 Modulacija visine svijanja odabirom supstrata. . . . . 23
5.1 Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . . 24
5.2 Prikaz strukture svijenog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . 24
5.3 Prikaz strukture ravninskog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(c) odozgo; (d)-(f) bočno. . . . . 25

5.4 Prikaz strukture svijenog saćastog Sb nakon relaksacije iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111) (a)-(f) odozgo; (g)-(l) bočno. . . . . 25
6.1 Prva Brillouinova zona antimonena. . . . . 26
6.2 Grafovi ovisnosti ukupne energije o *cutoff* energiji i k-točkama za ravninsku i svijenu saćastu strukturu Sb iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111). (a) i (b) ravninska saćasta iznad atoma u prvom sloju Ag(111); (c) i (d) ravninska saćasta iznad atoma u drugom sloju Ag(111); (e) i (f) ravninska saćasta iznad atoma u trećem sloju Ag(111); (g) i (h) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju Ag(111); (i) i (j) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju Ag(111); (k) i (l) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju Ag(111). . . . . 28
6.3 Grafovi ovisnosti ukupne energije o *cutoff* energiji i k-točkama za ravninsku i svijenu saćastu strukturu Sb iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111). (a), (b) i (c) ravninska saćasta iznad atoma u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111); (d) i (e) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju (verzija 1); (f) i (g) svijena saćasta iznad atoma u prvom sloju (verzija 2); (h) i (i) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju (verzija 1); (j) i (k) svijena saćasta iznad atoma u drugom sloju (verzija 2); (l) i (m) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju (verzija 1); (n) i (o) svijena saćasta iznad atoma u trećem sloju (verzija 2). . . . . 30

# Popis tablica

3.1 Dobivene vrijednosti nakon relaksacije antimonena iznad prvog, drugog ili trećeg sloja atoma supstrata. $E_{ads}$ je energija adsorpcije po atomu; d(Sb-Sb) je udaljenost između Sb atoma u kristalnoj rešetci; Δh(Sb) razlika z koordinata dvaju Sb atoma; h(Sb-Ag) je razlika z koordinata najnižeg Sb atoma i najvišeg Ag atoma u ravnini; $h_1$(Ag-Ag) je razlika z koordinata najvišeg i najnižeg Ag atoma. . . . . 17
3.2 Dobivene vrijednosti nakon relaksacije antimonena iznad prvog, drugog i trećeg sloja atoma supstrata i to u dva slučaja kao sto je prikazano na slikama 5.3 i 5.4. $E_{ads}$ je energija adsorpcije po atomu; d(Sb-Sb) je udaljenost između Sb atoma u kristalnoj rešetci; Δh(Sb) razlika z koordinata dvaju Sb atoma; h(Sb-Ge) je razlika z koordinata najnižeg Sb atoma i najvišeg Ge atoma u ravnini; $h_1$(Ge-Ge) je razlika z koordinata najvišeg i najnižeg Ge atoma. . . . . 19

6.1 Konvergirani parametri računa $E_{\text{cutoff}}$ i mreža k-točaka za dvije Sb strukture iznad atoma srebra u prvom, drugom i trećem sloju Ag(111). . . . . 27
6.2 Konvergirani parametri računa $E_{\text{cutoff}}$ i mreža k-točaka za dvije Sb strukture iznad atoma germanija u prvom, drugom i trećem sloju Ge(111). . . . . 29

# 7 Popis literature

# Literatura


[1] Ruben Mas-Balleste, Cristina Gomez-Navarro, Julio Gomez-Herrero, and Felix Zamora. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1):20–30, 2011.

[2] `https://www.lindau-nobel.org/blog-the-wonder-material-graphene/`, zadnje pristupljeno 31. siječnja 2023.

[3] IA Ovid'Ko. Mechanical properties of graphene. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 34(1):1–11, 2013.

[4] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.

[5] Ya-Hui Mao, Li-Fu Zhang, Hui-Li Wang, Huan Shan, Xiao-Fang Zhai, Zhen-Peng Hu, Ai-Di Zhao, and Bing Wang. Epitaxial growth of highly strained antimonene on Ag(111). *Frontiers of Physics*, 13:1–8, 2018.

[6] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10):3112–3115, 2015.

[7] Matko Mužević. *Prediction and characterisation of low-dimensional structures of antimony, indium and aluminium*. PhD thesis, University of Zagreb. Faculty of Science. Department of Physics, 2019.

[8] Tingting Wang, Huide Wang, Zongkui Kou, Weiyuan Liang, Xiaoling Luo, Francis Verpoort, Yu-Jia Zeng, and Han Zhang. Xenes as an emerging 2D monoelemental family: Fundamental electrochemistry and energy applications. *Advanced Functional Materials*, 30(36):2002885, 2020.

[9] Pablo Ares, Fernando Aguilar-Galindo, David Rodríguez-San-Miguel, Diego A Aldave, Sergio Díaz-Tendero, Manuel Alcamí, Fernando Martín, Julio Gómez-Herrero, and Félix Zamora. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. *Advanced Materials*, 28(30):6332–6336, 2016.

[10] Jianping Ji, Xiufeng Song, Jizi Liu, Zhong Yan, Chengxue Huo, Shengli Zhang, Meng Su, Lei Liao, Wenhui Wang, Zhenhua Ni, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. *Nature communications*, 7(1):13352, 2016.

[11] Jose A. Carrasco, Pau Congost-Escoin, Mhamed Assebban, and Gonzalo Abellán. Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, pages –, 2023.

[12] Xin Wang, Jun Song, and Junle Qu. Antimonene: From experimental preparation to practical application. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(6):1574–1584, 2019.

