Strukturna sistematika metalnih mononitrida na visokim tlakovima

Kunac, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:160:668253

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Department of Physics in Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



Ivan Kunac

Strukturna sistematika metalnih mononitrida na visokim tlakovima

Diplomski rad

Osijek, 2015.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



Ivan Kunac

Strukturna sistematika metalnih mononitrida na visokim tlakovima

Diplomski rad

Predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku radi stjecanja akademskog naziva MAGISTRA EDUKACIJE FIZIKE I INFORMATIKE

Osijek, 2015.

Ovaj diplomski rad je izrađen u Osijeku pod vodstvom doc.dr.sc. Igor Lukačević u sklopu Sveučilišnog diplomskog studija fizike i informatike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Istraživanje je obavljeno unutar projekta „Multifuncionalni materijali – svojstva i primjene“ financiranog od Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za fiziku

Diplomski rad

Strukturna sistematika metalnih mononitrida na visokim tlakovima

Ivan Kunac

Sažetak

Metalni mononitridi su privukli značajnu pozornost kao novi materijali koji će služiti kao optički uređaji za pohranu podataka i integrirani krugovi visoke brzine. Upravo zbog njihovih jedinstvenih svojstava, poput relativno niske temperature termolize, odličnih električnih i optičkih svojstava, to je moguće. Predviđa se postojanje mnogih polimorfa metalnih mononitrida pri visokim tlakovima, ali ta teorijska predviđanja nisu pouzdana. Naše preciznije simulacije predviđaju strukturnu sistematiku za CuN i AgN pri visokim tlakovima s nizom kritičnih pojava koje se pojavljuju pri visokim tlakovima. Red faznog prijelaza određen je promjenama u volumenu, a stabilnost faza je određena pomoću minimalne entalpije promatranih faza. Tlakovi faznih prijelaza određeni su metodom zajedničke tangente.

(41 stranica, 25 slike, 3 tablice, 22 literaturnih navoda)

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku

Ključne riječi: Ab initio računi / Elektronska struktura vrpci / Metalni mononitridi / Strukturna sistematika

Mentor: doc.dr.sc. Igor Lukačević

Ocjenjivači:

Rad prihvaćen:

Basic documentation card

University Josip Juraj Strossmayer Osijek

Department of Physics

Bachelor of Physics Thesis

High pressure structural systematics of metallic mononitrides

Ivan Kunac

Abstract

Metallic mononitrides have attracted considerable attention as new materials for optical storage devices and high speed integrated circuits, based on their unique properties, such as rather low thermal decomposition temperature, excellent electrical properties, and optical qualities. Many high-pressure polymorphs of metallic mononitrides are predicted to exist. However, previous theoretical predictions are not reliable. Our precise simulations predict a structural systematics for CuN and AgN with a sequence of critical phenomena occurring at high pressures. The orders of phase transitions are predicted on the basis of volume change and phase stability criterion is based on enthalpy minima of observed phases. Phase transition pressures are obtained using the common tangent method.

(41 pages, 25 figures, 3 tables, 22 references)

Thesis deposited in Department of Physics library

Keywords: Ab initio calculations / Electronic bands structure / Metallic mononitrides / Structural systematic

Supervisor: doc.dr.sc. Igor Lukačević

Reviewers:

Thesis accepted:

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru, doc.dr.sc Igoru Lukačeviću na brojnim savjetima, komentarima i diskusijama tijekom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem Odjelu za fiziku zbog ustupljivanja računalnih resursa koji su bili potrebni pri izvođenju računa. Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci.

Sadržaj

Uvod 2

Teorija funkcionala gustoće 4

2.1 Hohenberg-Kohn teoremi 4

2.2 Khon-Shamove jednadžbe 5

2.3 Aproksimacije energije izmjene i korelacije 5

Opis kristala 7

3.1 Rubni uvjeti i Blochov teorem 7

3.2 Ravni valovi 8

3.3 Pseudopotencijali 9

Struktura kristala 11

4.1 Visokotlačne strukture mononitrida prijelaznih metala 11

4.1.1 NaCl struktura 11

4.1.2 Cink blend struktura 12

4.1.3 CsCl struktura 13

4.1.4 Strukturna svojstva na atmosferskom tlaku 13

4.2 Elektronska svojstva mononitrida prijelaznih metala 15

4.3 Strukturna sistematika na visokim tlakovima 26

4.3.1 Fazni prijelazi AgN 26

4.3.2 Fazni prijelazi CuN 28

Zaključak 31

Računalni detalji 33

Pseudopotencijali 33

Ispitivanje konvergencije 34

Literatura 36

Poglavlje 1

Uvod

Ukoliko bismo krenili na put prema unutrašnjosti nekog planeta, prva stvar koju bismo primjetili je da se fizikalni uvijeti mjenjaju što dublje idemo. Tako možemo primjetiti da se mjenjaju svojstva svih materijala pod utjecajem tlaka. Razvojem tehnologije i znanosti uvijeti visokih tlakova postali su mogući i u sustavima stvorenim od strane čovjeka, tj. u kontroliranim (laboratorijskim) uvjetima gdje se može mjeriti utjecaj visokog tlaka na svojstva materijala. Prvi takvi sustavi su bili neprikladni za ispitivanje svojstva materijala zbog kratkotrajnosti održavanja visokog tlaka. Kako su se naprave za stvaranje visokog tlaka razvijale tako se i razumjevanje kako visoki tlak djeluje na materijale poboljšalo. Saznalo se da prilikom uvijeta visokog tlaka kristali materijala mjenjaju svoju strukturu (događa se fazni prijelaz) te se eksperimantalo pokazalo da se pri srednjim tlakovima (nekoliko desetaka gigapaskala) materijali nalaze u fazama niže simetrije, što je bilo neočekivano [1].

Metalni nitridi predstavljaju širok spektar materijala koji imaju mnoge tehnološke primjene. Zbog svoje iznimne čvrstoće i dugotrajnosi, metalni nitridi su se koristili u ekstremnim uvjetima i tlakovima. Primjeri korištenja su mlaznice raketnih pogona i djelovi bušilica kao i za očvršćivanje slitina čelika. Osim navedenih fizikalnih svojstva, metalni nitridi imaju zanimljiva optička, elektronička i magnetska svojstva te su svoju primjenu našli u raznim granama tehnike. Ukolio promotrimo do sada proučavane nitride prijelaznih materijala, možemo primjetiti da imaju fizikalna svojstva jako slična keramičkim materijalima. Također možemo vidjeti da većina njih spada u grupu vodiča za razliku od keramičkih materijala koji su po pravilu izolatori [2].

Postoje mnogi radovi na temu prijelaznih metalnih nitrida. Tako naprimjer možemo vidjeti da je elektronska struktura hipotetskog srebrnog nitrida već istražena od strane Engin et al. [3]. Strukturna, elastična i mehanička svojstva 4d prijelaznih metalnih nitrida su također istražena koristeći račune iz prvih principa od strane Zhao et al. [4]. Elastična svojstva i elektronska struktura 4d i 5d prijelaznih metalnih nitrida su teorijski istražena od strane Chen i Jiang [5]. Bakar nitrid je posebno privukao veliku pozornost zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su odlična električna

svostva i optička razlučivost [6,7]. Kasniji radovi su predviđali postojanje velikog broja polimorfa pri visokim tlakovima [8]. U radu R. Rajeswarapalanichamy et al. su proučavana strukturna, elektronska i elastična svojstva prijelaznih metalnih nitrida (TMNx: TM= Cu, Ag, Au i x=1, 2) u cink blende (zb), rocksalte (nacl), CsCl i wurzite (wur) fazi. Međutim u svom radu naišli su na problem ne različivosti entalpija faza polimorfa mononitrida prijelaznih metala TMN (TM= Cu, Ag, Au). Zbog toga njihova teorijska predviđanja nisu pouzdana u potpunosti.

Unutar ovog rada proučavani su fazni prijelazi srebnog nitrita (AgN) i bakar nitrita (CuN) pri visokim tlakovima, te njihova elektronska struktura. Svi računi su zasnovani na teoriji funkcionala gustoće (DFT) što nam je omogućilo pouzdano otkrivanje strukturne sistematike i razumjevanje faznih prijelaza koji su izazvani visokim tlakovima. Vrsta faznog prijelaza je određena na temelju promjene volumena, a kriterij odabira stabilnih faza je temeljen na minimalnoj entalpiji promatranih faza. Prilikom izvođenja računa korišten je programski paket ABINIT [9] u koji je ugrađena teorija funkcionala gustoće.

Poglavlje 2

Teorija funkcionala gustoće

Razvoj kvantne mehanike omogućio nam je predviđanje ponašanja elektrona u raznim situacijama koje su određene svojstvima materijala. Kako se kvantna mehanika razvijala s vremenom počeli su se promatrati sve složeniji sustavi sa mnogo elektrona i pokušavale su se dobiti svojstvene funkcije i svojstvene vrijednosti tih sustava rješavajući Schrödingerovu jednadžbu tog sustava. Međutim to se pokazalo kao veoma zahtjevan i nemoguć posao bez upotrebe aproksimacija.

2.1 Hohenberg-Kohn teoremi

Nakon formulacije kvantne mehanike i valnih jednadžbi uslijedio je pokušaj prikazivanja valne funkcije pomoću funkcionala elektronske gustoće osnovnog stanja sustava. Teorijsku osnovu teorije funkcionala gustoće (DFT – „Density Functional Theory“) iznijeli su P. Hohenberg i W. Khon. Teorija se zasniva na dva rada [10, 11] i dva temeljna teorema (ili aksioma):

- Funkcija osnovnog stanja je jedinstvena funkcija gustoće čestica.
- Varijacijski minimum energije je ekvivalentan pravoj energiji osnovnog stanja sustava.

Ukoliko pobliže pogledamo prvi teorem, on nam ustvari umogućuje da iz gustoće čestica promatranog sustava izračunamo valne funkcije sustava, a pomoću valnih funkcije sve ostale fizikalne veličine koje su vezane za sustav. Hamiltonijan sustava u tom slučaju ima nekoliko doprinosa

$$H = T + V + U$$

gdje je

T ≡ kinetička energija svih čestica,

V ≡ energija međudjelovanja čestica,

U ≡ energija međudjelovanja svih čestica s vanjskim poljem.

Kao što znamo često promatramo sustave s mnogo elektrona te se stoga u većini slučajeva Hamiltonijan takvog sustava komplicira zbog njihovog međudjelovanja.

2.2 Khon-Shamove jednadžbe

Pokušavajući rješiti isti problem, Hartree[12] je predložio opis međudjelovanja elektrona pomoću prosječne distribucije gustoće elektrona. Polazeći od te predpostavke, u svom radu iz 1965., W. Kohn i L. J. Sham su pokušali egzaktno opisati sustav elektrona uključujući međujelovanje elektrona, te usporediti dobivene rezultate s opisanim sustavom elektrona kada je njihovo međudjelovanje zanemareno. Pokazalo se se da se ta dva sustava razlikuju za jedan član koji su nazvali *energija izmjene i korelacije*. Kako je već poznato, u minimumu je njihov funkcional energije jednak energiji osnovnog stanja sustava elektrona. Pošto nam član energije izmjene i korelacije nije egzaktno poznat, nakon dobivenih rezultata predložili su jedan naputak za uporabu DFT-a na sustavima sa više elektrona. Taj naputak je pokušavao preslikati problem interagirajućih elektrona na fiktivni, ekvivalentni problem ne interagirajućih elektrona. Takav novi i jednostavniji sustav imao je istu gustoću čestica kao i sustav pravih čestica koje međudjeluju.

2.3 Aproksimacije energije izmjene i korelacije

Najjednostavnija aprosimacija koja je također korištena u radu Kohna i Shama je aproksimacija lokalne gustoće (*local density approximation* - LDA). Unutar te aproksimacije energija izmjene i korelacije (energija međudjelovanja čestica) svakog infinitezimalnog dijela prostora kojega promatramo $d\vec{r}$ jednak je energiji koju bi imao čitav prostor kada bi bio ispunjen homogenim elektronskim plinom gustoće jednake onoj koja se nalazi u $d\vec{r}$. Ta aproksimacija djeluje vrlo dobro u granicama sporo promjenjive elektronske gustoće što nije slučaj za sustave (molekule i

kristali) koje mi promatramo. S obzirom da je LDA aproksimacija preuzeta iz pravog fizikalnog sustava – homogeni elektronski plin, ona zadovoljava neke kriterije koje bismo u drugim aproksimacijama morali dodatno definirati. Ona nam daje dovoljno točne i precizne rezultate za potrebe ovog rada.

Druga jednostavnija aproksimacija koja se može koristiti je aproksimacija poopćenih gradijenata (*generalized gradient approximation – GGA).* Osim gustoće koja je preuzeta iz LDA aproksimacije, ova aproksimacija uzima u obzir i gradijent gustoće. Upravo zbog dodatnog člana ta aproksimacija predstavlja bolju i točinu aproksimaciju energije izmjene i korelacije naspram LDA aproksimacije. U ovom radu je korištena kako bi se usporedili rezultati sa rezultatima dobivenim pomoću LDA aproksimacije. Pokazalo se da GGA aproksimacija nije značajno poboljšala rezultate u slučaju proučavanih materijala.

Poglavlje 3

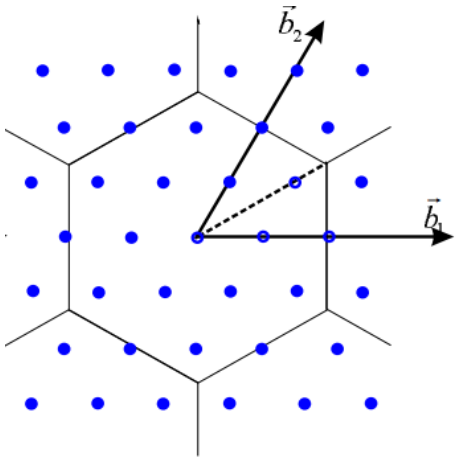
Opis kristala

Kako je već napomenuto, ovaj rad je baziran na računima iz prvih principa (*ab initio*). To znači da takvi računi ne moraju imati nikakve podesive parametre, odnosno za postavke računa možemo zadati jedino vrste atoma. Uz te uvjete također moramo uzeti u obzir i rubne uvijete i izbor baze za razvoj valne funkcije elekrona što može predstavljati svojevrsni problem. Taj problem možemo riješiti uvođenjem periodičnosti pomoću periodičnog potencijala kristalnih struktura koje promatramo.

3.1 Rubni uvjeti i Blochov teorem

Zbog postojanja periodičnosti u promatranom sustavu, valne funkcije elektrona su jedinstveno određene unutar jedne primitivne ćelije promatranog sustava, tj. unutar te ćelije imaju netrivijalnu prostornu ovisnost. To je jedan od oblika Blochovog teorema [13]. Ukoliko bismo promatrali bilo koju drugu ćeliju koja je pomaknuta za translacijski vektor kristalne rešetke, tada bi valne funkcije bila jednaka početnoj do na fazni faktor valne jednadžbe. U računima, mi problem svodimo na prvu Brillouinovu zonu s beskonačno $\vec{k}$ vektora što za posljedicu ima beskonačan broj $\vec{k}$-točaka. Poznato je da samo konačan broj zauzetih stanja može nalaziti u svakoj $\vec{k}$-točki. Blochov teorem nam omogućuje da problem računanja beskonačnog broja valnih funkcija elektrona svedemo na problem računanja konačnog broja valnih funkcija u beskonačno mnogo $\vec{k}$-točaka. Međutim i takav račun bi bio nemoguće izvesti. Zbog svojstva neprekidnosti valnih funkcija elektrona, u mogućnosti smo zamijeniti valnu funkciju u određenom volumenu $\vec{k}$-prostora valnom funkcijom u jednoj $\vec{k}$-točki. To nam dozvoljava da problem beskonačnog broja $\vec{k}$-točaka svedemo na problem konačno mnogo $\vec{k}$-točaka kako bismo izračunali elektronski potencijal.

Zbog toga što smo uveli konačan broj $\vec{k}$-točaka u naš račun dolazi do numeričke pogreške. Ta pogreška će uvijek postojati, ali je možemo smanjiti povečavajući broj promatranih $\vec{k}$-točaka. Ukoliko uzmemo dovoljan broj $\vec{k}$-točaka uvijek možemo dobiti konvergirani potencijal i ukupnu energiju, ali moramo imati na umu da što veći broj $\vec{k}$-točaka uzmemo u obzir to će duže račun trajati. Upravo zbog toga u samom početku našeg računa izvršili smo konvergencijsku analizu s obzirom na broj $\vec{k}$-točaka kako bismo dobili optimalan odnos broja $\vec{k}$-točaka i utrošenog vremena (Dodatak 1).



Slika 3.1: Prikaz rubnih uvijeta i mreže *k*-točaka na primjeru heksagonske čelije

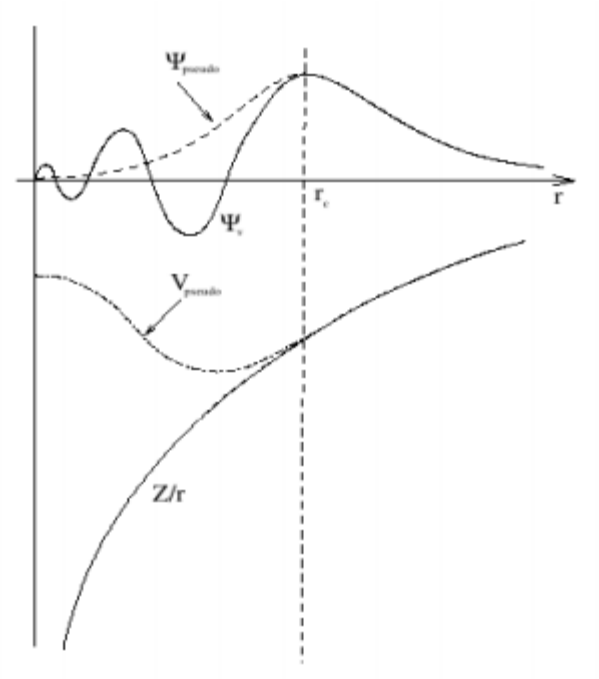
3.2 Ravni valovi

Primjena Blochovog teorema omogućuje nam prikladnu uporabu baze ravnih valova kako bismo opisali valne funkcije elektrona. Oni imaju nekoliko prednosti nad ostalim bazama, ali i nekoliko nedostataka. Osnovna prednost ravnih valova je da se čitav prostor tretira jednako, te da postoji jedinstveni kriterij konvergencije. Nedostatak izbora ravnih valova je taj što prazan prostor zahtjeva jednak tretman kao i područje koje nas zanima, stoga se vrijeme računa produžuje. Ukoliko promatramo valne funkcije elektrona koje se nalaze u blizini jezgre atoma, možemo vidjeti da imaju jako oscilatorno ponašanje. To ima za posljedicu da je potreban veliki broj ravnih valova kako bi se te valne funkcije prikladno razvile. Zbog toga se u praktičnim računima često uvode pseudopotencijali i ograničava se broj ravnih valova. Kao i kod izbora broja $\vec{k}$-točaka, i ovdje povećavamo broj ravnih valova dok ne postignemo konvergenciju ukupne energije prije samog

početka istraživanja. Na taj način uvodimo još jednu numeričku pogrešku u naš račun. Slično kao i kod izbora broja $\vec{k}$-točaka to radimo zbog tražanje optimalnog odnosa utrošenog vremena računa i željene točnosti rješenja (Dodatak 1).

3.3 Pseudopotencijali

Kako je već navedeno, valne funkcije elektrona oko jezgre jako osciliraju i stoga nam treba veliki broj ravnih valova kako bismo razvili te valne funkcije. Ukoliko pogledamo doprinose ukupnoj energiji sustava, možemo vidjeti da se energija unutrašnjih elektrona (core-electrons) ne mijenja puno u odnosu na izolirani atom koji čini kemijsku vezu. Za razliku od unutrašnjih elektrona, valentni elektroni najviše mjenjaju ukupnu energiju sustava. U jako velikom broju slučajeva, valentni elektroni određuju kemijska i fizikalna svojstva materijala dok su unutarnji elektroni inertni i ne doprinose stvaranju kemijskih veza. Upravo zbog tih svojstava moguće je napraviti aproksimaciju smrznute jezgre. Unutar te aproksimacije unutarnji elektroni se zajedno sa jezgrom atoma aproksimiraju efektivnim pseudopotencijalom koji je slabiji u području unutrašnjih elektrona, a valne funkcije valentnih elektrona zamjenjujemo pseudovalnim funkcijama koje su glatke u području unutarnjih elektrona. Time nam je potreban manji broj ravnih valova u našoj bazi kako bismo opisali i razvili valne funkcije elektrona.



Slika 3.2- Prikazana je zamjena pravog Coulombovog potencijala jezgre i valnih funkcija (prikazano punom linijom) pseudopotencijalom i pseudovalnim funkcijama (isprekidana linija) [14].

Poglavlje 4

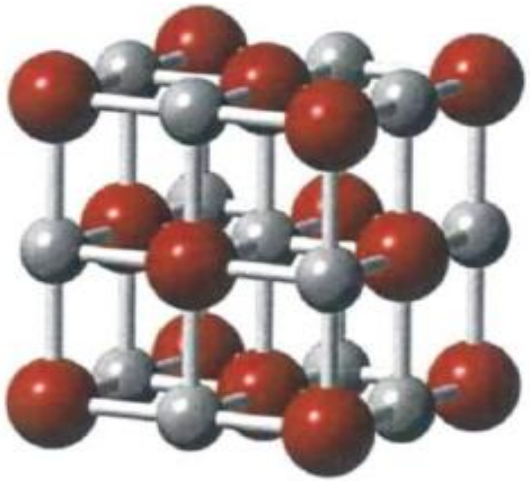
Struktura kristala

4.1 Visokotlačne strukture mononitrida prijelaznih metala

Za nitride prijelaznih materijala (AgN i CuN) nema eksperimentalnih potvrda o stabilnosti na atmosferskom tlaku. Teorijski proračuni predviđaju stabilnost cink blend faze za CuN, odnosno nacl faze za AgN [3-5,8]. Na višim tlakovima se predviđa stabilnost cscl faze kod AgN [8]. Slijedi kratak opis navedenih struktura.

4.1.1 NaCl struktura

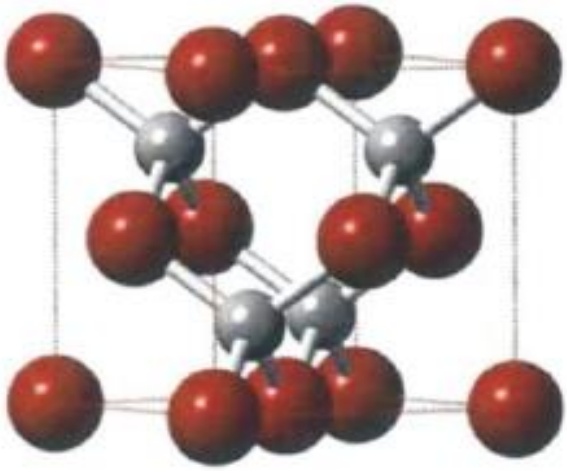
NaCl struktura se jos naziva i „rocksalt“ struktura, ima prostornu grupu $Fm\bar{3}m$ (unutar Hermann-Mauguin notacije [15]) ili „225“ (unutar Međunarodne tablice za kristalografiju [16]). To je kubična struktura (fcc – „face cubic centered“) i materijali koji imaju jediničnu ćelijus tom strukturom većinom imaju metalni karakter. Pri relaksaciji ćelije jedini stupanj slobode je konstanta rešetke *a*, stoga je reksaciju ćelije jednostavno provesti. Svaki atom unutar NaCl strukture ima 6 najbližih susjednih atoma.



Slika 4.1- Prikaz kubične rešetke NaCl strukture

4.1.2 Cink blend struktura

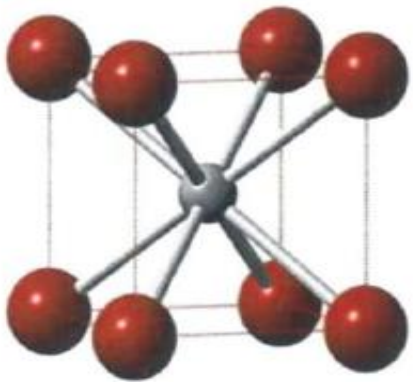
Faza cink blend (zb) ima prostornu grupu $F\bar{4}3m$ (unutar Hermann-Mauguin notacije [15]) ili „216“ (unutar Međunarodne tablice za kristalografiju [16]). To je kubična struktura (fcc – „face cubic centered“) i materijali koji imaju jediničnu ćeliju s tom strukturom imaju osobine poluvodiča. Slično kao i kod NaCl strukture, jedini stupanj slobode koji treba relaksirati je konstanta rešetke *a*.



Slika 4.2- Prikaz kubične rešetke zb strukture

4.1.3 CsCl struktura

CsCl struktura ima prostornu grupu Pm3m (unutar Hermann-Mauguin notacije [15]) ili „221“ (unutar Međunarodne tablice za kristalografiju [16]). Ova struktura se može opisati pomoću dvije jednostavne kubične rešetke (sc – „simple cubic“), jedna sastavljena od aniona, jedna od kationa, koje se isprepliću. Svaki atom unutar CsCl strukture ima 8 najbližih susjednih atoma.



Slika 4.3 - Prikaz kubične rešetke CsCl strukture

4.1.4 Strukturna svojstva na atmosferskom tlaku

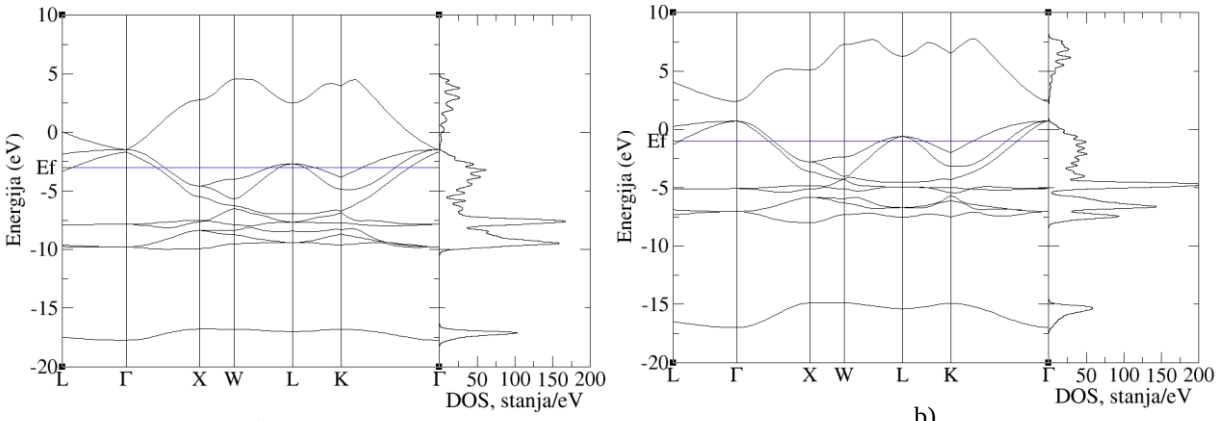
U zb fazi (AgN) ravnotežna veličina ćelije na atmosferskom tlaku iznosi 4.87 Å, što se odlično slaže s ostalim teorijskim rezultatima, s relativnom pogreškom između 1% i 1.6%. Kod ostalih faza i materijala pojavljuje se slična relativna pogreška između dobivenih ravnotežnih veličina ćelije i ostalih teorijskih rezultata (Tablica 1). Takvo dobro slaganje s ostalim teorijskim rezultatima opravdava izbor pseudopotencijala koji su korišteni u računima, a dosupnih na web stranicama Abinita [9].

	AgN								
	zb			NaCl			CsCl		
	a_0 (Å)	V_0(Å)	B	a_0(Å)	V_0(Å)	B	a_0(Å)	V_0(Å)	B
Naši računi	4.87	28.96	129.77	4.54	23.51	186.59	2.82	22.55	191.55
Ref [8] teor.	4.94	30.30	112.00	4.62	24.73	218.76	2.90	24.44	204.80
Ref [20]	4.95	30.32	109.64	4.62	24.60	147.60	2.87	23.72	146.16
Ref [21]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ref [5]	4.92	29.52	116.00	4.59	24.44	157.00	-	-	-
Ref [3]	-	-	-	4.45	23.69	237.00	2.76	22.81	231.00
	CuN								
	zb			NaCl			CsCl		
	a_0(Å)	V_0(Å)	B	a_0(Å)	V_0(Å)	B	a_0(Å)	V_0(Å)	B
Naši računi	4.40	21.31	195.79	4.13	17.96	221.87	2.58	17.23	254.16
Ref [8] teor.	4.44	21.96	168.19	4.22	18.85	171.66	2.60	17.70	166.31
Ref [20]	4.34	21.46	244.00	4.08	18.22	240.00	-	-	-

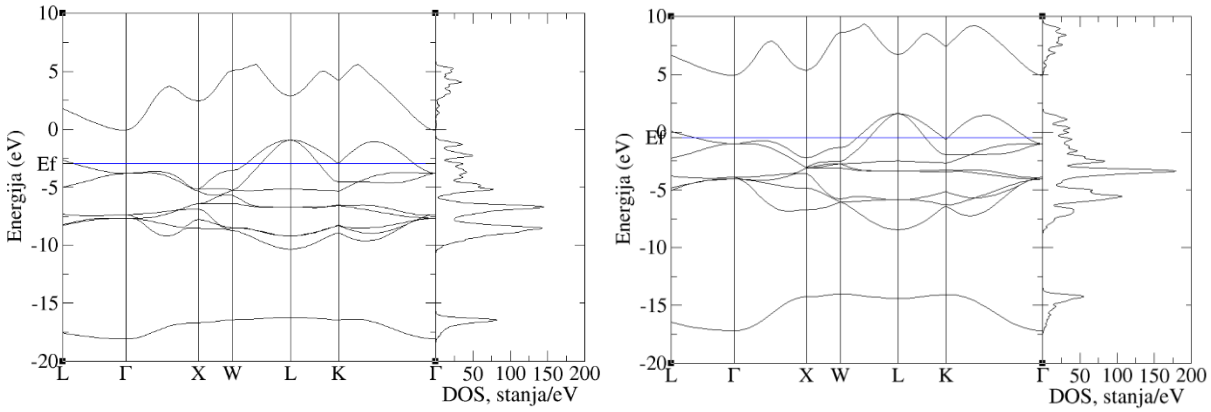
Tablica 1. – izračunati parametri rešetke a_0 (Å), ravnotežni volumen V_0 (Å^3), modul elastičnosti B i usporedba sa referentnim radovima za AgN i CuN za tri različite strukture.

4.2 Elektronska svojstva mononitrida prijelaznih metala

Koristeći DFT teoriju odredili smo elektronska svojsva mononitrida prijelaznih metala. Tim računima smo nastojali opravdanost izbor korištenih aproksimacija i konvergencijskih parametara naših računa. Kako bismo pobliže mogli opisati elektronska svojstva materijala u promatranim fazama, energije elektronskih vrpci su prikazane duž pravaca između visoko simetričnih k-točaka. Također su računati orbitalni doprinosi elektronske gustoće za svaki atom što je prikazano u parcijalnim gustoćama elektronskih stanja (DOS) grafovima za Ag (s,p,d orbitale), Cu (s,p,d orbitale) i N (s i p orbitale).

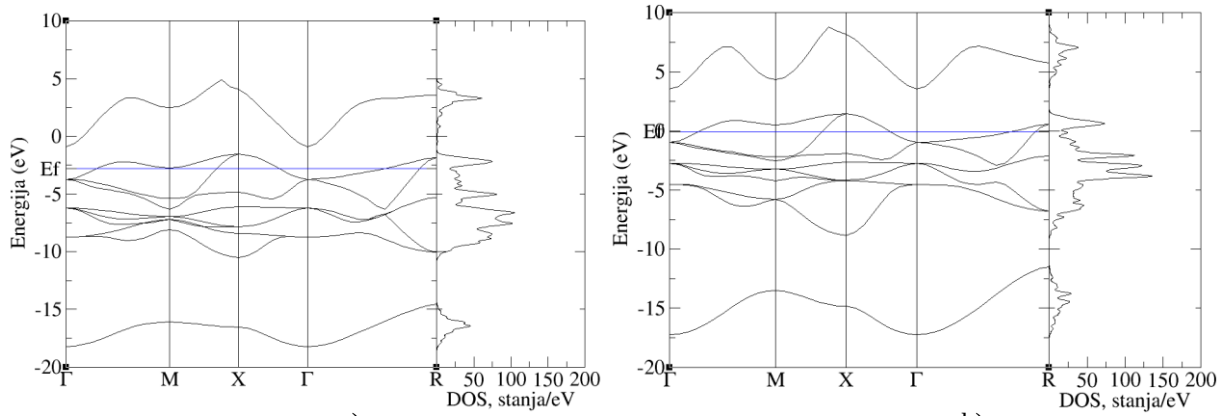


Slika 4.4 - Prikaz elektronske strukture vrupci za AgN (a) i CuN (b) u zb fazi duž pravaca između visoko simetričnih k-točaka i gustoće elektronskih stanja u ovisnosti o energiji. Koordinate točaka prikazane pomoću baznih vektora recipročne rešetke su: L(0.2,0,0), Γ(0,0,0), X(0,0.5,0.5), W(0.25,0.5,0.75), L(0.5,0.5,0.5), K(0.375,0.375,0.75), Γ(0,0,0). Ef predstavlja fermijevu energiju



a) b)

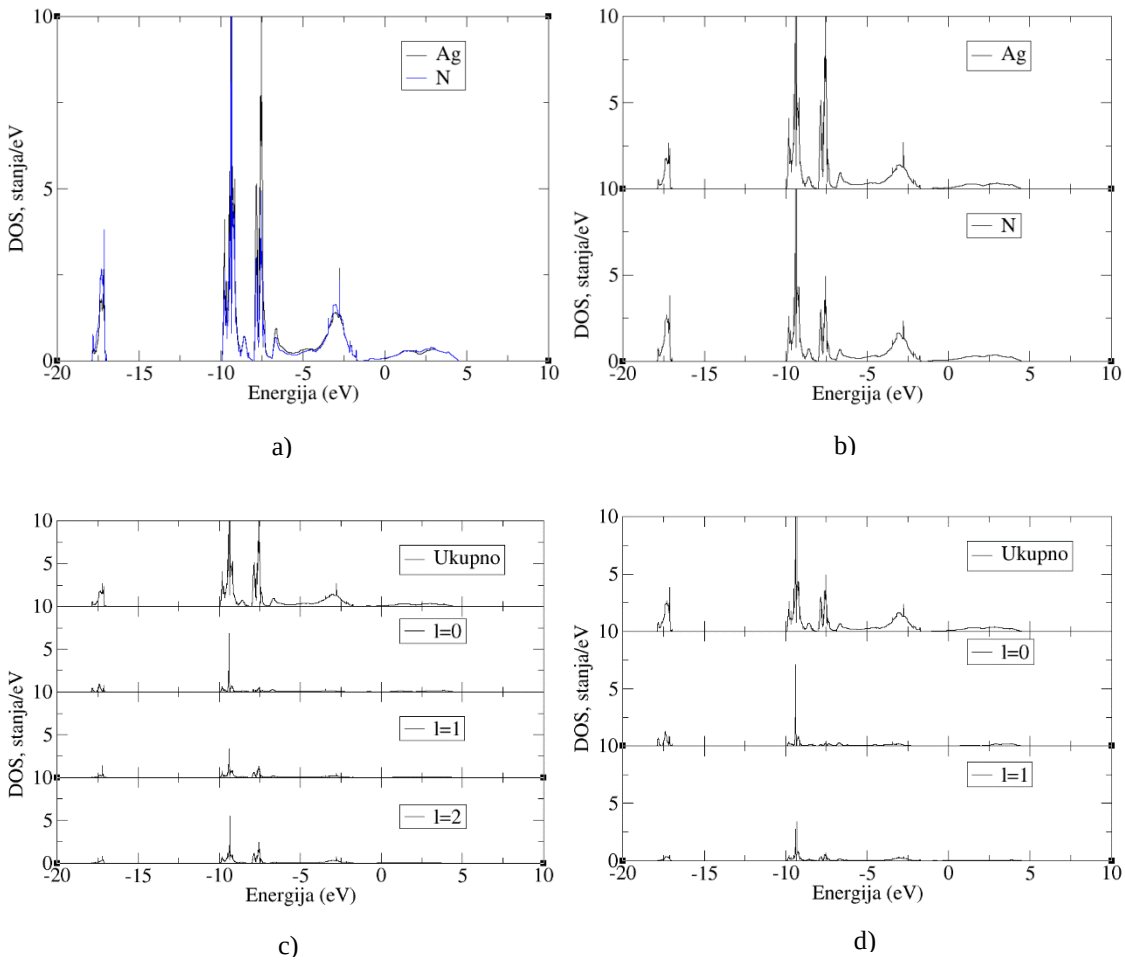
Slika 4.5 - Prikaz elektronske strukture vrpci za AgN (a) i CuN (b) u nacl fazi duž pravaca između visoko simetričnih k-točaka i gustoće elektronskih stanja u ovisnosti o energiji. Koordinate točaka prikazane pomoću baznih vektora recipročne rešetke su: L(0.2,0,0), Γ(0,0,0), X(0,0.5,0.5), W(0.25,0.5,0.75), L(0.5,0.5,0.5), K(0.375,0.375,0.75), Γ(0,0,0). Ef predstavlja fermijevu energiju.



a) b)

Slika 4.6 - Prikaz elektronske strukture vrupci za AgN (a) i CuN (b) u cscl fazi duž pravaca između visoko simetričnih k-točaka i gustoće elektrona u ovisnosti o energiji. Koordinate točaka prikazane pomoću baznih vektora recipročne rešetke su: Γ(0,0,0), M(0.5,0.5,0), X(0,0.5,0.5), Γ(0,0,0), R(0.5,0.5,0.5). Ef predstavlja fermijevu energiju.

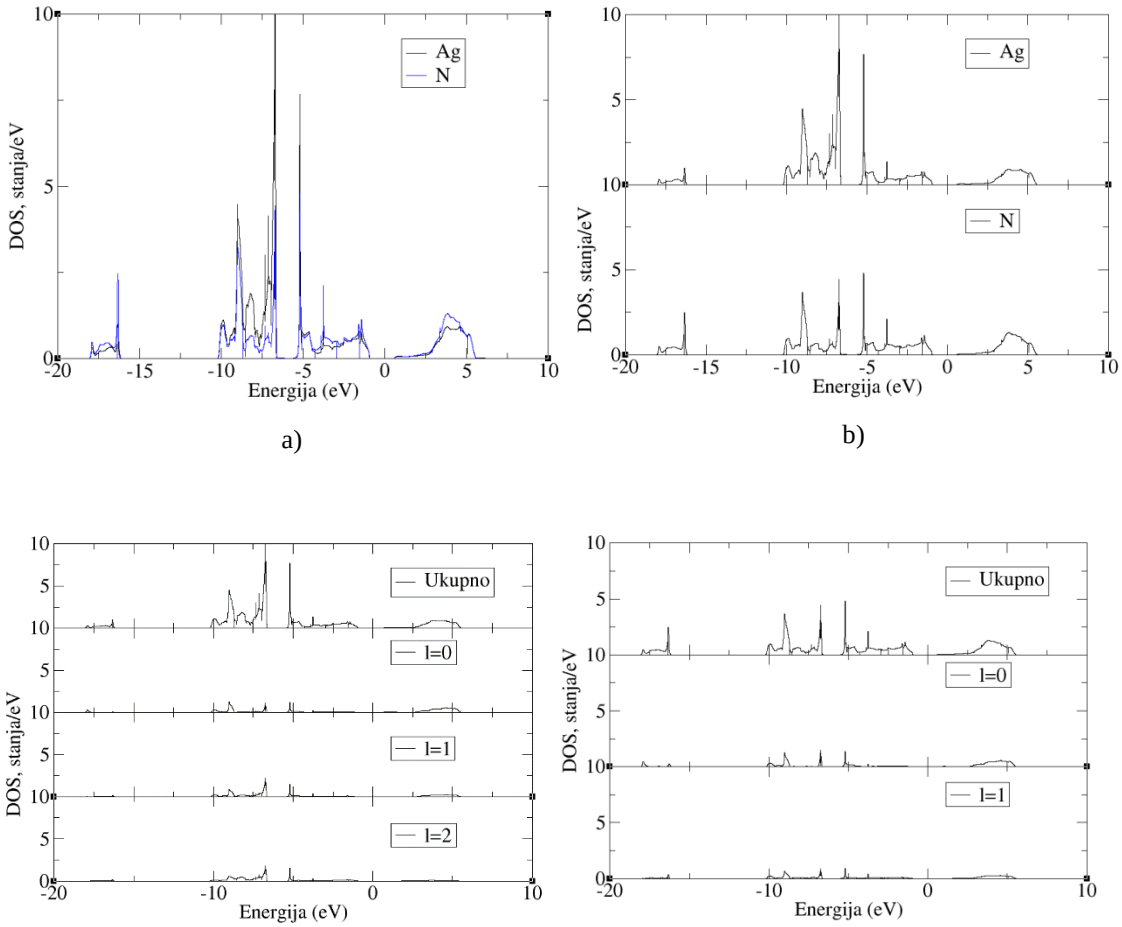
Kao što možemo vidjeti, AgN se ponaša kao metal u svim fazama (slika 4.4a, slika 4.5a i slika 4.6a). Metalni karakter dolazi zbog toga što ne postoji procjep između valentne i vodljive vrpce. Isto se može zaključiti na temelju Fermijeve energije koja presjeca elektronske vrpce. Kod CuN vidimo metalni karakter isto kao i kod AgN (slika 4.4b, slika 4.5b i slika 4.6b).



Slika 4.7 – a) i b) predstavlja DOS u ovisnosti o atomu za AgN u zb fazi. Slika c) prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Ag (s, p, d orbitale). Slika d) pDOS za N (s i p orbitala).

Kod AgN u zb fazi je vidljivo da pri energijama od -8 eV do -7.5 eV ukupnoj gustoći elektronskih stanja više doprinosi srebro nego dušik, dok pri svim ostalim energijima su elektronska stanja atoma srebra i dušika otprilike jednako zastupljeni (slika 4.7a i 4.7b), tj. da su stanja hibridizirana. Također je vidljivo da *s*, *p* i *d* ljuske srebra jednako doprinose ukupnog gustoći elektronskih stanja atoma kod srebra u spoju AgN u zb fazi (slika 4.7c). Slično možemo vidjeti da vrijedi i za dušik gdje *s* i *p* orbitala otprilike jednako doprinose ukupnoj gustoći elektronskih stanja atoma u spoju AgN u zb fazi (slika 4.7d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci AgN u zb s DOS za AgN u zb fazi možemo uočiti da elektronskim vrpcama pri energijama od -18 eV do -17 eV pripadaju većinom elektroni *s* ljuske dušika i *s* i *p* i *d* ljuske srebra. Pri ostalim

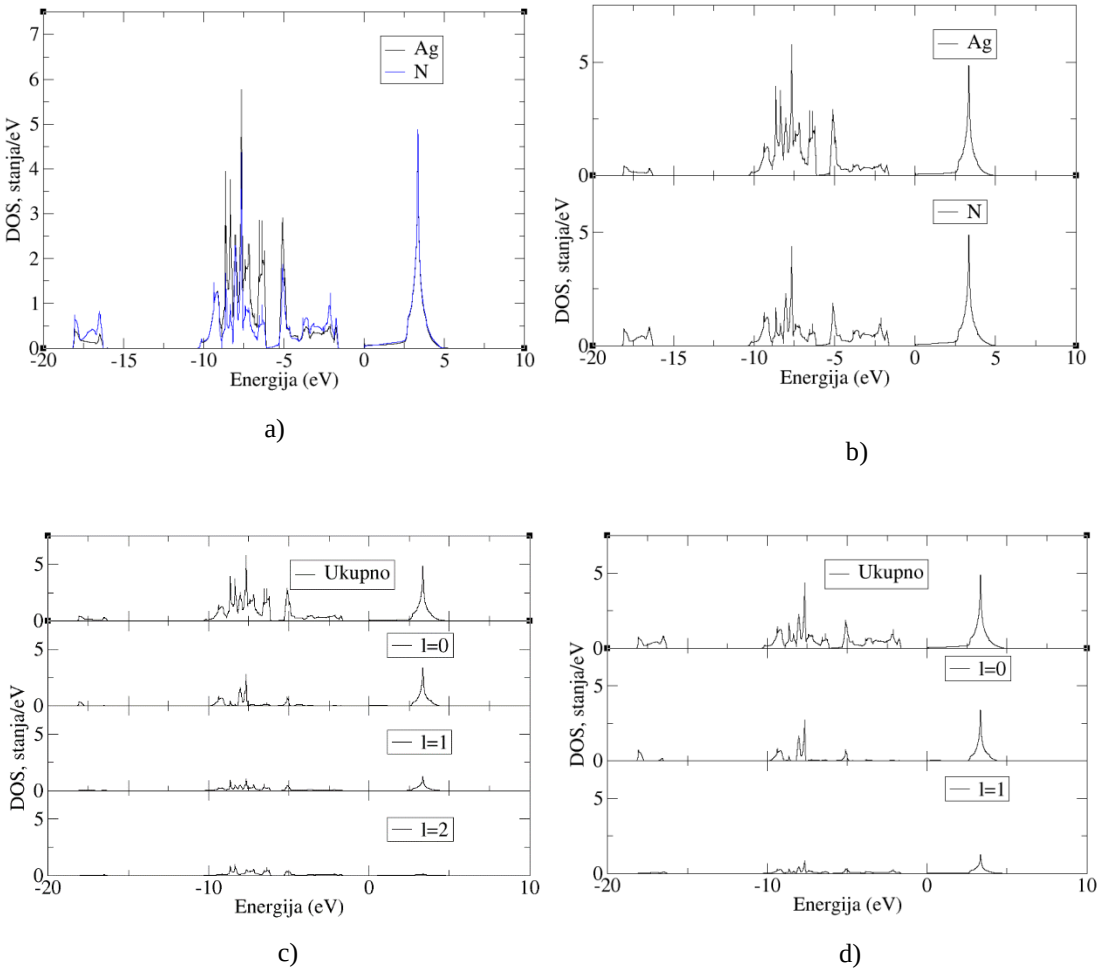
energijama možemo vidjeti da su elektroni svih ljuski srebra i dušika otprilike podjednako zastupljeni.



Slika 4.8 – a) i b) predstavlja DOS u ovisnosti o atomu za AgN u nacl fazi. Slika c) prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Ag (s, p, d orbitale). Slika d) predstavlja pDOS za N (s i p orbitala).

Kod AgN u nacl fazi, pri energijama od -9 eV do -7.5 eV vidimo da prevladavaju većinom elektronska stanja atoma srebra, dok pri ostalim energijama elektronska stanja atoma srebra i dušika su otprilike jednako zastupljeni u spoji AgN u nacl fazi (slika 4.8a i 4.8b). Također je vidljivo da *s*, *p* i *d* ljuske srebra jednako doprinose ukupnog gustoći elektronskih stanja atoma kod srebra u spoju AgN u nacl fazi (slika 4.8c). Slično možemo vidjeti da vrijedi i za dušik gdje *s* i *p* orbitala otprilike jednako doprinose ukupnoj gustoći elektronskih stanja atoma u spoju AgN u nacl fazi (slika 4.8d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci AgN u nacl s DOS za AgN u nacl fazi

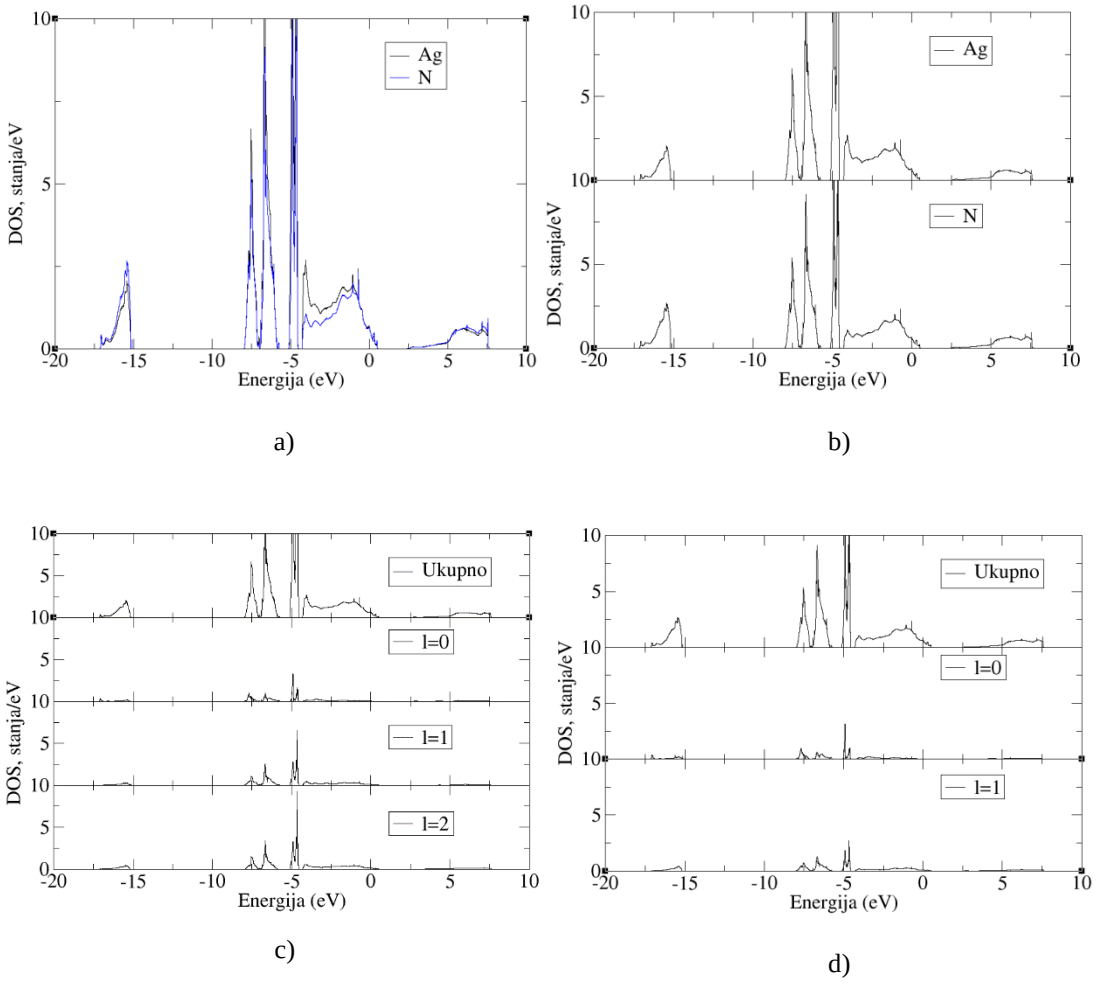
možemo uočiti da elektronskim vrpcama pri energijama od -9 eV do -7,5 eV pripadaju većinom elektroni srebra, i to točnije *p* ljuske. Pri ostalim energijama možemo vidjeti da su elektroni svih ljuski srebra i dušika otprilike podjednako zastupljeni.



Slika 4.9 – a) i b) predstavlja prikaz DOSa u ovisnosti o atomu za AgN u cscl fazi. Slika c) predstavlja prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Ag (s, p, d orbitale). Slika d) predstavlja pDOS za N (s i p orbitala).

Kod AgN u cscl fazi pri svim energijima su elektronska stanja atoma srebra i dušika otprilike jednako zastupljeni (slika 4.9a i 4.9b), tj. da su stanja hibridizirana. Također je vidljivo da *s* ljuska srebra najviše doprinosi gustoći elektronskih stanja atoma pri energijama od -8 eV do 7.5 eV i pri energijama od 2.5 eV do 4 eV kod srebra u spoju AgN u cscl fazi (slika 4.9c). Pri svim ostalim energijama sve ljuske otprilike jednako doprinose gustoći elektronskih stanja atoma. Slično možemo vidjeti da vrijedi i za dušik gdje *s* ljuska više doprinosi ukupnoj gustoći elektronskih stanja atoma nego *p* ljuska u spoju AgN u cscl fazi (slika 4.9d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci AgN u cscl s DOS za AgN u cscl fazi možemo uočiti da valentnu vrpcu AgN u cscl

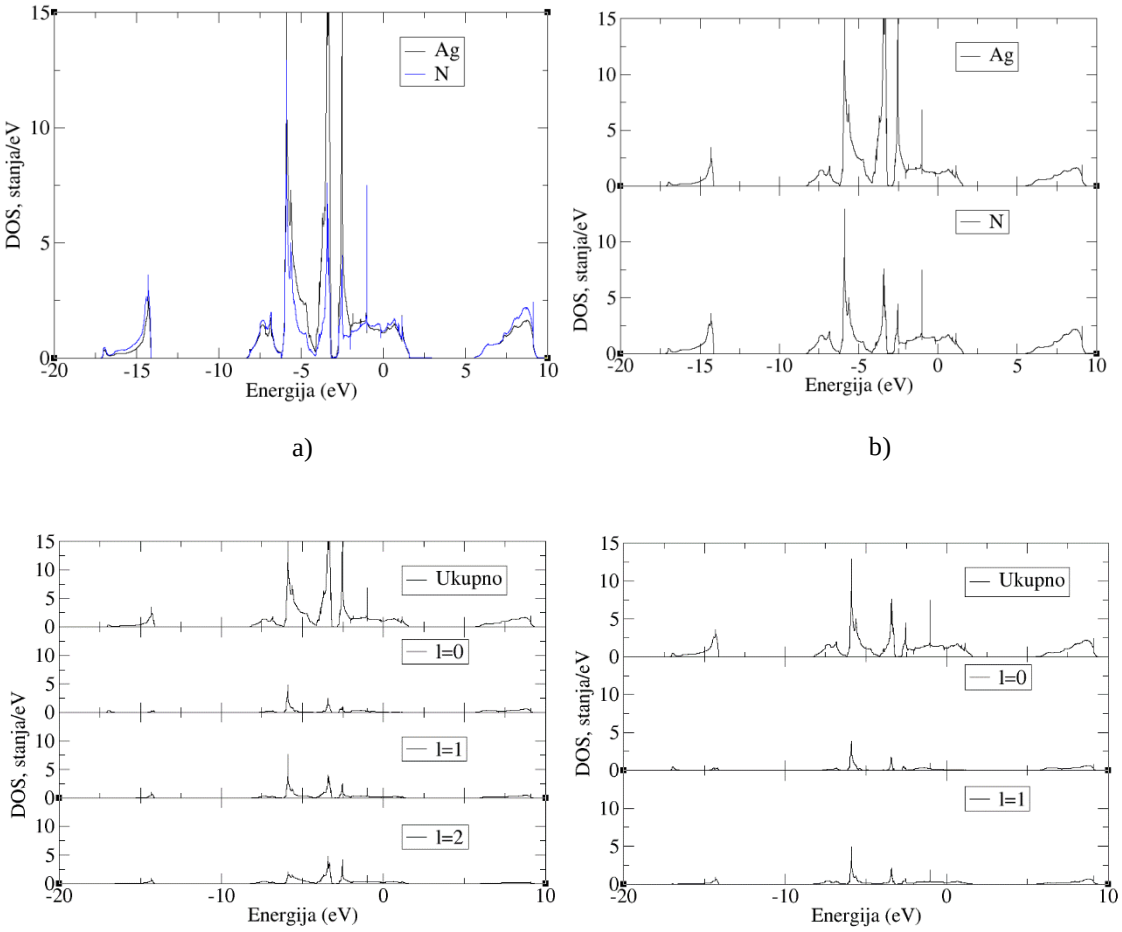
fazi čine većinom elektroni srebra i to većinom *s* orbitala srebra dok su ostale elektronske vrpce sačinjene od otprilike jednako elektronskih stanja srebra i dušika.



Slika 4.10 – a) i b) predstavlja prikaz DOSa u ovisnosti o atomu za CuN u zb fazi. Slika c) predstavlja prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Cu (s, p, d orbitale). Slika d) predstavlja pDOS za N (s i p orbitala).

Kod CuN u zb fazi pri svim energijima su elektronska stanja atoma bakra i dušika otprilike jednako zastupljeni (slika 4.10a i 4.10b), tj. da su stanja hibridizirana. Također je vidljivo da *s* i *p* ljuske bakra najviše doprinosi gustoći elektronskih stanja atoma pri energijama od -7,5 eV do 4,5 eV kod bakra u spoju CuN u zb fazi (slika 4.10c). Pri svim ostalim energijama sve ljuske otprilike jednako doprinose ukupoj gustoći elektronskih stanja atoma. Kod dušika u CuN spoju u zb fazi i *s* i *p* ljuska otptilike jednako doprinose gustoći elektronskih stanja pri svim energijama (slika 4.10d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci CuN u zb s DOS za CuN u zb fazi

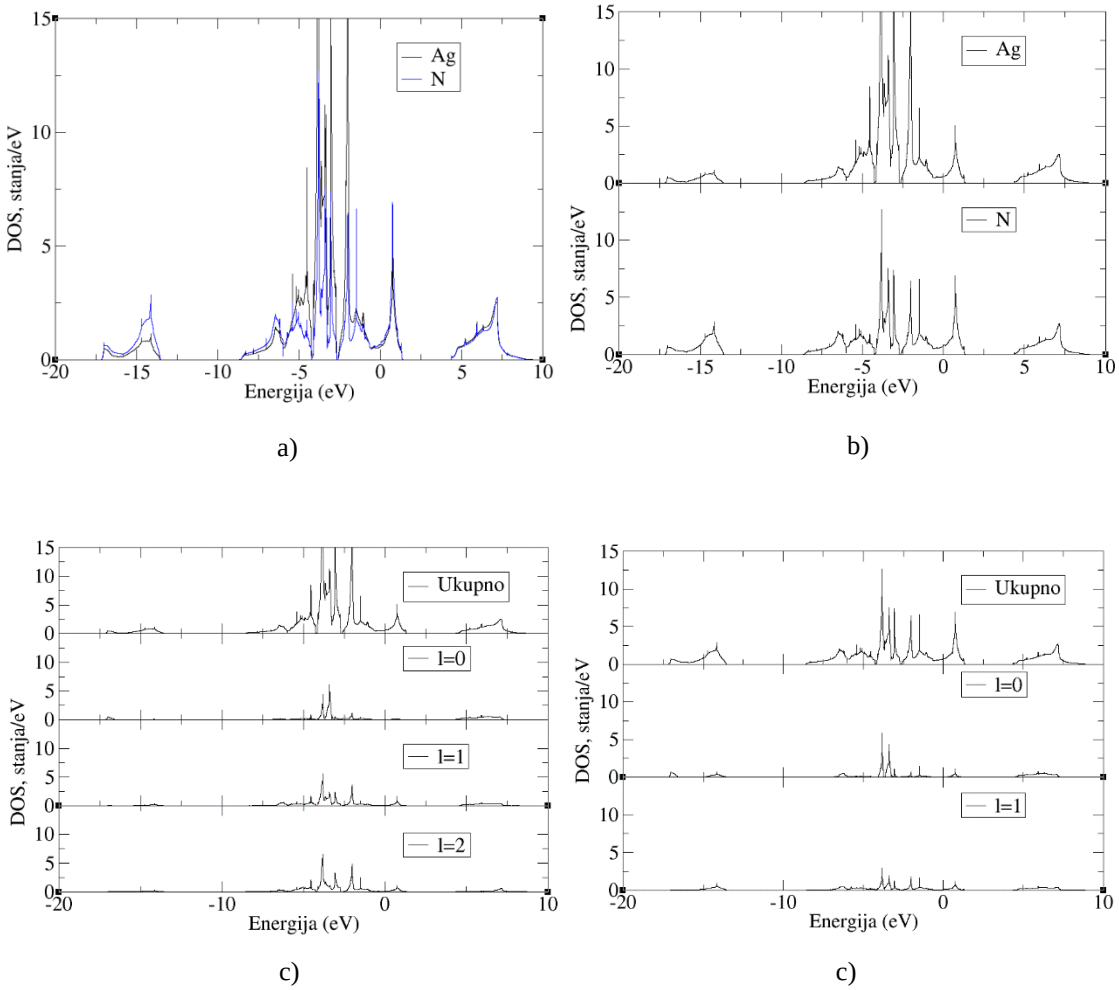
možemo uočiti je valentna vrpca sastavljena od otprilike jednakog doprinosa svih ljuski bakra i svih ljuski dušika.



Slika 4.11 – a) i b) predstavlja prikaz DOSa u ovisnosti o atomu za CuN u nacl fazi. Slika c) predstavlja prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Cu (s, p, d orbitale). Slika d) predstavlja pDOS za N (s i p orbitala).

Kod CuN u nacl fazi, pri energijama od -5 eV do -1 eV vidimo da prevladavaju većinom elektronska stanja bakra i to većinom *p* i *d* ljuske. Pri svim ostalim energijima su elektronska stanja atoma bakra i dušika otprilike jednako zastupljeni (slika 4.11a i 4.11b), tj. da su stanja hibridizirana. Također možemo vidjeti da pri energijama od -5 eV do -1 eV *p* i *d* ljuska bakra najviše doprinose gustoći elektronskih stanja atoma bakra u spoju AgN u nacl fazi, dok pri ostalim energijama sve ljuske otprilike jednako doprinose ukupnoj gustoći elektronskih stanja (slika 4.11c). Kod dušika u

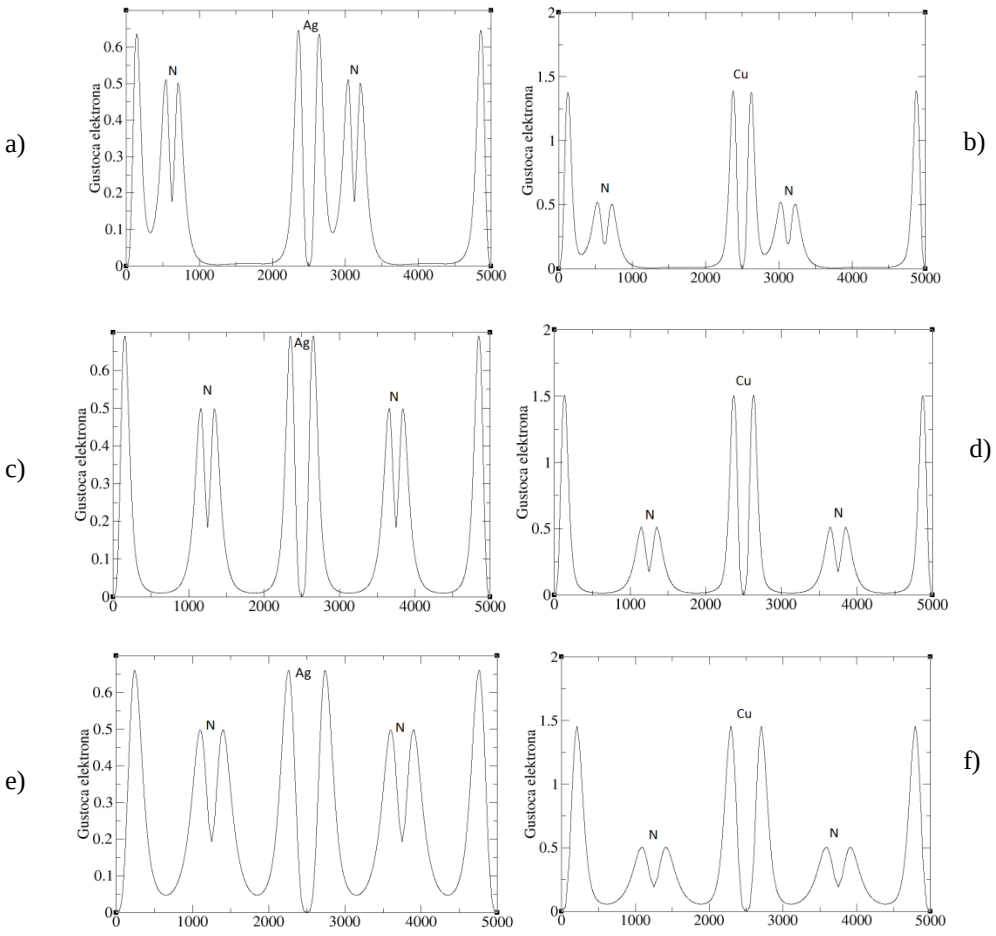
CuN spoju u nacl fazi i *s* i *p* ljuska otptilike jednako doprinose gustoći elektronskih stanja pri svim energijama (slika 4.11d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci CuN u nacl s DOS za CuN u nacl fazi možemo uočiti da je valentna vrpca sastavljena od otprilike jednakog doprinosa svih ljuski bakra i svih ljuski dušika.



Slika 4.12 – a) i b) predstavlja prikaz DOSa u ovisnosti o atomu za CuN u cscl fazi. Slika c) predstavlja prikaz djelomične gustoće elektrona (pDOS) za Cu (s, p, d orbitale). Slika d) predstavlja pDOS za N (s i p orbitala).

Kod CuN u cscl fazi, pri energijama od -17 eV do -13,5 eV vidimo da prevladavaju većinom elektronska stanja dušika. Pri energijama od -5,5 eV do -1,5 eV možemo vidjeti da prevladavaju elektronska stanja bakra. Pri svim ostalim energijima su elektronska stanja atoma bakra i dušika otprilike jednako zastupljeni (slika 4.12a i 4.12b), tj. da su stanja hibridizirana. Također možemo

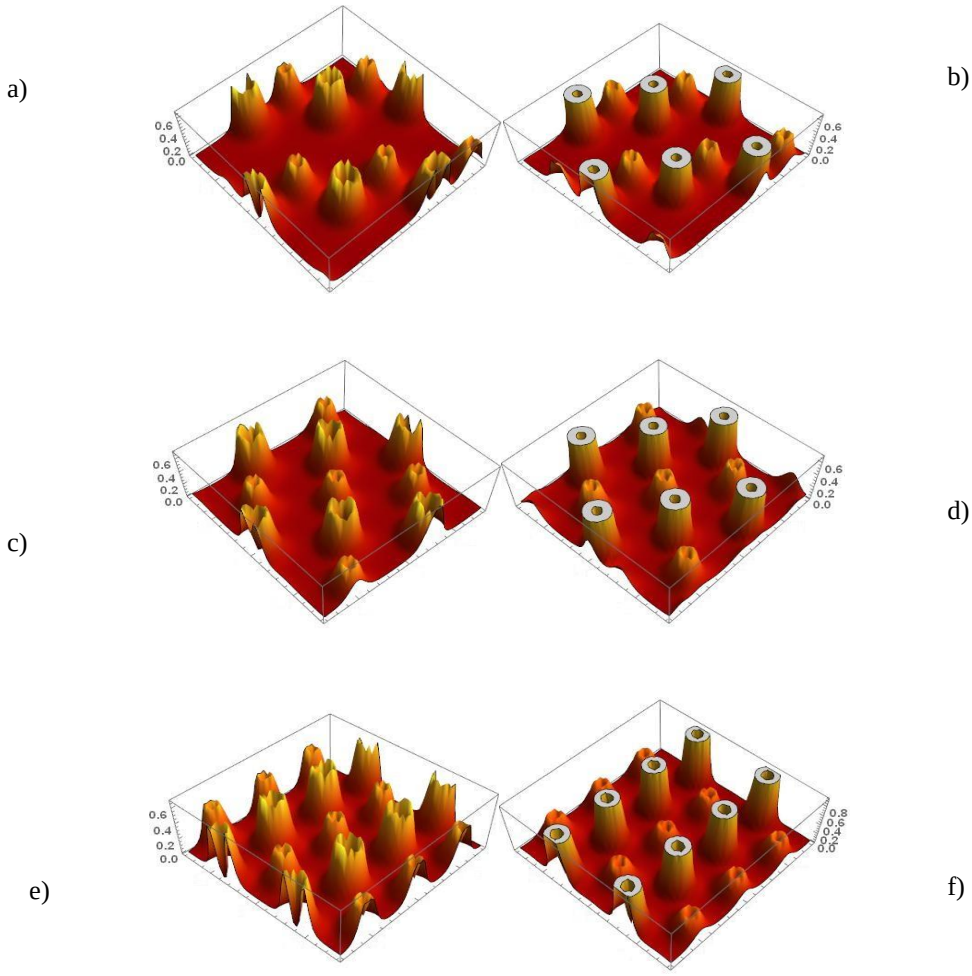
vidjeti sve ljuske bakra otprilike jednako doprinose ukupnog gustoći elektronskih stanja atoma bakra u spoju CuN u cscl fazi (slika 4.12c). Ista stvar vrijedi i za dušik u spoju CuN u cscl fazi (slika 4.12d). Kada promotrimo i usporedimo elektronske strukture vrpci CuN u cscl s DOS za CuN u cscl fazi možemo uočiti da elektronska vrpca najniže energije (-15 eV) je sastavljena od većinskog doprinosa elektronskih stanja dušika. Vrpce pri energijama od -5 eV do -2 eV većinom su sastavljene od elektronskih stanja bakra. Vrpce pri ostalim energijama sastavljene su od odprilike jednakog doprinosa elektronskih stanja bakra i dušika.



Slika 4.13: Gustoća valentnih elektrona od točke (0,0,0) do točke (2,2,2) za AgN (lijevi stupac) i za CuN (desni stupac) u zb (a, b), nacl (c, d) i cscl (e, f) fazi.

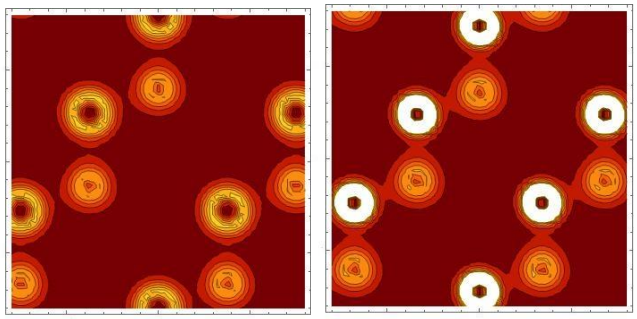
Kada promotrimo gustoću valentnih elektrona od točke (0,0,0) do točke (2,2,2) možemo primjetiti dvije različite gustoće elektrona. Područije s većom gustoćom elektrona predstavlja srebro (slika 4.13 a, c i e) odnosno bakar (slika 4.13 b, d i f), dok područija manje gustoće elektrona predstavljaju dušik.

Srebro i dušik u spoju AgN u svim fazama su spojeni ionskim vezama (slika 4.14) kao i bakar i dušik u spoju CuN u nacl i cscl fazi (slika 4.14d, 4.14f). Kod bakra i dušika u spoju CuN u zb fazi prevladava ionska veza, ali se također vide i naznake kovalentne veze između atoma (slika 4.14b). Ukoliko usporedimo gustoće elektrona kod AgN i CuN možemo vidjeti da su kod CuN valentni elektroni puno više lokalizirani na manjem volumenu oko jezgre nego kod AgN što nam pokazuje relativna gustoća elektrona koja kod bakra iznosi 1.5, a kod srebra 0.7 (slika 4.13).

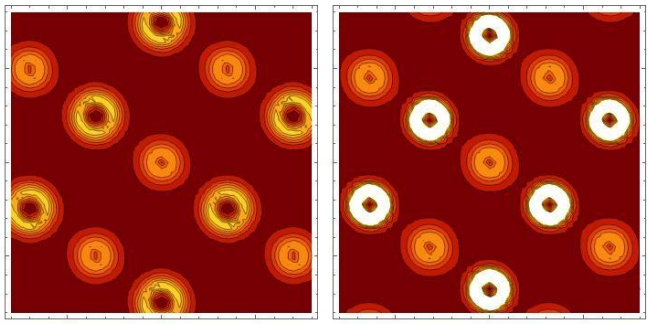


Slika 4.14: Gustoća elektrona u ravnini koja sadrži točke (0,0,0), (1,1,0) i (1,1,1) za AgN (lijevi stupac) i CuN (desni stupac) u zb (a, b), nacl (c, d) i cscl (e, f) fazi

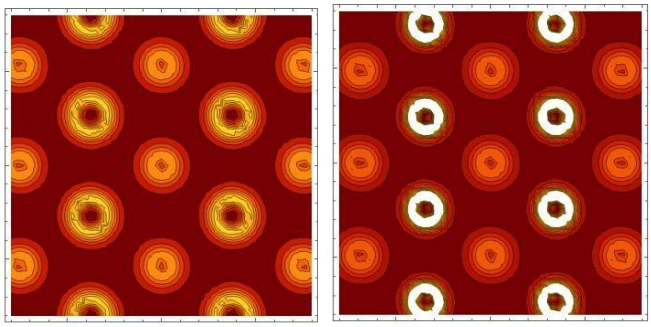
a) b)



c) d)



e) f)



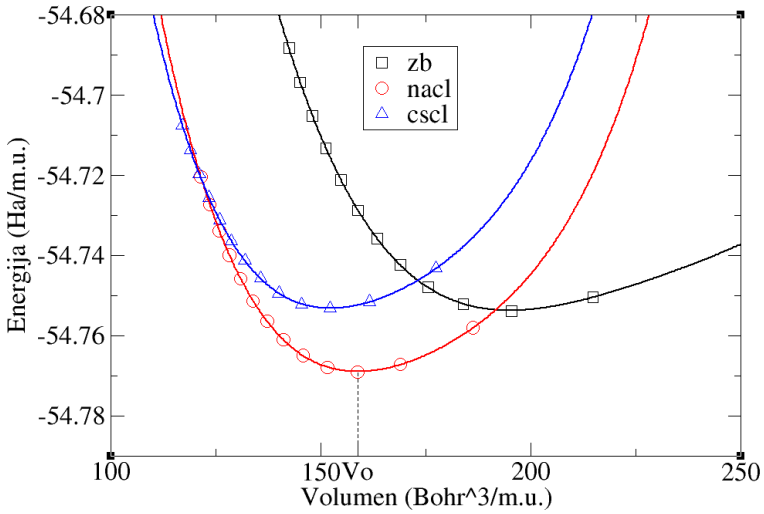
Slika 4.15: Projekcija gustoće elektrona na ravninu koja sadrži točke (0,0,0), (1,1,0) i (1,1,1) za AgN (lijevi stupac) i CuN (desni stupac) u zb (a, b), nacl (c, d) i cscl (e, f) fazi.

4.3 Strukturna sistematika na visokim tlakovima

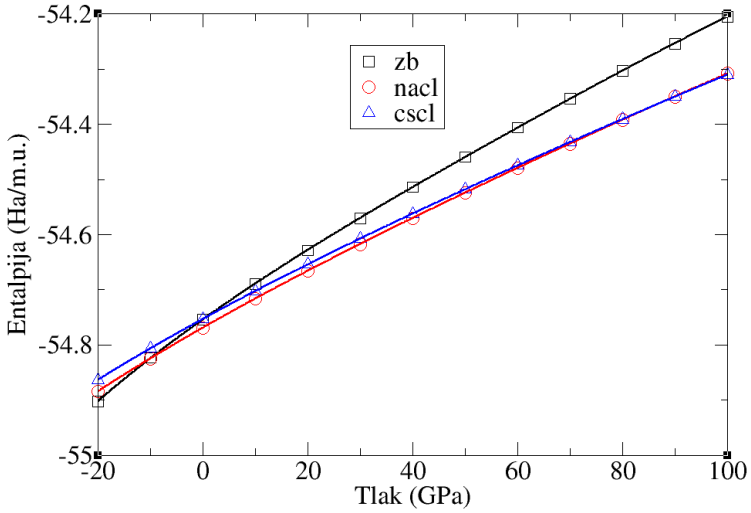
Visoke tlakove možemo pronaći u mnogim sustavima unutar prirode kao i u sustavima stvorenim od strane čovjeka. U prirodi takvi se uvijeti mogu naći u zvjezdama i unutrašnjosti planeta. Prilikom promjene tlaka dolazi do nagle promjene rasporeda atoma unutar kristalne rešetke (događaju se strukturni prijelazi). Prilikom tlačenja (ili širenja) kristala dolazi do promjene ukupne energije kristala koja je određena rasporedom atoma u kristalu. Kažemo da se fazni prijelaz dogodio ako je došlo do promjene energije sustava koja je praćena promjenom simetrije kristala. Fazni prijelazi su značajni jer promjena simetrije kristala vodi do nove strukture koja može posjedovati nova zanimljiva svojstva materijala, kao što su elastična, elektronska, optička i magnetska svojstva. Istraživanjem strukturne sistematike predviđamo stabilnost novih struktura u kristalima. Posebno su zanimljivi nereverzibilni procesi, kod kojih visokotlačne strukture zadržavaju svoju stabilnost i kad spustimo tlak prema atmosferskom. Takvi procesi se ipak moraju potvrditi eksperimatalno. Stabilna struktura kristala se jednostavno određuje pomoću DFT teorije, a zasniva se na računanju nekoliko fizikalnih veličina koje možemo dobiti iz valnih funkcija elektrona u osnovnom stanju. Stabilne strukture su određivane pomoću ukupne energije sustava.

4.3.1 Fazni prijelazi AgN

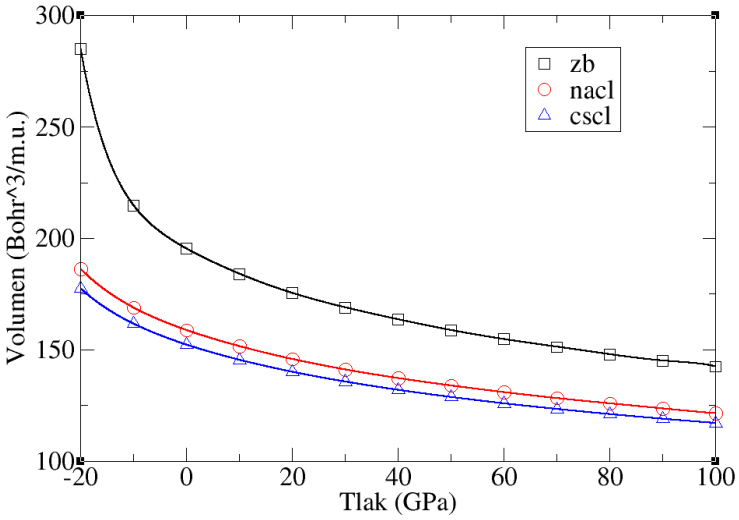
Kada promatramo AgN pri atomosferskom tlaku možemo vidjeti da se nalazi u samo jednoj stabilnoj fazi, NaCl fazi (Slika 4.16), dok pri atmosferskom tlaku druge promatrane faze nisu stabilne [22].



Slika 4.16: Prikaz grafa ukupne energije u ovisnosi o volumenu za AgN u različitim fazama.



Slika 4.17: Prikaz grafa entalpije u ovisnosti o tlaku za AgN u različitim fazama.

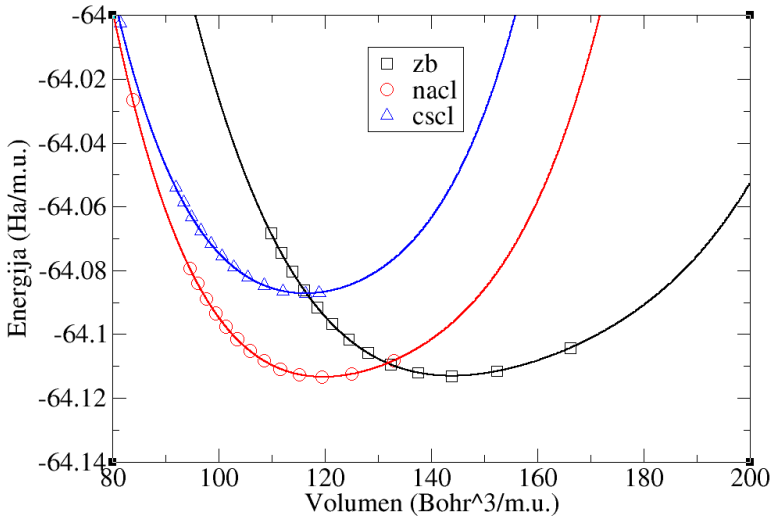


Slika 4.18: Prikaz grafa volumena u ovisnoti o tlaku za AgN u različitim fazama.

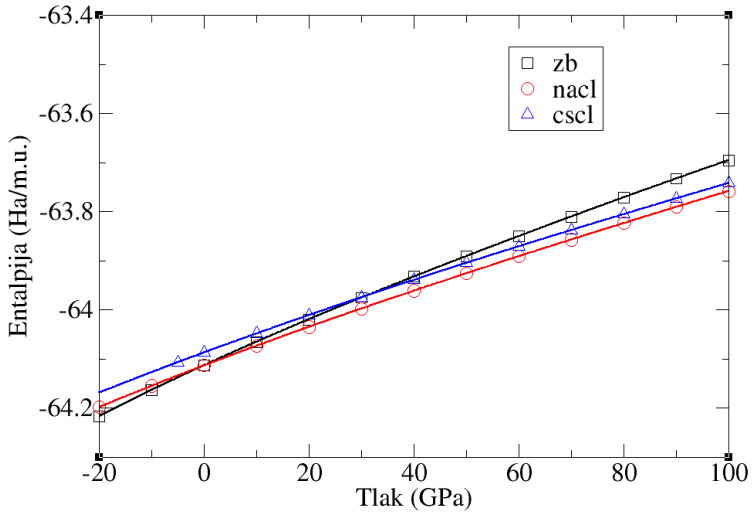
Naši računi predviđaju da je zb faza stabilna pri negativnim tlakovima, no ti računi nisu ulazili u opseg naših istaživanja. Kako tlak raste dolazi do faznog prijelaza prvog reda i NaCl faza postaje termodinamički stabilna (-10.69 GPa). Pri jako visokim tlakovima (60 GPa i više) moguć je fazni prijelaz između stabilne NaCl faze i CsCl faze. Nažalost naši računi nisi dovoljno precizni stoga su daljnja istraživanja potrebna (Slika 4.17 i 4.18). Kada dobivene rezultate usporedimo sa onima iz Reference [8] možemo vidjeti sličnost u predviđanju stabilnosti nacl faze pri atmosferskom tlaku. Kako tlak raste predviđa njihovi računi iz reference [8] predviđaju fazni prijelaz iz NaCl u CsCl fazu pri 34.2GPa. Naši računi pokazuju mogućnost postojanja tog faznog prijelaza, ali pri višim tlakovima (60 GPa i više). Dobivene razlike dolaze od korištenja različite aproksimacije XC interakcije (kod njih je korištena GGA-PBE aproksimacija) i različite vrijednosti E_{cut} energija (15 Ha) i različite mreže *k*-točaka (12x12x12).

4.3.2 Fazni prijelazi CuN

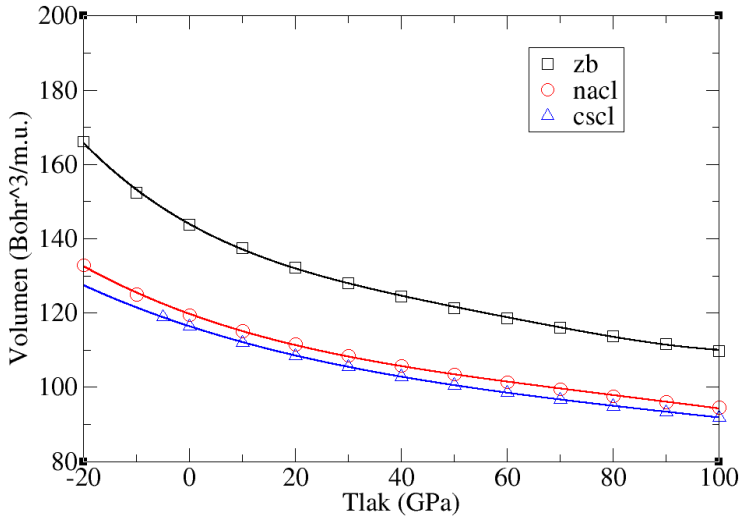
Kada promatramo CuN naši računi nisu dovoljno precizni kako bi se uspjelo razaznati koja faza je stabilna pri atmosferskom tlaku zbog pogrešaka unutar samog računa koje proizlaze iz upotrebljenih aproksimacija. Naši računi predviđaju da i NaCl i zb faza mogu biti stabilne pri atmosferskom tlaku (Slika 4.19), dok CsCl faza nije stabilna pri atmosferskom tlaku [22].



Slika 4.19: Prikaz grafa ukupne energije u ovisnosi o volumenu za CuN u različitim fazama.



Slika 4.20: Prikaz grafa entalpije u ovisnosti o tlaku za CuN u različitim fazama.



Slika 4.21: Prikaz grafa volumena u ovisnoti o tlaku za CuN u različitim fazama.

Slično kao i kod AgN, kod CuN pri negativnim tlakovima zb faza je stabilna. Kako tlak raste dolazi do faznog prijelaza prvog reda te nacl faza postaje termodinamički stabilna (-0.36 GPa). Kako tlak dalje raste nacl faza ostaje stabilna, tj. ne događaju se drugi fazni prijelazi između promatranih faza (slika 4.20 i 4.21). Ukoliko dobivene rezultate usporedimo s onima iz reference [8] možemo vidjeti da su predviđeni tlakovi faznih prijelaza različiti. Unutar njihovog rada predviđa se fazni prijelaz između zb i NaCl faze pri 6 GPa dok naši računi predviđaju da se taj fazni prijelaz događa pri -0.36 GPa. Razlika dolazi zbog korištenja različite aproksimacije XC interakcije, različite vrijednosti E_{cut} energije i različite mreže *k*-točaka kako je opisano prije. Važno je napomeniti da oba rada ne predviđaju postojanje faznih prijelaza pri visokim tlakovima.

Poglavlje 5

Zaključak

Promatrali smo strukturna i elektronska svostva srebro-nitrida (AgN) i bakar-nitrida (CuN). Dobiveni rezultati za ravnotežne parametre rešetki i module elastičnosti se slažu s ostalim dostupim istraživanjima uz male razlike koje su proizašle iz korištenja različitih aproksimacija prilikom provođenja računa. Pokazalo se da je AgN pri atmosferskom tlaku stabilan u NaCl fazi, dok naši računi nisu dovoljno precizni kako bismo sa sigurnošću mogli reći koja faza je stabilna kod CuN pri atmosferskom tlaku. Kako se tlak povećava pokazalo se da ne postoje fazni prijelazi kod CuN, dok pri visokom tlakovima (60 GPa i više) postoji mogućnost faznog prijelaza kod AgN iz NaCl u CsCl fazu, no naši računi i korištena metoda određivanja faznog prijelaza nije dovoljno precizna kako bismo to sa sigurnošću mogli potvrditi. Trebalo bi provesti račune istraživanja fononskih modova kako bismo to sa sigurnošću mogli potvrditi, ali takvi računi su bili prezahtjevi za trenutno dostupne računalne resurse. Elektronska struktura valentnih vrpci i gustoća elektronskih stanja potvrđuju metalni karakter promatranih spojeva i ti rezultati slažu se sa ostalim dostupnim istraživanjima.

DODACI

Dodatak A

Računalni detalji

U ovom dodatku prikazani su važniji računalni detalji *ab initio* metode računalnog proučavanja strukturne sistematike metalnih mononitrida pri visokim tlakovima. Računi su izvedeni u okviru formalizma DFT teorije. Energija izmjene i korelacije izračunata je aproksimacijom lokalne gustoće (LDA aproksimacija). Dobiveni rezultati su dobiveni korištenjem baze ravnih valova i pseudopotencijala, dok je integracija po Brillouinovoj zoni zamjenjena zbrojevima na mrežama *k*-točaka.

Pseudopotencijali

Korišteni pseudopotencijali su dostupni na serveru programskog paketa ABINIT [9]. Ti pseudopotencijali tesitirani su na mnogim poznatim slučajevima i pokazalo se da imaju dobru tranferabilnost. Pseudopotencijali koji su preuzeti od tamo korišteni su dalje bez daljnih preinaka.

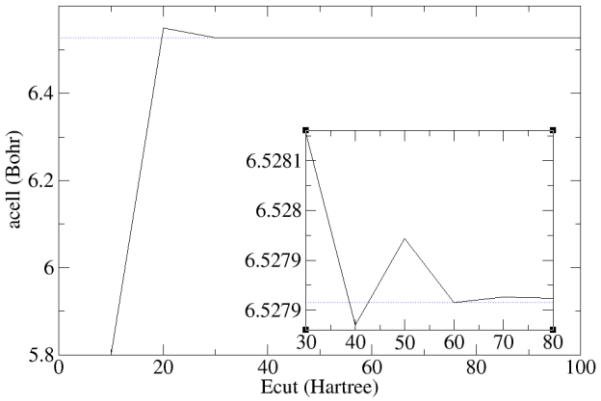
Kao valentna stanja su uzeti sljedeći elektronski nivoi: *4d* i *5s* za Ag, *3d* i *4s* za Cu, te *2s* i *2p* za N. Referentne konfiguracije materijala dane su u tablici F-1.

Element	Konfiguracija
Ag	$4d^{10}\ 5s^{1}$
Cu	$3d^{10}\ 4s^{1}$
N	$2s^{2}\ 2p^{3}$

Tablica F-1: Referentne konfiguracije materijala korištene u istraživanju strukturne sistematike metalnih mononitrida.

Ispitivanje konvergencije

Kada koristimo bazu ravnih valova, vrijednosti cut-off energije (E_{cut}) i mreže $\vec{k}-$točaka variraju od svojstva do svojsta ukoliko želimo dobiti dobro konvergirane rezultate. Upravo zbog toga, prije svakog ispitivanja bilo kojeg svojstva, dobro je obaviti ispitivanje konvergencije s obzirom na te vrijednosti. Prije nego li smo ispitivali osnovna stanja materijala, ispitana je konvergencija parametara rešetke (acell) s obzirom na cut-off energije ravnih valova (E_{cut}) i konvergencija parametara rešetke (acell) s obzirom na gustoću mreže $\vec{k}-$točaka. Konvergencija parametara rešetke s obzirom na E_{cut} je nezavisna u odnosu na konvergenciju parametara rešetke s obzirom na mrežu $\vec{k}-$točaka. Upravo zbog toga se prilikom ispitivanja konvergencije E_{cut} može koristiti ne konvergirana mreža $\vec{k}-$točaka i obratno.

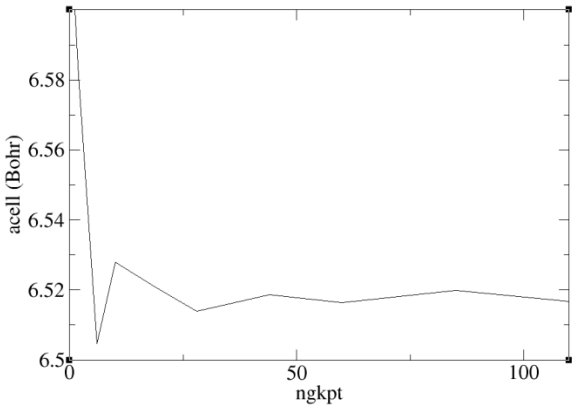


Slika F-1: Ispitivanje konvergencije parametra rešetke s obzirom na cut-off energije ravnih valova na primjeru AgN u zb fazi. Ravna crta označava potpuno konvergiranu energiju (E_{cut}= 60 Ha)

Za kriterij konvergencije uzeto je da se parametar rešetke može razlikovati od konvergiranog parametra rešetke (za kojega smo uzeli da je pri E_{cut}= 60 Ha) za $\Delta a_0 = 1 \cdot 10^{-2}\ Bohr$. Primjer ispitivanje konvergencije prikazan je na slici F-1., a rezultati za ostale materijale u ostalim fazama dani su u tablici F-2.

Konvergencija parametra rešetke ispitana je i za različite gustoće mreža $\vec{k}-$točaka: od 2x2x2 do 10x10x10. Zadržan je isti kriterij konvergencije kao i kod konvergencije E_{cut}. Primjer

ispitivanja konvergencije prikazan je na slici F-2., a rezultati za ostale materijale u ostalim fazama dani su u tablici F-2.



Slika F-2: Ispitivanje konvergencije parametra rešetke s obzirom na mrežu $\vec{k}-$ točaka na primjeru AgN u zb fazi.

Materijal	Faza	$E_{cut}\ (Ha)$	Mreža $\vec{k}-$ točaka
AgN	zb	60	6 x 6 x 6
	nacl	60	6 x 6 x 6
	cscl	70	6 x 6 x 6
CuN	zb	70	6 x 6 x 6
	nacl	70	6 x 6 x 6
	cscl	70	6 x 6 x 6

Tablica F-2: rezultati ispitivanja konvergencije parametara rešetke s obzirom na cut-off energije ravnih valova E_{cut} i mrežu $\vec{k}-$ točaka.

Literatura

[1] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. 75, (2003) 863

[2] Oyama. S.T. „Chemistry of transition metal carbides and nitrides“: Springer 1996.

[3] D. Engin, C. Kemal, C. Yasemin Oztekin, Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2154

[4] Erjun Zhao, Jinping Wang, Jian Meng, Zhijian Wu, Comput. Mater. Sci. 47 (2010) 1064.

[5] W. Chen, J.Z. Jiang, J. Alloys Comp. 499 (2010) 243.

[6] G. H. Yue, P. X. Yan, J. Z. Liu, M. X. Wang, M. Li, X. M. Yuan, Copper nitride thin film prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, Journal of Applied Physics 98 (2005) 103506.

[7] K. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Kang, Structural and optical characterization of Cu3N films prepared by reactive RF magnetron sputtering, Journal of Crystal Growth 222 (2001) 767.

[8] R. Rajeswarapalanichamy, G. Sudha Priyanga, A. Murugan, M. Santhosh, A. Jemmy Cinthia, S. Kanagaprabha, K. Iyakutti, First principles study of structural, electronic and elastic properties of group IB metal nitrides TMNx (TM = Cu, Ag and Au: x = 1, 2), Journal of Alloys and Compounds 580 (2013) 332–340.

[9] The ABINIT code is a common project of Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated and other contributors (www.abinit.org); X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, Comput. Mater. Sci. 25, 478 (2002); X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann, D. C. Allan, Zeit. Kristallogr. 220, (2005) 558.

[10] Hohenberg, P. i Kohn, W., „Inhomogeneous Electron Gas“: Phys.Rev. 136 (1064) B864-B871.

[11] Kohn, W. and Sham, L.J., „Self-consistent Equations Including Excange and Correlation Effects“: Phys.Rev. 140 (1965) A1133- A1138.

[12] Szabo, A.; Ostlund, N. S. „Modern Quantum Chemistry“: Mineola, New York: Dover Publishing (1996).

[13] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin „Solid State Physics“: Orlando: Harcourt (1976).

[14] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and J. D. Joannopoulos „Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients“: Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045

[15] Hermann-Maufuin notacija, URL:

https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann%E2%80%93Mauguin_notation (13.9.2015.)

[16] International Tables for Crystallography. URL: http://it.iucr.org/ (13.9.2015)

[17] Batistić, I. „Teorija funkcionala gustoće čestica“: 2010, URL:e (17.9.2015.)

[18] Lazić, P. „Proučavanje stabilnosti metalnih površina teorijom funkcionala gustoće“: magistarski rad, PMF Zagreb, 2004.

[19] Lukačević, I. „Visokotlačni fazni prijelazi u binarnim poluvodičima“: doktorska disertacija, PMF Zagreb, 2009.

[20] M. S. H. Suleiman i D. P. Joubert „Theoretical calculations on the structural, electronic and optical properties of bulk silver nitrides“: arXiV: 1212.6507v1 – Published 28 December 2012

[21] Nawel Kanoun-Bouayed, Mohammed Benali Kanoun, Souraya Goumri-Said, Cent. Eur. J. Phys. 9 (2011) 205.

[22] Kunac, I., Lukačević, I., „High-pressure atructural stability of transition metal nitrides“, MECO40 Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Esztergom, Hungary, March 23-25, 2015.

Životopis

Rođen sam 23.12.1991. godine u Rijeci. Prva dva razreda osnovne škole sam pohađao u Lovranu u osnovnoj školi Viktor Car Emin. Nakon toga sam se s obitelji preselio u Vukovar gdje sam završio osnovnu školu i upisao Gimnaziju Vukovar, jezični smjer. Maturirao sam s vrlo dobrim uspjehom 2010. godine. Iste godine sam upisao preddiplomski studij fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Preddiplomski studij fizike sam završio 2013. godine kod doc.dr.sc Josip Brana s temom „Starkov i Zeemanov učinak na vodikovom atomu“. Iste godine upisao sam diplomski studij na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku gdje studiram i danas.