[13] Xu Wu, Yan Shao, Hang Liu, Zili Feng, Ye-Liang Wang, Jia-Tao Sun, Chen Liu, Jia-Ou Wang, Zhong-Liu Liu, Shi-Yu Zhu, et al. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe2. *Advanced Materials*, 29(11):1605407, 2017.

[14] Frederic Frezard, Cynthia Demicheli, and Raul Ribeiro. Pentavalent antimonials: New perspectives for old drugs. *Molecules*, 14, 07 2009.

[15] Wei Tao, Xiaoyuan Ji, Xiaoding Xu, Mohammad Ariful Islam, Zhongjun Li, Si Chen, Phei Er Saw, Han Zhang, Zameer Bharwani, Zilei Guo, et al. Antimonene quantum dots: synthesis and application as near-infrared photothermal agents for effective cancer therapy. *Angewandte Chemie*, 129(39):12058–12062, 2017.

[16] Yangyang Wang, Pu Huang, Meng Ye, Ruge Quhe, Yuanyuan Pan, Han Zhang, Hongxia Zhong, Junjie Shi, and Jing Lu. Many-body effect, carrier mobility, and device performance of hexagonal arsenene and antimonene. *Chemistry of Materials*, 29(5):2191–2201, 2017.

[17] M Fortin-Deschênes, O Waller, TO Mentes, A Locatelli, S Mukherjee, F Genuzio, PL Levesque, A Hébert, R Martel, and O Moutanabbir. Synthesis of antimonene on germanium. *Nano letters*, 17(8):4970–4975, 2017.

[18] Tao Lei, Chen Liu, Jia-Li Zhao, Jin-Mei Li, Ya-Ping Li, Jia-Ou Wang, Rui Wu, Hai-Jie Qian, Hui-Qiong Wang, and Kurash Ibrahim. Electronic structure of antimonene grown on $Sb_2Te_3$ (111) and $Bi_2Te_3$ substrates. *Journal of Applied Physics*, 119(1):015302, 2016.

[19] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46):465901, 2017.

[20] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.

[21] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.

[22] Marques M. A. L. Gross E. K. U. Kurth, S. Density-functional theory. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 395–402, 2005.

[23] Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.

[24] Eui-Hyeok Yang, Dibakar Datta, Junjun Ding, and Grzegorz Hader. *Synthesis, modelling and characterization of 2D materials and their heterostructures*. Elsevier, 2020.

[25] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4):1045, 1992.

[26] `https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory`, zadnje pristupljeno 31. siječnja 2023.

[27] Ivo Batistić. Teorija funkcionala gustoće (DFT) kroz primjere uz programski paket QUANTUM ESPRESSO. Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.

[28] Dejan Gemeri. Utjecaj morfologije supstrata na strukturu 2D materijala. Master's thesis, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Trg Ljudevita Gaja 6, 31000 Osijek, 2020.

[29] `http://www.pseudo-dojo.org/`, zadnje pristupljeno 31. siječnja 2023.

[30] C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algo- rithms. *IMA J. Appl. Math.*, 6:76–90, 1970.

[31] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L. Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano De Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21(39), 2009.

[32] Anton Kokalj. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3):176–179, 1999.

[33] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976.

[34] Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.

[35] Vincenzo Barone, Maurizio Casarin, Daniel Forrer, Michele Pavone, Mauro Sambi, and Andrea Vittadini. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of computational chemistry*, 30:934–9, 04 2009.

[36] Yan Shao, Zhong-Liu Liu, Cai Cheng, Xu Wu, Hang Liu, Chen Liu, Jia-Ou Wang, Shi-Yu Zhu, Yu-Qi Wang, Dong-Xia Shi, et al. Epitaxial growth of flat antimonene monolayer: A new honeycomb analogue of graphene. *Nano letters*, 18(3):2133–2139, 2018.

[37] Baojie Feng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, Xiaoyue He, Peng Cheng, Lan Chen, and Kehui Wu. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag (111). *Nano letters*, 12(7):3507–3511, 2012.

[38] Tianchao Niu, Wenhan Zhou, Dechun Zhou, Xuemin Hu, Shengli Zhang, Kan Zhang, Miao Zhou, Harald Fuchs, and Haibo Zeng. Modulating epitaxial atomic structure of antimonene through interface design. *Advanced Materials*, 31, 2019.

[39] Cheng-Cheng Liu, Wanxiang Feng, and Yugui Yao. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 107:076802, Aug 2011.

[40] Nan Gao, Hongsheng Liu, Si Zhou, Yizhen Bai, and Jijun Zhao. Interaction between post-graphene group-IV honeycomb monolayers and metal substrates: Implication for synthesis and structure control. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(9):5123–5129, 2017.

[41] O. Üzengi Aktürk, V. Ongun Özçelik, and S. Ciraci. Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes. *Phys. Rev. B*, 91:235446, Jun 2015.

[42] Xianping Chen, Qun Yang, Ruishen Meng, Junke Jiang, Qiuhua Liang, Chunjian Tan, and Xiang Sun. The electronic and optical properties of novel germanene and antimonene heterostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(23):5434–5441, 2016.

# 8 Životopis

Rođena sam 28. lipnja 1995. godine u Zagrebu. Završila sam osnovnu školu u Tenji, a nakon toga I. Gimnaziju u Osijeku. Potom sam upisala integrirani sveučilišni studij fizike na PMF-u u Zagrebu te se prebacila na Odjel za fiziku u Osijeku i ovdje završila preddiplomski studij fizike s temom "1D Isingov model i matrica transfera" pod mentorstvom doc.dr.sc. Denisa Stanića. Iste godine upisujem diplomski studij fizike i informatike. Trenutno predajem fiziku u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima.