Elastičnost dvodimenzionalnog indija

Horvat, Goran

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:160:721093

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Department of Physics in Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



GORAN HORVAT

ELASTIČNOST DVODIMENZIONALNOG INDIJA

Diplomski rad

Osijek, 2018.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



GORAN HORVAT

ELASTIČNOST DVODIMENZIONALNOG INDIJA

Diplomski rad

Predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

radi stjecanja akademskog naziva MAGISTRA EDUKACIJE FIZIKE I INFORMATIKE

Osijek, 2018.

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

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Maji Varga Pajtler na stručnom vodstvu tijekom izrade ovog diplomskog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. 2D MATERIJALI 2
2.1. Definicija i podjela 2
2.2. Metode sinteze 4
2.3. Svojstva i primjene 5
3. TEORIJA FUNKCIONALA GUSTOĆE (DFT) 7
3.1. Uvod 7
3.2. Hohenberg – Kohnovi teoremi 9
3.3. Kohn – Shamove iterativne jednadžbe 10
3.4. Aproksimacije za funkcional energije izmjene i korelacije 12
3.5. Baza ravnih valova 13
3.6. Uzorkovanje prve Brillouinove zone 14
3.7. Pseudopotencijali 14
4. PROGRAMSKI PAKET ABINIT 16
5. ELASTIČNOST MATERIJALA 19
5.1. Uvod 19
5.2. Youngov modul elastičnosti 20
5.3. Poissonov efekt 21
5.4. Posmično naprezanje materijala 22
5.5. Tenzor deformacije 24
5.6. Tenzor naprezanja 26
5.7. Tenzori podatljivosti i elastičnosti 27
6. ELASTIČNA SVOJSTVA DVODIMENZIONALNOG INDIJA 30
6.1. Dvodimenzionalni indij (indijen) 30
6.2. Kristalna struktura planarnog indijena 31
6.3. Detalji proračuna 32
6.4. Optimizacija parametara kristalne rešetke 32
6.5. Računanje tenzora elastičnosti i podatljivosti indijena 33
6.6. Proračuni deformacije kristalne ćelije indijena 35
6.6.1. Dvoosna (biaksijalna) deformacija kristalne ćelije 35
6.6.2. Naslonjač (armchair) deformacija kristalne ćelije 37
6.6.3. Cik-cak (zigzag) deformacija kristalne ćelije 40

6.6.4. Rasprava o rezultatima 42
7. ZAKLJUČAK 44
8. LITERATURA 45
ŽIVOTOPIS 48
DODATAK VIII

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Diplomski rad

Odjel za fiziku

ELASTIČNOST DVODIMENZIONALNOG INDIJA

GORAN HORVAT

Sažetak

Proučena su elastična svojstva planarnog dvodimenzionalnog indija teorijskim *ab initio* proračunima pri kojima su korištene teorija funkcionala gustoće i programski paket ABINIT. U radu su prvo opisani dvodimenzionalni materijali općenito, potom teorija funkcionala gustoće i ABINIT, zatim elastična svojstva materijala općenito. Na kraju su dani detalji proračuna, te analizirani rezultati. Pri manjim deformacijama planarni indijen je transverzalno izotropan materijal. Youngov modul elastičnosti iznosi 31,0 Nm^{-1}, što ga čini vrlo fleksibilnim 2D materijalom pogodnim za modifikaciju elektronskih svojstava kontroliranom deformacijom. Poissonov omjer pri malim deformacijama iznosi 0,118, a modul smicanja 13,9 Nm^{-1}. Prikazana je ovisnost energije kristalne ćelije i tlaka o dvoosnoj, naslonjač (engl. armchair) i cik-cak deformaciji. Iz njih je vidljivo da je pri većim deformacijama planarni indijen anizotropan materijal jer pokazuje različita svojstva pri naslonjač i cik-cak deformaciji. Pri pozitivnoj cik-cak deformaciji većoj od 8% planarni indijen ima negativan Poissonov omjer.

(44 stranice, 31 slika, 2 tablice, 37 literaturnih navoda)

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku

Ključne riječi: 2D materijali/elastična svojstva/indijen/teorija funkcionala gustoće

Mentor: doc. dr. sc. Maja Varga Pajtler

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Denis Stanić, mr. sc. Slavko Petrinšak

Rad prihvaćen: 23. listopada 2018.

Basic documentation card

University Josip Juraj Strossmayer Osijek

Master of Science thesis

Department of Physics

ELASTICITY OF TWO - DIMENSIONAL INDIUM

GORAN HORVAT

Abstract

Elastic properties of planar two - dimensional indium were studied using *ab initio* density functional theory calculations in the ABINIT program package. This thesis first describes two – dimensional materials in general, then density functional theory and the ABINIT, then elastic properties of materials in general. In the last part, computational details are given and the results are analysed. Planar indiene is a transversely isotropic material for small strains. Its Young's modulus is 31,0 Nm^{-1}, making it very flexible 2D material suitable for strain engineering of electronic properties. Poisson's ratio is 0,118 for small strains, and shear modulus is 13,9 Nm^{-1}. The energy of the crystal cell and the pressure as functions of biaxial, armchair and zigzag strain are shown. They show that planar indiene is anisotropic material under larger strains because it has different properties for different strain directions. For tensile zigzag strain exceeding 8%, planar indiene exhibits negative Poisson's ratio.

(44 pages, 31 figures, 2 tables, 37 references)

Thesis deposited in Department of Physics library

Keywords: 2D materials/elastic properties/indiene/density functional theory

Supervisor: Maja Varga Pajtler, PhD

Reviewers: Denis Stanić, PhD, Slavko Petrinšak, MSc

Thesis accepted: 23 October 2018

1. UVOD

2D materijali su nanomaterijali kod kojih je jedna prostorna dimenzija na nanometarskoj skali. Mogu se sastojati od samo jednog sloja atoma ili manjeg broja slojeva povezanih van der Waalsovim silama. Prvi proizvedeni 2D materijal bio je grafen, koji je eksperimentalno dobiven 2004. godine. 2D materijali imaju mnoga neuobičajena i za potencijalne primjene zanimljiva elektronska, mehanička, optička i termodinamička svojstva.

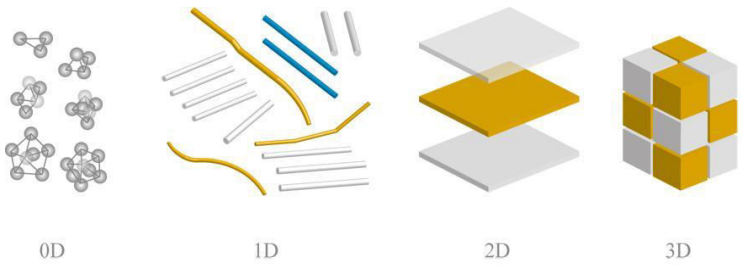
Dvodimenzionalni indij (indijen) je teorijski pretpostavljeni 2D materijal s potencijalnim primjenama u nanoelektroničkim i optoelektroničkim uređajima. Dvije alotropske modifikacije indijena, planarna i svijena, pokazale su se stabilnima u teorijskom istraživanju. Njihova elektronska svojstva mogu se modificirati kontroliranim mehaničkim deformacijama, zbog čega je važno odrediti njihova elastična svojstva. U ovom radu bit će proučena elastična svojstva planarnog indijena teorijskim *ab initio* proračunima primjenom teorije funkcionala gustoće (DFT) i programskog paketa ABINIT.

Drugo poglavlje ovog rada govori o općenitim svojstvima 2D materijala. Treće i četvrto poglavlje govore o teoriji funkcionala gustoće i programskom paketu ABINIT, a peto o elastičnim svojstvima materijala općenito. U šestom poglavlju opisani su detalji proračuna te izneseni i raspravljeni rezultati istraživanja. U proračunima su određene dimenzije kristalne ćelije planarnog indijena, tenzori elastičnosti i podatljivosti te iz njih Youngov modul elastičnosti, Poissonov omjer i modul smicanja. Nakon toga je kristalna ćelija deformirana dvoosno i u naslonjač i cik-cak smjerovima od -40% do 40% u koracima po 2% te su u svakom koraku određene energija i tlak kristalne ćelije, a za naslonjač i cik-cak deformaciju i relaksirana druga dimenzija ćelije. Rezultati su grafički prikazani i prokomentirani.

2. 2D MATERIJALI

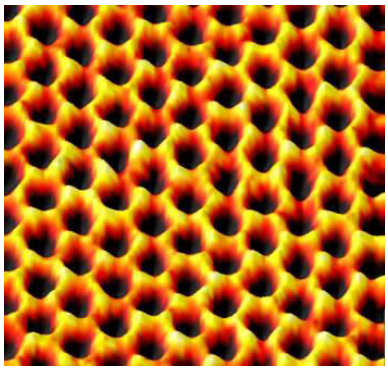
2.1. Definicija i podjela

Dvodimenzionalni materijali (2D materijali) ubrajaju se u skupinu nanomaterijala [1]. Nanomaterijalima nazivamo one materijale čija je barem jedna prostorna dimenzija na nanometarskoj skali veličine (Slika 1). One materijale kod kojih je samo jedna od tri dimenzije na toj skali nazivamo 2D materijalima. One materijale kod kojih su dvije dimenzije na nanometarskoj skali, a samo jedna na makroskopskoj, nazivamo 1D materijalima, a one kod kojih su sve tri dimenzije nanometarske 0D materijalima [1]. 0D materijali su čestice ili zrnca različitih materijala nanometarskih dimenzija, npr. nanočestice zlata koje se koriste za ciljano prenošenje citostatika do tumora ili nanočestice željezovog oksida koje uklanjaju arsen iz vode za piće [2, 3]. Primjeri 1D materijali su nanovlakna, nanožice ili nanocjevčice građene od materijala poput ugljika i kadmijevog sulfida s potencijalnim primjenama u elektrodama i elektroničkim komponentama [2, 4]. 2D materijali imaju oblik nanometarski tankih filmova i premaza [2]. 2D materijali mogu se sastojati od samo jednog sloja atoma ili malog broja slojeva koji su međusobno povezani samo van der Waalsovim silama [5].



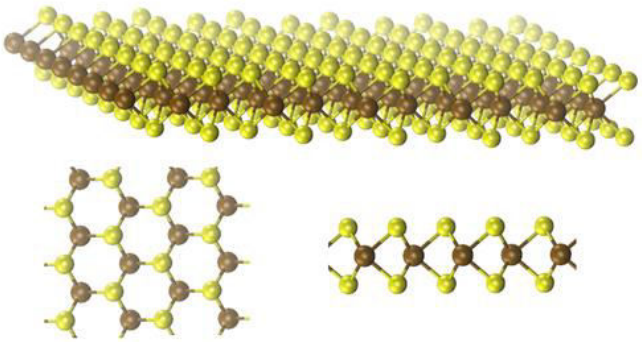
Slika 1. Tipični oblici 0D, 1D, 2D i 3D materijala [2]

Prvi eksperimentalno dobiveni materijal načinjen od samo jednog sloja atoma bio je dvodimenzionalni grafit, proizveden 2004. godine na sveučilištu u Manchesteru [1]. Materijal je nazvan grafen (engl. graphene) pa su i neki od novootkrivenih ili teorijski pretpostavljenih 2D materijala dobili nazive dodavanjem sufiksa –en nazivu 3D materijala. Grafen se sastoji od atoma ugljika međusobno povezanih jednostrukim i dvostrukim kovalentnim vezama, koji tvore kristalnu rešetku sa šest atoma povezanih u heksagonalnu strukturu (Slika 2), sličnu strukturi prstena aromatskih ugljikovodika [6].



Slika 2. Slika grafena dobivena skenirajućom tunelskom mikroskopijom [7]

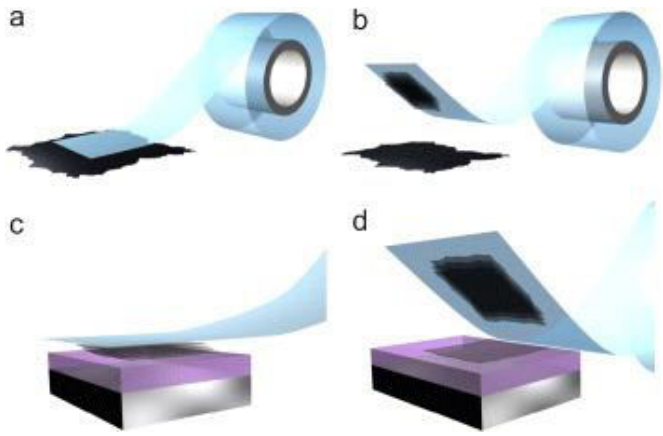
Nakon grafena proizvedeni su mnogi materijali debljine jednog ili nekoliko slojeva, koji se mogu podijeliti u više skupina [5]. Jedna od skupina su elementarni 2D materijali, u koje se ubrajaju dvodimenzionalni fosfor, silicij, germanij i bor. Druga skupina su dihalkogenidi prijelaznih metala – spojevi opće formule MX_2 , gdje je M neki od prijelaznih metala (npr. molibden, volfram, renij, niobij), a X neki od elemenata kisikove skupine (sumpor, selen ili telurij) (Slika 3). Nadalje, važni primjeri su i heksagonalni borov nitrid (hBN) i monohalkogenidi (npr. GaSe, SnSe). Materijali sastavljeni od više slojeva različitih 2D materijala povezanih van der Waalsovim vezama nazivaju se heterostrukturama. Jedan od primjera heterostruktura je materijal sastavljen od jednog sloja grafena između dva sloja borovog nitrida kako bi se stvorio energijski procjep i time postigla poluvodička svojstva [8].



Slika 3. Struktura 2D molibdenovog disulfida (MoS_2) prikazana iz više kutova. Atomi molibdena prikazani su smeđom bojom (tamniji u otisku), a sumpora žutom (svjetliji) [9].

2.2. Metode sinteze

Neke od metoda sinteze 2D materijala su mehaničko odvajanje slojeva, kemijsko taloženje para i koloidna sinteza[1, 5]. Grafen je prvi put proizveden mehaničkim odvajanjem slojeva posebne vrste grafita trljanjem o adhezivnu vrpcu (slično pisanju grafitnom olovkom po papiru), pri čemu su na vrpci ostale mikroskopske čestice grafita, od kojih su neke bile debljine samo jednog sloja atoma [1]. Takvom metodom ne mogu se proizvesti značajnije količine 2D materijala, ali su razvijene naprednije metode mehaničkog odvajanja. Na Slici 4 prikazana je metoda dobivanja 2D materijala mehaničkim odvajanjem sloja kristala. Adhezivna vrpca pritisne se na materijal (a) i odvoji, čime na njoj ostaje nekoliko slojeva materijala (b). Vrpca se potom pritisne na željenu podlogu (c), a nakon njenog skidanja na podlozi ostaje samo jedan sloj materijala (d).



Slika 4. Proizvodnja 2D materijala mehaničkim odvajanjem sloja kristala [10]

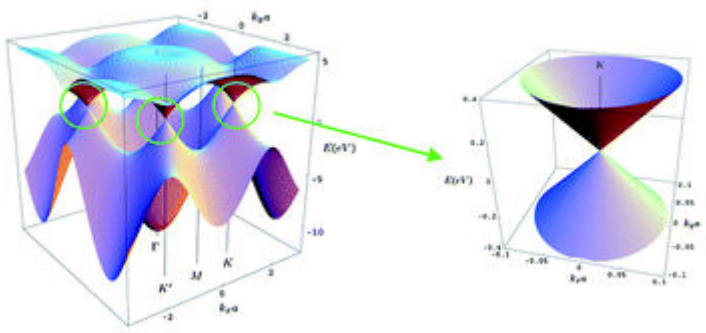
Druga često korištena metoda sinteze 2D materijala je kemijsko taloženje para. Pri tome plinoviti reaktanti (prekursori) kemijski reagiraju sa zagrijanom podlogom (supstratom) čime nastaje sloj 2D materijala na podlozi. Primjer je dobivanje grafena razgradnjom plinovitih ugljikovodika, čime se dobiva sloj grafena na kristalu [1]. Prednost ove metode je što se njome dobivaju čisti slojevi grafena, bez debljih slojeva grafita kakvi ostaju na adhezivnoj vrpci [1], a nedostatak što su često potrebne visoka temperatura i vrlo nizak tlak [1, 5].

Treća metoda sinteze 2D materijala je koloidna sinteza [1, 5]. Pri tome se koriste reagensi (npr. tetrabutilamonijev hidroksid) koji oslabljuju van der Waalsove veze između slojeva 3D materijala, čime se od materijala odvajaju pojedini slojevi. Time se dobivaju mali uzorci

(koloidi) 2D materijala, koji se potom mogu razdijeliti po veličini (npr. centrifugiranjem) i time odvojiti uzorke koji se sastoje od samo jednog sloja atoma [1].

2.3. Svojstva i primjene

2D materijali posjeduju mnoga neuobičajena i za potencijalne primjene zanimljiva elektronska, optička, mehanička i termodinamička svojstva [11]. Po elektronskim svojstvima, 2D materijali mogu biti izolatori, poluvodiči, vodiči, pa i supravodiči. Grafen je posebno zanimljiv primjer, jer se kod njega valentna i vodljiva vrpca dodiruju u samo jednoj točki (Slika 5), pa ga se naziva polumetalom ili poluvodičem bez energetskog procjepa [1]. Takva elektronska struktura vrlo je osjetljiva na vanjske utjecaje poput električnih polja i mehaničkih deformacija (tj. grafen lako prelazi iz vodiča u poluvodič i obrnuto), što čini grafen vrlo pogodnim za izradu senzora [1].



Slika 5. Trodimenzionalni prikaz strukture elektronskih vrpci grafena (lijevo), uvećana slika jednog od područja u blizini Fermijevog nivoa gdje se vodljiva i valentna vrpca dodiruju u jednoj točki (desno) [1].

Kristalna struktura nekih poluvodičkih 2D materijala pokazuje vrlo malen udio defekata kristalne rešetke. Zbog toga elektroni u 2D poluvodičima mogu prelaziti vrlo velik slobodni put [1, 11], što rezultira velikom pokretljivošću elektrona (15 000 $\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}$ za grafen) [11]. Iz istog razloga, vodljivost 2D poluvodiča vrlo je osjetljiva na promjene poput vanjskih električnih polja, mehaničkih deformacija i dopiranja donorima i akceptorima [1, 5]. Sve to čini 2D materijale vrlo zanimljivima za primjene u elektronici, te kao osjetljivih senzora. Velika pokretljivost elektrona uzrok je i velikoj toplinskoj vodljivosti 2D materijala (do 5 000 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{mK}}$ za grafen) [11].

Optička svojstva 2D materijala također obećavaju mnoge potencijalne primjene. Neki od 2D poluvodičkih materijala efikasno apsorbiraju širok spektar valnih duljina vidljive svjetlosti (npr. MoS_2, $MoSe_2$, WS_2), što nudi potencijalne primjene u fotonaponskim panelima [5]. Neki su vrlo osjetljivi na svjetlost (npr. MoS_2), ili vrlo efikasno apsorbiraju i emitiraju elektromagnetsko zračenje točno određenih valnih duljina (npr. hBN na valnoj duljini 217 nm [1]), što može dovesti do razvoja vrlo osjetljivih senzora ili učinkovitih LED dioda [5]. Također, zbog male debljine, neki jednoslojni 2D materijali apsorbiraju vrlo malo svjetlosti (npr. jednoslojni grafen samo 2,3%), što ih zajedno s velikom vodljivosti čini dobrim kandidatima za izradu elektroda fotonaponskih panela i LCD zaslona [1].

2D materijali pokazuju i neuobičajena elastična svojstva. Jednoslojni grafen može podnijeti vrlo visoke tlakove (do 130 GPa), kao i velika rastezanja (20% i više), bez pucanja [1, 11]. To proizlazi iz činjenice da su svi atomi ugljika u grafenu povezani jakim kovalentnim vezama (kao i kod dijamanta), dok su kod grafita slojevi materijala međusobno povezani slabim van der Waalsovim vezama. Slična elastična svojstva pokazuju i neki drugi 2D materijali (npr. fosforen, MoS_2) [5, 12].

Neka od kemijskih svojstava 2D materijala različita su od svojstava analognih 3D materijala zbog velikog omjera površine materijala u odnosu na obujam. Kod jednoslojnih 2D materijala moguće je i vezanje drugog kemijskog elementa ili spoja na obje površine materijala, što omogućava nastanak kemijskih veza kakve ne mogu nastati kod 3D materijala [1].

Potencijalne primjene 2D materijala u elektronici su brojne. PN spojevi i upravljačke elektrode FET tranzistora od 2D materijala isticali bi se velikom pokretljivošću slobodnih nosilaca naboja i velikim mogućnostima za fino podešavanje njihove vrste i koncentracije [5]. Čvrstoća i rastezljivost 2D materijala čini ih prikladnima za primjene poput elektronike ugrađene u odjeću, pametnih telefona i tableta [5]. Istražuje se i primjena 2D materijala u komponentama poput tunelskih dioda, tunelskih FET (TFET), MOSFET i CMOS tranzistora [5].

Istražuju se i brojne potencijalne primjene 2D materijala u biologiji i medicini, poput analize strukture molekula DNA i RNA te proteina [5].

Metode ispitivanja 2D materijala uključuju difrakciju elektrona i rendgenskih zraka, napredne metode elektronske i skenirajuće tunelske (STM) mikroskopije te napredne metode fotoemisijske, fotoelektronske i Ramanove spektroskopije [5].

3. TEORIJA FUNKCIONALA GUSTOĆE (DFT)

3.1. Uvod

Većina svojstava nekog atoma, molekule ili čvrstog materijala određena je njegovom elektronskom strukturom. Međutim, točno određivanje elektronske strukture vrlo je složen problem zbog dva glavna razloga [13]:

1. Međusobna udaljenost elektrona u atomima, molekulama i čvrstim materijalima manja je od de Broglieve valne duljine elektrona pri temperaturama manjim od približno 10^4 K. Posljedica toga je da se valne funkcije elektrona preklapaju, pa se ne mogu primijeniti zakoni klasične fizike, već se mora koristiti kvantna fizika.
2. Analitičko rješenje Schrödingerove jednadžbe nije moguće za sustav koji sadrži više od jednog elektrona, a s povećanjem broja elektrona u sustavu uvelike se povećava složenost problema. Zbog toga se pri određivanju elektronske strukture moramo koristiti aproksimativnim metodama.

Vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba za sustav od N čestica ima oblik [13]:

$$H\Psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N}) = E\Psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N}) \quad (1)$$

gdje je H hamiltonijan sustava, $\Psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N})$ njegova valna funkcija, a E njegova ukupna energija. Za sustav koji se sastoji od M atomskih jezgri i N elektrona, hamiltonijan ima oblik [13]:

$$H = -\sum_{i=1}^{M} \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla^2_{\vec{R}_i} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{\vec{r}_i}$$
$$+ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j>i}^{M} \frac{Z_i Z_j}{\left|\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right|} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j e}{\left|\vec{r_i} - \overrightarrow{R_j}\right|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{e^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} \quad (2)$$

gdje su sa m_Z , Z i $\vec{R}$ označene mase, naboji i položaji jezgri, m_e i e su masa i naboj elektrona, a s $\vec{r}$ su označeni položaji elektrona. Prva dva člana hamiltonijana su kinetičke energije jezgri i elektrona, treći je potencijalna energija Coulombovog međusobnog odbijanja jezgri, četvrti potencijalna energija Coulombovog privlačenja između jezgri i elektrona, a peti potencijalna energija Coulombovog međusobnog odbijanja elektrona. Schrödingerova jednadžba (1) uz ovaj hamiltonijan nije rješiva u praksi jer ovisi o prevelikom broju varijabli. Prvo pojednostavljenje

ovog problema je Born – Oppenheimerova aproksimacija iz 1927. godine [13]. Prema ovoj aproksimaciji, možemo zanemariti kinetičku energiju jezgri jer one imaju mnogo veću masu od elektrona ($m_Z \gg m_e$). Potencijalnu energiju međudjelovanja jezgri možemo smatrati konstantnom jer se, ponovo zbog veće mase, položaji jezgri mijenjaju mnogo sporije od položaja elektrona. Konstantan član hamiltonijana ne mijenja njegove svojstvene funkcije, pa i njega možemo zanemariti. Time se hamiltonijan pretvara u oblik:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j e}{|\vec{r_i} - \overrightarrow{R_j}|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \quad (3)$$

U drugom članu ovog hamiltonijana vektore položaja jezgri $\overrightarrow{R_j}$ možemo smatrati konstantnima jer se mijenjaju mnogo sporije od vektora položaja elektrona $\vec{r_i}$. Time smo problem gibanja M atomskih jezgri i N elektrona sveli na gibanje elektrona u konstantnom potencijalu jezgri.

Primjena Born – Oppenheimerove aproksimacije prvi je korak pri konstrukciji valne funkcije za sustav koji sadrži više od jednog elektrona. Takvim pristupom uspješno su riješeni neki sustavi s relativno malim brojem elektrona, npr. molekula vodika H_2, koja ima dva elektrona [14]. Tako su James i Coolidge 1933. godine sastavili valnu funkciju molekule vodika koja ovisi o 13 parametara. Minimizacijom energije s obzirom na 13 parametara dobili su energiju vezanja od 4,70 eV, što je vrlo blizu eksperimentalno dobivenoj vrijednosti od 4,75 eV. Iz ovog primjera može se procijeniti broj parametara p potrebnih za precizno određivanje energije sustava od N elektrona [14]. Broj varijabli o kojima ovisi valna funkcija molekule vodika je 5 – svaki od dva elektrona ima po 3 prostorne koordinate, s time da je potrebna jedna varijabla manje zbog simetričnosti valne funkcije s obzirom na pravac koji spaja elektrone:

$$N = 2 \cdot 3 - 1 = 6 - 1 = 5 \quad (4)$$

Zaključujemo da je broj potrebnih parametara p po varijabli najmanje 3. Ukupan broj parametara po kojima minimiziramo energiju za sustav od N elektrona je:

$$M = p^{3N} \quad (5)$$

Pretpostavimo sada da želimo odrediti energiju sustava koji sadrži 100 elektrona. Broj parametara po kojima treba minimizirati energiju bit će:

$$M = p^{3N} = 3^{300} \approx 10^{150} \quad (6)$$

Bez obzira na napredak računalne tehnologije, minimizacija izraza koji ovisi o 10^{150} parametara nerješiv je problem, a povećanjem broja elektrona u sustavu broj parametara raste eksponencijalno. Zbog ovog ograničenja, sustavi s više od desetak kemijski aktivnih elektrona ne mogu se rješavati sastavljanjem valne funkcije sustava [14].

Alternativni pristup u teoriji elektronske strukture tvari je teorija funkcionala gustoće (engl. density functional theory - DFT). Za razliku od pristupa koji se zasnivaju na valnoj funkciji elektrona, teorija funkcionala gustoće za glavnu varijablu uzima gustoću elektrona $n(\vec{r})$, koja ovisi o samo tri prostorne varijable bez obzira na broj elektrona u sustavu. Gustoća elektrona je veličina koja opisuje prostornu raspodjelu elektrona. Ukupni broj elektrona u volumenu V određen je izrazom [15]:

$$N = \int_V n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

3.2. Hohenberg – Kohnovi teoremi

Osnovu teorije funkcionala gustoće čine dva teorema Hohenberga i Kohna postavljena 1964. godine [14]:

1. Gustoća osnovnog stanja $n(\vec{r})$ sustava povezanih elektrona koji međusobno interagiraju u nekom vanjskom potencijalu $v(\vec{r})$ jedinstveno (do na konstantu) određuje taj vanjski potencijal.
2. Za svaki vanjski potencijal $v(\vec{r})$ može se definirati funkcional $E[n(\vec{r})]$. Minimum ovog funkcionala jednak je točnoj vrijednosti energije osnovnog stanja sustava, a gustoća elektrona $n(\vec{r})$ koja minimizira ovaj funkcional jednaka je točnoj gustoći elektrona osnovnog stanja sustava $n_0(\vec{r})$.

Funkcional $E[n(\vec{r})]$ može se zapisati u obliku [13]:

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (8)$$

gdje je $v(\vec{r})$ vanjski potencijal, a $F[n(\vec{r})]$ nepoznati funkcional koji ovisi samo o gustoći elektrona, ali ne i o vanjskom potencijalu. Funkcional $F[n(\vec{r})]$ sastoji se od kinetičke energije elektrona $T[n(\vec{r})]$ i potencijalne energije njihove interakcije $U[n(\vec{r})]$ [14]:

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (9)$$

3.3. Kohn – Shamove iterativne jednadžbe

Hohenberg – Kohnovi teoremi sami po sebi ne omogućavaju izračun gustoće elektrona pri osnovnom stanju $n(\vec{r})$ [13]. Primjena teorije funkcionala gustoće u praksi zasniva se na Kohn – Shamovim iterativnim jednadžbama objavljenim 1965. godine. Ova metoda je poboljšanje Hartreejevih iterativnih jednadžbi iz 1928. godine [14]. Kod Hartreejeve metode se za svaki elektron pretpostavlja da se giba u potencijalu:

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r} - \overrightarrow{r'}|} d\overrightarrow{r'} \quad (10)$$

gdje je prvi član potencijal jezgre atomskog broja Z, a drugi potencijal ostalih elektrona predstavljen prosječnom gustoćom elektrona $n(\vec{r})$. Za svaki elektron vrijedi Schrödingerova jednadžba:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r})\right]\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad (11)$$

gdje *j* označava kvantne brojeve elektrona. Odavde je gustoća elektrona dana izrazom:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2 \quad (12)$$

gdje u osnovnom stanju sumiramo preko *N* najmanjih svojstvenih vrijednosti ε_j. Jednadžbe (10) - (12) rješavaju se iterativno. Počinje se prvom aproksimacijom za $n(\vec{r})$, iz nje se izračuna $v_H(\vec{r})$, iz jednadžbe (10) dobijemo svojstvene funkcije φ_j te iz jednadžbe (11) izračunamo novu vrijednost $n(\vec{r})$ koja treba biti jednaka početnoj. Ako nije, postupak se ponavlja dok ne dobijemo zadovoljavajuću preciznost [14].

Jednadžba (11) ima oblik Schrödingerove jednadžbe za elektrone u vanjskom potencijalu koji međusobno ne interagiraju [14]. Za takav se sustav ukupna energija može, primjenom Hohenberg – Kohnovih teorema, zapisati u obliku:

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s[n(\vec{r})] \quad (13)$$

gdje je $T_s[n(\vec{r})]$ kinetička energija elektrona u osnovnom stanju koji međusobno ne interagiraju za sustav s gustoćom elektrona $n(\vec{r})$ [14]. Energija osnovnog stanja i pripadna gustoća elektrona mogu se dobiti tako da se za svaki elektron riješi jednadžba

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})\right]\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad (14)$$

i potom sumira svojstvene vrijednosti ε_j i svojstvene funkcije $\varphi_j(\vec{r})$ po N najmanjih kvantnih brojeva:

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_j \; ; \; n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2 \quad (15)$$

Ako elektroni međusobno interagiraju, ukupna energija sustava može se zapisati u obliku [14]:

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} d\vec{r}d\vec{r'} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (16)$$

gdje je drugi član kinetička energija koju bi elektroni imali da ne interagiraju, treći član je klasična (Hartreejeva) energija elektrostatskog odbijanja elektrona, a četvrti član $E_{XC}[n(\vec{r})]$ je funkcional energije izmjene i korelacije, koji sadrži razliku između kinetičke energije interagirajućih i neinteragirajućih elektrona te kvantne doprinose energiji odbijanja elektrona [13]. Znamo li gustoću elektrona $n(\vec{r})$, možemo točno odrediti prva tri člana jednadžbe, dok točan iznos energije izmjene i korelacije nije poznat pa za njega moramo koristiti aproksimacije. Ova nepoznata energija relativno je malena u odnosu na druge doprinose energiji elektrona, ali se ne može zanemariti [13].

Efektivni potencijal u kojem se gibaju elektroni može se zapisati u obliku [14]:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} d\vec{r'} + v_{XC}(\vec{r}) \quad (17)$$

gdje je $v_{XC}(\vec{r})$ potencijal izmjene i korelacije. Schrödingerove jednadžbe za elektrone imaju oblik [14]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad (18)$$

Gustoća elektrona pri osnovnom stanju dobiva se sumiranjem svojstvenih funkcija $\varphi_j(\vec{r})$ po N najmanjih kvantnih brojeva [14]:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2 \quad (19)$$

Energija osnovnog stanja dana je izrazom [14]:

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_j + E_{XC}[n(\vec{r})] - \int v_{XC}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} \quad (20)$$

Jednadžbe oblika (18) nazivaju se Kohn – Shamove jednadžbe i rješavaju se iterativno: počinje se s prvom aproksimacijom gustoće elektrona pri osnovnom stanju $n(\vec{r})$, iz nje se prema izrazu (17) određuje efektivni potencijal $v_{eff}(\vec{r})$, potom se rješavanjem jednadžbe (18) odrede svojstvene funkcije elektrona $\varphi_j(\vec{r})$, i zatim se njihovim sumiranjem dobiva nova gustoća elektrona $n(\vec{r})$ koja treba biti jednaka početnoj. Ako nije, postupak se ponavlja s novom gustoćom elektrona, i tako dok ne dobijemo zadovoljavajuću preciznost.

3.4. Aproksimacije za funkcional energije izmjene i korelacije

Najjednostavnija aproksimacija za funkcional energije izmjene i korelacije $E_{XC}[n(\vec{r})]$ je aproksimacija lokalne gustoće (engl. Local Density Approximation, LDA) [13, 14]. Ovu aproksimaciju predložili su već Kohn i Sham 1965. godine. LDA aproksimira energiju izmjene i korelacije sustava energijom izmjene i korelacije homogenog elektronskog plina iste gustoće:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (21)$$

gdje je ε_{XC}^{hom} energija izmjene i korelacije po čestici homogenog elektronskog plina. Unatoč svojoj jednostavnosti, aproksimacija lokalne gustoće daje duljine veza i time geometrije molekula i kristala s relativnom pogreškom od oko 1% [14] i zato je primjenjiva u fizici kondenzirane materije. Međutim, ona pravi velike pogreške pri proračunu energija vezanja atoma u molekulama, pa nije primjenjiva u kemiji [13]. Bolja aproksimacija koja je riješila ovaj problem je aproksimacija poopćenog gradijenta (engl. Generalised Gradient Approximation, GGA). Ova aproksimacija ovisi i o gradijentu gustoće elektrona $\vec{\nabla} n(\vec{r})$, a ne samo o gustoći elektrona $n(\vec{r})$ [13]:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] F_{XC}\left[n(\vec{r}), \vec{\nabla} n(\vec{r})\right] d\vec{r} \quad (22)$$

gdje je $F_{XC}\left[n(\vec{r}), \vec{\nabla} n(\vec{r})\right]$ funkcija ovisna o gustoći elektrona i njenom gradijentu koja prepravlja gustoću energije dobivenu LDA aproksimacijom.

3.5. Baza ravnih valova

Valne funkcije elektrona $\varphi_j(\vec{r})$ koje se pojavljuju u izrazima (18) i (19) mogu se, u slučaju elektrona u kristalima, predstaviti na jednostavan način ravnim valovima. To je moguće zahvaljujući Blochovom teoremu, prema kojem je valna funkcija elektrona u periodičnom potencijalu jednaka umnošku periodične funkcije $u_j(\vec{r})$ i ravnog vala $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ [13]:

$$\varphi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = u_j(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (23)$$

gdje je $\vec{k}$ valni vektor ograničen na prvu Brillouinovu zonu recipročne rešetke. Prvi član umnoška je periodična funkcija iste periodičnosti kao i kristalna rešetka, a drugi je ravni val. Periodična funkcija $u_j(\vec{r})$ može se zapisati[13]:

$$u_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (24)$$

gdje je $\vec{G}$ valni vektor recipročne kristalne rešetke, a $c_{j,G}$ su koeficijenti pojedinih ravnih valova $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$. Odavde slijedi da se valne funkcije elektrona mogu zapisati u obliku linearne kombinacije ravnih valova [13]:

$$\varphi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (25)$$

Pri tome je kinetička energija ravnih valova jednaka [17]:

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \quad (26)$$

Za točan rezultat bio bi potreban beskonačan broj ravnih valova. Međutim, kako se s povećanjem kinetičke energije ravnih valova smanjuju koeficijenti $c_{j,k+G}$, moguće je uzeti u obzir samo ravne valove čija je kinetička energija manja ili jednaka odabranoj maksimalnoj energiji koju označavamo s E_{cut} [16]:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut} \quad (27)$$

Uzimanjem veće vrijednosti E_{cut} dobiva se točniji rezultat. Obično se pri proračunima isprobavaju različite vrijednosti E_{cut} i uzima ona vrijednost iznad koje rezultati počnu zadovoljavajuće konvergirati.

3.6. Uzorkovanje prve Brillouinove zone

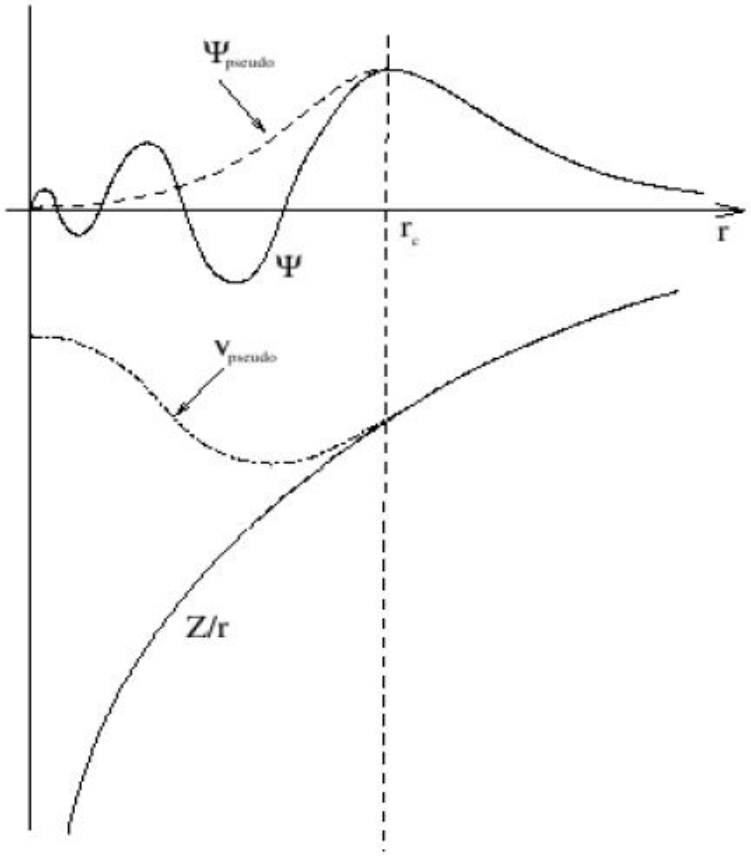
Zahvaljujući Blochovom teoremu, računanje valnih funkcija elektrona za čitav periodični sustav zamijenili smo proračunom za prvu Brillouinovu zonu. Međutim, prva Brillouinova zona još uvijek sadrži beskonačan broj točaka. Ovdje možemo iskoristiti činjenicu da se valne funkcije ne mijenjaju znatno za male udaljenosti u prvoj Brillouinovoj zoni, pa se umjesto integriranja preko beskonačnog broja točaka može provesti zbrajanje preko konačnog broja točaka, koje nazivamo k- točkama. Tako se svaka kontinuirana funkcija $f(\vec{r})$ (npr. gustoća elektrona ili ukupna energija) može izračunati kao diskretna suma [13]:

$$\int_{BZ} F(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{1}{\Omega} \sum_{j} w_j F(\vec{k}_j) \quad (28)$$

gdje je $F(\vec{k})$ Fourierova transformacija od $f(\vec{r})$, Ω je volumen jedinične kristalne rešetke, a w_j su težinski faktori pojedinih k- točaka. Najjednostavnija metoda odabira k- točaka je Monkhorst – Packova metoda, po kojoj se k- točke raspoređuju jednoliko po prvoj Brillouinovoj zoni [13]. Pri proračunima se isprobavaju različiti brojevi k- točaka i uzima onaj broj iznad kojeg rezultati počnu zadovoljavajuće konvergirati.

3.7. Pseudopotencijali

Glavni nedostatak ravnih valova je to što njima ne možemo učinkovito opisati valne funkcije elektrona u unutrašnjim ljuskama atoma jer bi bio potreban prevelik broj ravnih valova da se točno opišu oscilacije valnih funkcija u tom području. Međutim, elektroni u unutrašnjim ljuskama atoma čvrsto su vezani uz jezgru i njihovo gibanje ne utječe mnogo na kemijska, električna i mehanička svojstva materijala. Svojstva materijala pretežno ovise o gibanju valentnih elektrona, što omogućuje korištenje pseudopotencijala [13]. Ova aproksimacija se zasniva na zamjeni kombiniranog potencijala jezgre i unutrašnjih elektronskih ljusaka pseudopotencijalom v_{pseudo}. Pseudopotencijal je na manjim udaljenostima od jezgre manjeg iznosa od stvarnog potencijala *Z/r*, ali na dovoljnoj udaljenosti od jezgre postaje identičan stvarnom potencijalu. Valne funkcije valentnih elektrona dobivene iz pseudopotencijala Ψ_{pseudo} jednake su stvarnim valnim funkcijama Ψ izvan odabranog polumjera r_c , dok su unutar njega oscilacije zamijenjene glatkom krivuljom (Slika 6), što omogućava da se opišu manjim brojem ravnih valova.



Slika 6. Ilustracija koncepta pseudopotencijala. Pseudopotencijal v_{pseudo} i odgovarajuća valna funkcija Ψ_{pseudo} prikazani su isprekidanim, a stvarni potencijal ionske jezgre Z/r i valna funkcija Ψ punim crtama. Izvan polumjera r_c nema razlike između stvarnih i pseudo- veličina [17].

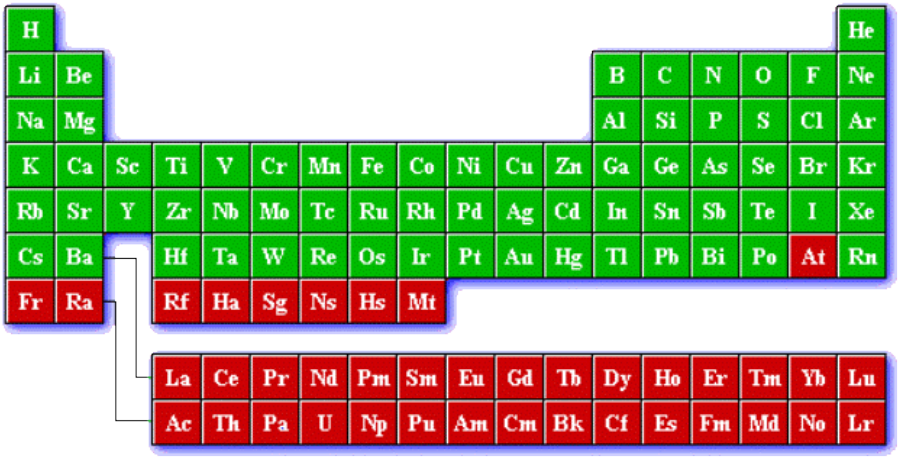
4. PROGRAMSKI PAKET ABINIT

ABINIT je besplatni programski paket koji omogućava računanje mnogih svojstava sustava građenih od elektrona i jezgri – molekula i periodičnih (kristalnih) čvrstih materijala [18]. Naziv programskog paketa dolazi od latinskog izraza „ab initio“ („od početka“), koji u znanosti o materijalima označava određivanje svojstava materijala „iz prvih principa“, tj. polazeći samo od fizikalnih svojstava najmanjih dijelova tvari (jezgri i elektrona) i prirodnih zakona, a bez eksperimentalno dobivenih podataka o materijalu.

Projekt ABINIT započet je 1997. godine s idejom međunarodne kolaboracije specijaliziranih i komplementarnih skupina istraživača. Prva verzija programskog paketa izdana je u prosincu 2000. godine. Najnovija stabilna verzija programskog paketa, ABINIT 8.8. izdana je u travnju 2018. i veličine je oko 79 MB [19]. ABINIT je najvećim dijelom napisan u programskom jeziku Fortran i sadrži više od tisuću datoteka s više od 800 000 linija koda napisanih u tom jeziku, a manjim dijelom u programskim jezicima Perl i Python [18]. Postoje verzije za operacijske sustave UNIX/ Linux, MacOS i Windows. Razvojem koda bavi se otvorena zajednica od oko 50 znanstvenika. Belgijsko sveučilište Université catholique de Louvain, na kojem su zaposleni neki od glavnih autora ABINIT-a, sjedište je glavne internetske stranice projekta i mjesto na kojem se odvija koordinacija projekta. ABINIT ima više od tisuću registriranih korisnika. Distribuira se kao program otvorenog koda s GNU GPL licencom, koja svakom korisniku omogućava prava na neograničeno korištenje i modifikaciju programskog paketa [18, 19].

Proračuni u ABINIT-u najvećim se dijelom zasnivaju na teoriji funkcionala gustoće (DFT). Valne funkcije elektrona mogu se predstaviti ravnim valovima uz korištenje pseudopotencijala, a može se koristiti i metoda Projector Augmented-wave (PAW). PAW metoda je aproksimacija valnih funkcija elektrona koja je na većim udaljenostima od atomske jezgre jednaka valnoj funkciji dobivenoj primjenom pseudopotencijala, ali je sličnija stvarnoj valnoj funkciji u blizini jezgre [20]. Dostupne aproksimacije za funkcional energije izmjene i korelacije su aproksimacija lokalne gustoće (LDA), aproksimacija poopćenog gradijenta (GGA), aproksimacije LDA + U i GGA + U te hibridni funkcionali. Aproksimacije LDA + U i GGA + U su LDA i GGA aproksimacije s dodatnim članom hamiltonijana U koji predstavlja energiju međusobne interakcije elektrona u d i f orbitalama, što je potrebno za proračun svojstava oksida prijelaznih metala [20]. Hibridni funkcionali računaju se kao linearne kombinacije funkcionala energije izmjene dobivenog izravno iz Hartree – Fockove aproksimacije i drugog funkcionala

energije izmjene i korelacije, npr. LDA ili GGA [21]. Na službenoj stranici mogu se preuzeti pseudopotencijali za sve kemijske elemente prvih šest perioda periodnog sustava osim lantanoida i astata (Slika 7). Osim pomoću teorije funkcionala gustoće, proračune u ABINIT-u moguće je raditi pomoću GW aproksimacije (koja koristi Greenove funkcije G i „zasjenjene“ (engl. screened) Coulombove interakcije W [22]) te Bethe – Salpeterove jednadžbe, koje su prikladnije za pobuđena elektronska stanja, pomoću teorije smetnje mnogo tijela (Many-body Perturbation Theory), perturbacijske teorije funkcionala gustoće (Density Functional Perturbation Theory, DFPT), vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće (Time – Dependent Density Functional Theory, TDDFT), dinamičke teorije srednjeg polja (Dynamical Mean Field Theory, DMFT) i više metoda molekularne dinamike [18, 23]. Ove metode neće biti detaljnije opisane jer izlaze iz okvira ovog rada.

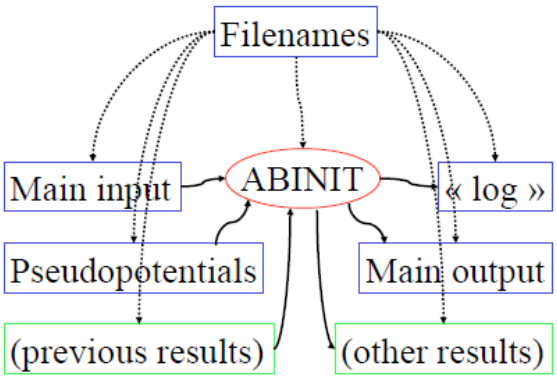


Slika 7. Zelenom bojom (svjetliji u otisku) označeni su kemijski elementi za koje se sa službene stranice može preuzeti odgovarajući pseudopotencijal [19].

Pomoću ABINIT-a može se izračunati velik broj svojstava materijala [18, 23, 24]. Za zadanu geometriju kristalne ćelije mogu se izračunati ukupne energije atoma, sile na njih i tlakovi na ćeliju. Korištenjem tih podataka moguće je iterativnim postupkom optimizirati geometriju ćelije i izračunati dimenzije ćelije, duljine i kutove veza i energiju vezanja. Moguće je odrediti elektronska svojstva materijala – gustoću naboja, strukturu elektronskih vrpci, energiju procjepa i gustoću elektronskih stanja. Mogu se odrediti odzivi sustava na mehaničke deformacije, pomake atoma i električna polja, iz čega se mogu dobiti tenzor elastičnosti, dielektrični i piezoelektrični tenzor, Bornovi efektivni naboji i vibracijski (fononski) spektar. Iz fononskog spektra mogu se odrediti termička svojstva, poput entropije, slobodne energije, toplinskog kapaciteta i koeficijenta toplinskog rastezanja. Pomoću ABINIT-a se mogu izračunati

i druga svojstva materijala, poput optičkih i magnetskih svojstava te spektroskopskog odziva materijala.

Svaki proračun u ABINIT-u koristi više ulaznih i proizvodi više izlaznih datoteka, prikazanih na Slici 8 [23]. Imena svih ulaznih i izlaznih datoteka navode se u posebnoj datoteci, nazvanoj „Filenames“ na Slici 9. Za pokretanje proračuna potrebni su još ulazna datoteka („Main input“) i pseudopotencijali za svaku vrstu atoma u sustavu, a mogu se koristiti i rezultati prijašnjih proračuna („previous results“). Svaki proračun proizvodi najmanje dvije izlazne datoteke: datoteku „log“, koja sadrži vrlo detaljne podatke o tijeku proračuna, i glavnu izlaznu datoteku („Main output“), koja sadrži samo najvažnije rezultate i podatke o proračunu. Korisnik u pravilu čita samo rezultate iz glavne izlazne datoteke, dok se mnogo opširnija „log“ datoteka proučava samo u slučaju problema s proračunom. Osim ovih dviju, proračun u ABINIT-u može proizvesti i druge datoteke s rezultatima („other results“), npr. valne funkcije elektrona, gustoće elektrona i potencijale.



Slika 8. Vanjske datoteke prilikom proračuna u ABINIT-u [23].

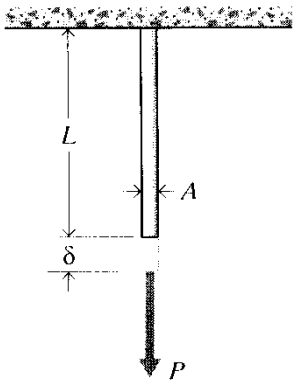
ABINIT sadrži više od tisuću ugrađenih testova kojima možemo provjeriti izvršava li se program ispravno na našem računalu [18], a korisnicima je na službenoj stranici dostupna vrlo opsežna dokumentacija koja obuhvaća upute za instalaciju, više od 30 tutorijala, specifikacije svih ulaznih varijabli, forum i wiki [18, 19]. Iako se ABINIT tipično koristi u znakovnom korisničkom sučelju, dostupno je i grafičko sučelje, a za obradu i grafičko prikazivanje rezultata proračuna razvijeni su programi AbiPy i APPA (ABINIT Post Process Application) [18].

5. ELASTIČNOST MATERIJALA

5.1. Uvod

Ako na površinu čvrstog tijela djeluje neka vanjska sila, tijelo će se deformirati. Elastičnost je svojstvo tijela da se, nakon prestanka djelovanja vanjske sile, teži vratiti u početni oblik. Deformacije nakon kojih se tijelo vrati u početni oblik nazivamo elastičnim deformacijama, a one koje ostanu trajno i nakon prestanka djelovanja vanjske sile plastičnim deformacijama. Elastična sila je reakcija na vanjsku silu na tijelo koja ga steže ili rasteže i suprotnog je smjera od vanjske sile. Elastične sile u materijalima potječu od električnih sila među atomima od kojih je tijelo građeno. Kada vanjska sila steže tijelo, atomi se međusobno približavaju na manju udaljenost od ravnotežne, a uklanjanjem vanjske sile vraćaju se na ravnotežnu udaljenost. Obrnuto, kada vanjska sila rasteže tijelo, atomi se udaljuju na veću udaljenost od ravnotežne, a uklanjanjem vanjske sile vraćaju na ravnotežnu udaljenost.

Jedan od tipičnih testova mehaničkih svojstava materijala je vlačno ispitivanje, koje se provodi na sljedeći način: uzorak materijala valjkastog oblika (npr. žica ili štap) duljine L i površine poprečnog presjeka A učvrsti se na jednom kraju, a na drugom kraju se optereti silom iznosa P koja djeluje uzduž uzorka (Slika 9) [25]. Pri tome se promatra kako produljenje uzorka δ ovisi o iznosu sile P. Također se, izvođenjem ispitivanja na različitim uzorcima istog materijala, promatra kako produljenje uzorka ovisi o njegovim geometrijskim karakteristikama.



Slika 9. Vlačno ispitivanje [25]

Dva važna zaključka vlačnog ispitivanja su [25]:

1. Otpornost uzorka materijala na deformaciju proporcionalna je površini njegovog poprečnog presjeka. Ovo je posljedica činjenice da je otpornost materijala proporcionalna

broju kemijskih veza između dva poprečna sloja atoma u uzorku, koji je očito određen površinom poprečnog presjeka.

2. Za relativno male iznose sile P produljenje uzorka δ proporcionalno je sili. Ovu ovisnost otkrio je u 17. stoljeću engleski fizičar Robert Hooke i poznata je kao Hookeov zakon:

$$P = k\delta \quad (29)$$

gdje se k naziva modul elastičnosti uzorka i ima mjernu jedinicu $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}$.

5.2. Youngov modul elastičnosti

Modul elastičnosti ovisi o materijalu i geometrijskim karakteristikama uzorka. Da bismo dobili veličinu koja ovisi samo o materijalu, potrebno je podijeliti silu P s površinom poprečnog presjeka materijala A. Također treba primijetiti da će apsolutni iznos produljenja δ biti proporcionalan početnoj duljini uzorka L. Time izraz (29) postaje [25]:

$$\frac{P}{A} = E\frac{\delta}{L} \quad (30)$$

Veličina E naziva se Youngov modul elastičnosti (prema engleskom fizičaru Thomasu Youngu) i ima mjernu jedinicu $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}$. Youngov modul elastičnosti je karakteristika materijala i iznosi 54 $\frac{\mathrm{GN}}{\mathrm{m}^2}$ za staklo, 69 $\frac{\mathrm{GN}}{\mathrm{m}^2}$ za aluminij i 200 $\frac{\mathrm{GN}}{\mathrm{m}^2}$ za čelik. Veličina $\frac{P}{A}$ naziva se naprezanje (engl. stress) i može se označiti oznakom σ. Veličina $\frac{\delta}{L}$ naziva se deformacija (engl. strain) i može se označiti oznakom ε. Korištenjem ovih oznaka izraz (30) postaje:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (31)$$

Ovdje se radi o tijelu čija je dimenzija u smjeru naprezanja znatno veća od druge dvije, pa su veličine σ i ε skalari. Usporedbom izraza (29) i (30) zaključujemo da je modul elastičnosti uzorka određen Youngovim modulom elastičnosti materijala te duljinom i površinom poprečnog presjeka:

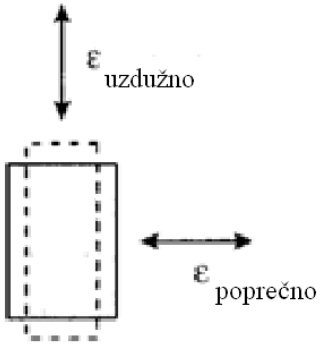
$$k = \frac{AE}{L} \quad (32)$$

Hookeov zakon i iz njega izvedeni izrazi (30), (31) i (32) vrijede samo za relativno mala naprezanja [25]. Povećanjem naprezanja odnos naprezanja i deformacije (odnosno sile i produljenja) više ne mora biti linearan, a daljnjim povećanjem elastične deformacije prelaze u

plastične. Pri još većem naprezanju dolazi do pucanja materijala. Ako na materijal umjesto vlačnog djeluje tlačno naprezanje koje mu smanjuje duljinu, vrijede isti izrazi za Hookeov zakon i odnos naprezanja i deformacije s time da se naprezanje i deformacija u tom slučaju uzimaju s predznakom minus [25].

5.3. Poissonov efekt

Istegnemo li gumicu za brisanje tako da joj se poveća duljina, njena širina i visina će se smanjiti. Obrnuto, pritisnemo li je tako da joj se duljina smanji, njena širina i visina će se povećati. To je primjer pojave koje se naziva Poissonov efekt (prema francuskom matematičaru Simeonu Denisu Poissonu) (Slika 10) [25]. Poissonov omjer ν je svojstvo materijala koje pokazuje koliko se materijal deformira u poprečnim (lateralnim) smjerovima kao posljedica uzdužne (longitudinalne) deformacije u jednom smjeru.



Slika 10. Poissonov efekt [25]

Definicija Poissonovog omjera je [25]:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_{poprečno}}{\varepsilon_{uzdužno}} \quad (33)$$

gdje je $\varepsilon_{poprečno}$ deformacija u poprečnom, a $\varepsilon_{uzdužno}$u uzdužnom smjeru. Poissonov omjer je bezdimenzijska veličina i iznosi približno 0,2 za keramiku, 0,3 za metale, 0,4 za plastiku i 0,5 za gumu [25].

Ako na neki materijal djeluju naprezanja σ_x u x – smjeru i σ_yu y – smjeru, ukupna deformacija u x – smjeru bit će [25]:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu\sigma_y}{E} = \frac{1}{E}\left(\sigma_x - \nu\sigma_y\right) \quad (34)$$

a ukupna deformacija u y – smjeru:

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu\sigma_x}{E} = \frac{1}{E}\left(\sigma_y - \nu\sigma_x\right) \quad (35)$$

Iako u z – smjeru nema naprezanja, zbog Poissonovog efekta javit će se deformacija:

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{E}\left(\sigma_x + \sigma_y\right) \quad (36)$$

Poissonov omjer povezan je sa stlačivošću materijala [25]. Modul stlačivosti materijala K (engl. bulk modulus) je omjer izotropnog (tzv. hidrostatskog) tlaka na tijelo i relativne promjene volumena tijela:

$$K = \frac{-p}{\Delta V/V} \quad (37)$$

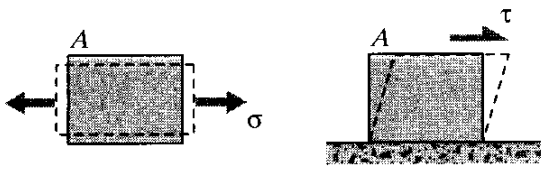
Za izotropne materijale modul stlačivosti može se izračunati iz Youngovog modula elastičnosti i Poissonovog omjera:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (38)$$

Kako se Poissonov omjer približava broju 0,5, modul stlačivosti raste u beskonačnost, tako da je guma gotovo nestlačiva. Poissonov omjer materijala ne može biti veći od 0,5, jer bi to značilo da se volumen tijela povećava pod djelovanjem tlaka.

5.4. Posmično naprezanje materijala

Osim vlačnih i tlačnih naprezanja na materijal mogu djelovati i posmična naprezanja. Posmična naprezanja djeluju u ravnini nekog presjeka tijela i uzrokuju promjenu oblika tog presjeka. Razlika između okomitih (vlačnih i tlačnih) i posmičnih naprezanja prikazana je na Slici 11.



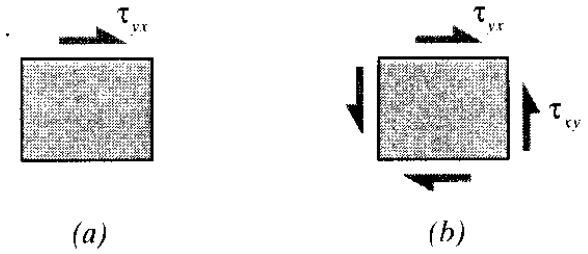
Slika 11. Okomita (a) i posmična (b) naprezanja [25]

Kod okomitog naprezanja mijenjaju se duljina i širina stranica kvadra, ali susjedne stranice ostaju međusobno okomite. Kod posmičnog naprezanja duljine stranica se ne mijenjaju, ali se gornja stranica kvadra pomiče u stranu u odnosu na donju. Susjedne stranice kvadra više nisu

međusobno okomite. Posmično naprezanje označava se oznakom τ i jednako je omjeru sile i površine, kao i kod okomitog naprezanja [25]:

$$\tau = \frac{P}{A} \quad (39)$$

ali sila ne djeluje okomito na površinu, nego uzduž nje.

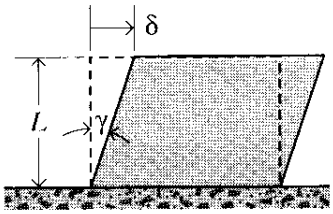


Slika 12. Posmična naprezanja na stranicu [25]

Posmično naprezanje na ravninu okomitu na *y* – os u *x* – smjeru označava se oznakom τ_{yx} (Slika 12). Na nasuprotnu stranicu mora djelovati naprezanje suprotnog smjera kako se tijelo ne bi počelo gibati. Moraju se dodati i naprezanja na dvije vertikalne stranice, jer bi samo s horizontalnim naprezanjima tijelo počelo rotirati. Tijelo neće rotirati samo ako su iznosi horizontalnih i vertikalnih naprezanja jednaki:

$$\tau_{yx} = \tau_{xy} \quad (40)$$

Deformaciju tijela uzrokovanu naprezanjem τ_{yx} označavamo oznakom γ_{xy} [25]. Ta deformacija se mjeri razlikom početnog i konačnog kuta između susjednih stranica presjeka tijela.



Slika 13. Posmična deformacija [25]

U slučaju prikazanom na Slici 13 posmična deformacija iznosi:

$$\frac{\delta}{L} = tg\,\gamma \approx \gamma \quad (41)$$

Ta deformacija je za mala naprezanja proporcionalna iznosu naprezanja, pa se ta ovisnost može prikazati u obliku Hookeovog zakona za smicanje:

$$\tau_{xy} = G\gamma_{xy} \quad (42)$$

gdje je G svojstvo materijala koje se naziva modul smicanja i ima mjernu jedinicu $\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}$.

Za izotropne materijale Youngov modul elastičnosti, Poissonov omjer i modul smicanja povezani su izrazom [25]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (43)$$

Poznajemo li dvije od ove tri veličine, korištenjem izraza (43) možemo izračunati treću.

5.5. Tenzor deformacije

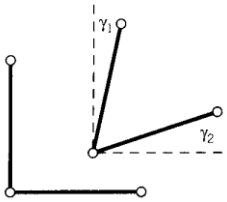
Sveukupno, čvrsto tijelo pod utjecajem naprezanja doživljava šest deformacija: tri okomite deformacije (u smjerovima koordinatnih osi *x*, *y* i *z*) i tri smične deformacije (u ravninama *xy*, *xz* i *yz*). Označimo pomake tijela u pozitivnim smjerovima osi *x*, *y* i *z* oznakama u, v i w [25]. Kako su okomite deformacije jednake omjerima produljenja tijela u određenom smjeru i duljine pripadne stranice, tri infinitezimalne okomite deformacije jednake su [25]:

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (44)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\partial u}{\partial y} \quad (45)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\partial u}{\partial z} \quad (46)$$

Posmična deformacija u određenoj ravnini, koja se, prema (41), mjeri odstupanjem kuta među susjednim stranicama od početnog pravog kuta, jednaka je zbroju nagiba horizontalne i vertikalne stranice (Slika 14).



Slika 14. Ukupna posmična deformacija u određenoj ravnini jednaka je zbroju nagiba horizontalne i vertikalne stranice [25]

Kako je kut nagiba za malu deformaciju približno jednak omjeru pomaka tijela u određenom smjeru i duljine susjedne stranice (slika 13), tri infinitezimalne smične deformacije jednake su [25]:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \quad (47)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \quad (48)$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \quad (49)$$

Ovih šest deformacija može se prikazati i u obliku matrice [24]. Umjesto oznaka x, y i z koristit ćemo oznake x_1, x_2 i x_3. Umjesto oznaka u, v i w koristit ćemo oznake u_1, u_2 i u_3. Element matrice u i – tom retku i j – tom stupcu bit će:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad (50)$$

Matrica deformacije tako ima oblik:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (51)$$

Ova matrica je simetrična, tako da ima samo šest nezavisnih elemenata, a ne devet. Elementi na glavnoj dijagonali jednaki su okomitim deformacijama: $\varepsilon_{11} = \varepsilon_x$. Ostali elementi jednaki su polovinama posmičnih deformacija: $\varepsilon_{12} = \gamma_{xy}/2$. Iz činjenice da se deformacija može prikazati matricom zaključujemo da je deformacija tenzor drugog reda.

Kako je okomita deformacija jednaka omjeru produljenja i početne duljine stranice L_0, duljina stranice nakon deformacije bit će [25]:

$$L' = (1 + \varepsilon)L_0 \quad (52)$$

Ako se, primjerice, kvadar početnih dimenzija abc deformira u sva tri okomita smjera, promjena njegovog volumena bit će [25]:

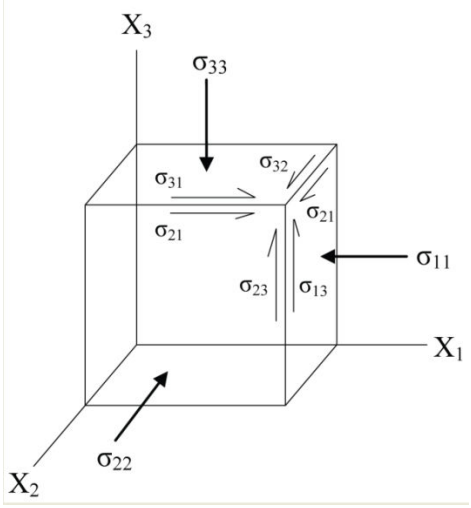
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{a'b'c' - abc}{abc} = \frac{a(1 + \varepsilon_x)b\big(1 + \varepsilon_y\big)c(1 + \varepsilon_z) - abc}{abc}$$

$$= (1 + \varepsilon_x)\big(1 + \varepsilon_y\big)(1 + \varepsilon_z) - 1 \approx \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (53)$$

Ako osim okomitih postoje i posmične deformacije, vrijedit će isti rezultat jer posmične deformacije mijenjaju samo oblik tijela, ali ne i njegov volumen. Iz toga slijedi da je volumna deformacija jednaka zbroju okomitih deformacija, odnosno elemenata na glavnoj dijagonali matrice deformacije.

5.6. Tenzor naprezanja

Naprezanje je također tenzor drugog reda. Na Slici 15 prikazane su komponente naprezanja. Naprezanje na stranicu okomitu na os X_i u smjeru osi X_j označeno je sa σ_{ij}.



Slika 15. Komponente naprezanja [17]

Matrica naprezanja ima oblik [26]:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (54)$$

Elementi za koje je $i = j$ su normalna naprezanja, a elementi za koje je $i \neq j$ su posmična naprezanja. Matrica naprezanja je također simetrična, tj. vrijedi $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. U suprotnom bi različita posmična naprezanja na istu stranicu rotirala kocku.

Naprezanje tijela sastoji se od dviju komponenti: hidrostatskog naprezanja koje teži promijeniti volumen tijela i naprezanja koje teži promijeniti njegov oblik (engl. deviatoric stress) [26]. Veza između ove dvije komponente je:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\sigma_{11} - p) & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & (\sigma_{22} - p) & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & (\sigma_{33} - p) \end{bmatrix} \quad (55)$$

gdje je p hidrostatski tlak:

$$p = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (56)$$

5.7. Tenzori podatljivosti i elastičnosti

Veza između deformacije i naprezanja je linearna za mala naprezanja:

$$\varepsilon = S\sigma \quad (57)$$

$$\sigma = C\varepsilon \quad (58)$$

gdje su S i C svojstva materijala koja se nazivaju podatljivost (engl. compliance) i krutost (engl. stiffness) [26]. Za razliku od razmatranja u odjeljku 5.2., veličine deformacije i naprezanja u izrazima (57) i (58) su tenzori drugog reda. Iz te činjenice i izraza (57) i (58) proizlazi da podatljivost i krutost moraju biti tenzori četvrtog reda:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (59)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (60)$$

Npr. komponenta deformacije ε_{11} računala bi se iz tenzora podatljivosti i tenzora naprezanja ovako:

$$\varepsilon_{11} = S_{1111}\sigma_{11} + S_{1112}\sigma_{12} + S_{1113}\sigma_{13} + S_{1121}\sigma_{21} + S_{1122}\sigma_{22} + S_{1123}\sigma_{23} + S_{1131}\sigma_{31} + S_{1132}\sigma_{32} + S_{1133}\sigma_{33} \quad (61)$$

Tenzor krutosti obično se naziva jednostavno tenzorom elastičnosti. Tenzor četvrtog reda za trodimenzionalni slučaj ima 81 komponentu. Međutim, budući da su naprezanje i deformacija simetrični tenzori od kojih svaki ima samo 6 nezavisnih komponenti, za izračun deformacije iz naprezanja i obrnuto dovoljno je 36 brojeva. Zapis se zato može pojednostaviti primjenom matričnog zapisa [26]: indeks elementa tenzora se dijeli na dva dijela $S_{ij,kl}$, a svaki od dva dijela zamjenjuje se brojem m, odnosno n koji se određuje na sljedeći način:

Tablica 1. Pretvaranje tenzorskog zapisa u matrični.

	Indeksi elemenata tenzora elastičnosti/podatljivosti u tenzorskom i matričnom zapisu					
tenzorski zapis	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
matrični zapis	1	2	3	4	5	6

Elementi s indeksima 4, 5 i 6 u matričnom zapisu tenzora četvrtog reda zamjenjuju elemente koji se pojavljuju po dvaput u svakoj matrici tenzora drugog reda. Zato bi se u jednadžbama morao pisati faktor 2 ispred elemenata s jednim indeksom 4, 5 ili 6, a faktor 4 ispred elemenata s oba indeksa 4, 5 ili 6. Kako bi se to izbjeglo, ti faktori se podrazumijevaju u matričnom zapisu:

$$S_{ijkl} = S_{mn}\ za\ m,n = 1{,}2\ ili\ 3 \quad (62)$$

$$2S_{ijkl} = S_{mn}\ za\ m\ ili\ n = 4{,}5\ ili\ 6 \quad (63)$$

$$4S_{ijkl} = S_{mn}\ za\ m\ i\ n = 4{,}5\ ili\ 6 \quad (64)$$

$$2\varepsilon_{ij} = \varepsilon_m\ za\ m = 4{,}5\ ili\ 6 \quad (65)$$

Jednadžba za dobivanje deformacije iz naprezanja u matričnom zapisu izgleda ovako:

$$\varepsilon_m = S_{mn}\sigma_n\ , m,n = 1{,}2{,}3{,}4{,}5{,}6 \quad (66)$$

a za dobivanje naprezanja iz deformacije ovako:

$$\sigma_m = C_{mn}\varepsilon_n \, , m, n = 1,2,3,4,5,6 \quad (67)$$

Može se pokazati i da nije svih 36 elemenata tenzora elastičnosti, odnosno podatljivosti nezavisno, već samo 21 element [26]. Ovisno o građi materijala taj broj se može još smanjiti. U najjednostavnijem slučaju – kad je materijal izotropan – postoje samo dva nezavisna elementa: Youngov modul elastičnosti E i modul smicanja G koji se mogu izračunati ovako:

$$E = \frac{1}{S_{11}} \quad (68)$$

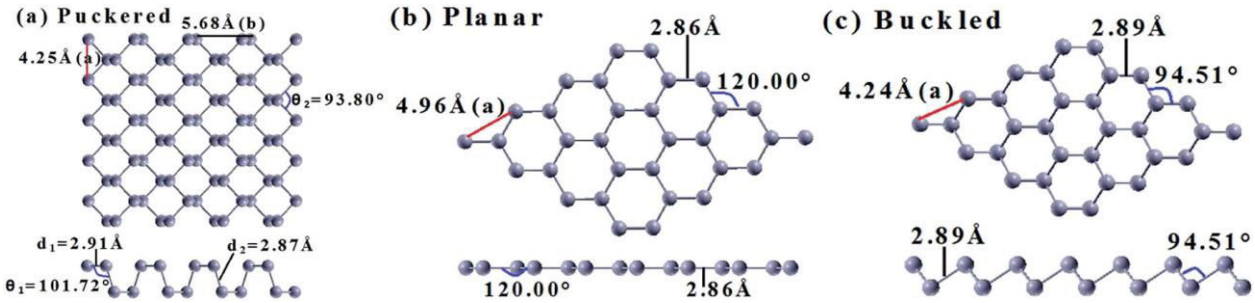
$$G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} \quad (69)$$

Iz ovih dviju veličina može se izračunati Poissonov omjer po izrazu (43).

6. ELASTIČNA SVOJSTVA DVODIMENZIONALNOG INDIJA

6.1. Dvodimenzionalni indij (indijen)

Dvodimenzionalni indij ili indijen je teorijski pretpostavljeni jednoatomni 2D materijal građen od atoma indija. Indij je meki srebrnasti metal koji pripada petoj (borovoj) skupini kemijskih elemenata i ima atomski broj 49. Indij ima zanimljiva svojstva i primjene zbog kojih bi i indijen mogao biti vrlo koristan materijal [27]: (1) stabilan je u zraku i vodi; (2) u širokoj je uporabi za proizvodnju metalnih slitina niskog tališta za industrijske primjene; (3) koristi se za proizvodnju prozirnih i električki vodljivih obloga indijevog kositrovog oksida na staklu, što je važno za primjene u fotoelektronici; (4) indijev nitrid, fosfid i antimonid su poluvodiči s primjenom u tranzistorima i mikročipovima; (5) koristi se za obloge ležajeva u avionskim motorima visokih performansi. Pretpostavljene su tri alotropske modifikacije indijena: naborana (engl. puckered), planarna i svijena (engl. buckled) (Slika 16) [27]. Kod planarne strukture indijena svi su atomi u jednoj ravnini i čine heksagonalnu strukturu. Kod naborane i svijene strukture atomi su posloženi u dvije paralelene ravnine. Svaki atom svijene strukture povezan je s po dva atoma u drugoj ravnini, a struktura je gledano odozgo heksagonalna. Svaki atom naborane strukture povezan je s jednim atomom u istoj i jednim u drugoj ravnini, a struktura se gledano odozgo sastoji od rombova s po dva atoma u svakom vrhu.



Slika 16. Kristalne strukture triju alotropskih modifikacija indijena [27]

Teorijsko istraživanje [27] pokazuje da su dvije alotropske modifikacije indijena stabilne: planarna i svijena, pri čemu je prva vodič, a druga poluvodič. Njihova elektronska svojstva mogu se modificirati kontroliranim mehaničkim deformacijama (engl. strain engineering), zbog čega je važno ispitati njihova elastična svojstva. U nastavku rada bit će proučena elastična svojstva planarne alotropske modifikacije indijena.

6.2. Kristalna struktura planarnog indijena

Planarni indijen ima heksagonsku kristalnu strukturu (Slika 16b). Prema simetričnosti strukture ubraja se u transverzalno izotropne materijale (što će biti dokazano u odjeljku 6.5. ovog rada). Transverzalno izotropni materijali simetrični su u odnosu na os okomitu na ravninu u kojoj su izotropni [28]. Ravnina u kojoj je planarni indijen izotropan je upravo ona ravnina u kojoj su smješteni pojedini slojevi indijena. Tenzori elastičnosti i podatljivosti transverzalno izotropnog materijala imaju po 5 nezavisnih elemenata [28]. Tenzor elastičnosti transverzalno izotropnog materijala ima oblik [28]:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix} \quad (70)$$

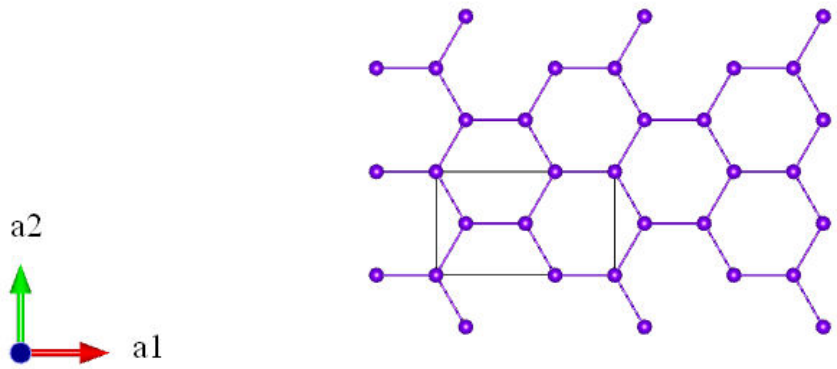
Youngov modul elastičnosti u ravnini izotropnosti računa se po izrazu [29]:

$$Y_s = \frac{{C_{11}}^2 - {C_{12}}^2}{C_{11}} \quad (71)$$

Poissonov omjer u istoj ravnini iznosi [29]:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (72)$$

Modul smicanja u istoj ravnini može se računati po izrazu (43) [30].



Slika 17. Elementarna ćelija indijena korištena u proračunima

Elementarna ćelija kristalne rešetke (slika je napravljena u programu VESTA [31]) korištena u proračunima prikazana je na Slici 17. Elementarna ćelija je pravokutnog oblika. Početna aproksimacija za dimenziju ćelije a_2 bila je 9,40 Bohra (1 Bohr = 5,29 · 10^{-11}m). Dimenzija ćelije a_1 jednaka je $\sqrt{3}a_2$, dok je dimenzija a_3 postavljena na 40 Bohra da bi se pri proračunu izbjegao utjecaj susjednih slojeva atoma na promatrani sloj, budući da su istraživana svojstva samo jednog izoliranog sloja atoma. Elementarna ćelija sadrži 4 atoma indija na položajima određenim relativnim koordinatama (0; 0; 0), (0,1666666; 0,5; 0), (0,5; 0,5; 0) i (0,6666666; 0; 0).

6.3. Detalji proračuna

Svi proračuni obavljeni su korištenjem računalnog klastera Isabella u vlasništvu Sveučilišnog računskog centra Sveučilišta u Zagrebu. Korišten je programski paket ABINIT, a proračuni se zasnivaju na teoriji funkcionala gustoće (DFT). Korišteni funkcional energije izmjene i korelacije je funkcional lokalne gustoće (LDA) koji je napravio američki fizičar M. P. Teter [33]. Korišten je pseudopotencijal za atome indija 49-In-4d.GGA.fhi dostupan na internetskoj stranici ABINIT-a. Valne funkcije elektrona predstavljene su bazom ravnih valova, a prva Brillouinova zona uzorkovana je Monkhorst – Packovom metodom.

6.4. Optimizacija parametara kristalne rešetke

Ciljevi prvog kruga proračuna bili su: 1. Odrediti maksimalnu energiju ravnih valova (E_{cut}) i broj k – točaka kojima se uzorkuje prva Brillouinova zona za korištenje u daljnjim proračunima; 2. Odrediti točne dimenzije elementarne ćelije indijena. U tu svrhu pokretana je skripta in_relax.sge koja koristi ulaznu datoteku in_relax.in (u Dodatku). U proračunima su

optimizirani parametri kristalne rešetke, uključujući dimenzije elementarne ćelije. Cilj je bio pronaći maksimalnu energiju ravnih valova (varijabla ecut) i broj k – točaka (varijabla ngkpt) uz koje će ukupna energija atoma u elementarnoj ćeliji i dimenzije elementarne ćelije zadovoljavajuće konvergirati. Kriteriji konvergencije bili su da se energija atoma u elementarnoj ćeliji mora razlikovati od prethodno izračunate za manje od $5 \cdot 10^{-4}$ Ha (1 Ha = $4{,}36 \cdot 10^{-18}$ J), i da se dimenzije elementarne ćelije a_1 i a_2 moraju razlikovati od prethodno izračunatih za manje od 0,01 Bohra. Konvergencija je postignuta uz ecut = 60 Ha i mrežu k – točaka 14 × 14 × 1. Konvergirana ukupna energija atoma u kristalnoj rešetki i konvergirane dimenzije elementarne ćelije iznosili su:

$$E = -219{,}3622174 \text{ Ha}$$

$$a_1 = 15{,}96242165 \text{ Bohr}$$

$$a_2 = 9{,}2158944348 \text{ Bohr}$$

6.5. Računanje tenzora elastičnosti i podatljivosti indijena

U drugom krugu proračuna računati su tenzori elastičnosti i podatljivosti indijena. Korištene su tri skripte koje su pokretane jedna za drugom: skripta in_elastic.sge koja koristi ulaznu datoteku in_elastic.in, skripta in_mrgddb.sge koja koristi ulaznu datoteku in_mrgddbelast.in i skripta in_anaddb.sge koja koristi ulaznu datoteku in_telast.in (ulazne datoteke prikazane su u Dodatku). Tenzori elastičnosti i podatljivosti potom su čitani iz datoteke log. Rezultati su konvergirani u odnosu na varijable ecut i ngkpt na isti način kao i u prvom krugu proračuna, a kriterij konvergencije bio je da se elementi tenzora krutosti moraju razlikovati od prethodno izračunatih za manje od 1 GPa. Konvergencija je postignuta uz iste vrijednosti varijabli kao u prvom krugu proračuna: ecut = 60 Ha i ngkpt = 14 × 14 × 1.

Konvergirani tenzor elastičnosti je (u jedinicama 10^2 GPa) :

$$\begin{bmatrix} 0{,}1485599 & 0{,}0174744 & -0{,}0055603 & -0 & -0 & -0 \\ 0{,}0174744 & 0{,}1485598 & -0{,}0055602 & 0 & 0 & -0 \\ -0{,}0055603 & -0{,}0055603 & 0{,}0474513 & 0 & 0 & -0 \\ -0 & 0 & 0 & 0{,}0209497 & -0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0 & 0{,}0209497 & 0 \\ -0 & -0 & 0 & -0 & -0 & 0{,}0655427 \end{bmatrix}$$

Konvergirani tenzor podatljivosti je (u jedinicama 10^{-2} GPa^{-2}) :

$$\begin{bmatrix} 6{,}8495524 & -0{,}7790588 & 0{,}7113384 & 0 & 0 & 0{,}0000017 \\ -0{,}7790593 & 6{,}8495573 & 0{,}7113275 & -0 & -0 & 0{,}0000016 \\ 0{,}7713304 & 0{,}7713340 & 21{,}2409612 & -0 & -0 & 0{,}0000021 \\ 0 & -0 & -0 & 47{,}7333308 & 0 & -0 \\ -0 & -0 & -0 & 0{,}0000130 & 47{,}7332855 & -0 \\ 0{,}0000014 & 0{,}000013 & 0{,}0000064 & 0 & 0 & 15{,}2572285 \end{bmatrix}$$

Tenzor elastičnosti ima, uzimajući u obzir da su vrijednosti pouzdane do druge decimale, isti oblik kao tenzor u jednadžbi (70), tj. simetričan je, iz čega slijedi zaključak da je indijen transverzalno izotropan materijal. Elastična svojstva indijena mogu se stoga izračunati pomoću izraza (71), (72) i (43).

Youngov modul elastičnosti u ravnini $a_1 a_2$ iznosi:

$$Y_s = \frac{{C_{11}}^2 - {C_{12}}^2}{C_{11}} = 14{,}7 \text{ GPa}$$

Za dvodimenzionalne materijale, rezultat se može iskazati u jedinicama N/m tako da se vrijednost u paskalima pomnoži s dimenzijom ćelije a_3 [34]:

$$Y_s = 14{,}7 \text{ GPa} \cdot 40 \text{ Bohr} = 31{,}0 \text{ Nm}^{-1}$$

Poissonov omjer u istoj ravnini iznosi:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}} = 0{,}118$$

Modul smicanja u istoj ravnini iznosi:

$$G = \frac{Y_s}{2(1+\nu)} = 6{,}55 \text{ GPa} = 13{,}9 \text{ Nm}^{-1}$$

U Tablici 2 dana je usporedba elastičnih svojstava indijena i nekih drugih 2D materijala (prema [35]).

Tablica 2. Usporedba elastičnih svojstava (Youngov modul i Poissonov omjer) 2D materijala

2D materijal	Y_s (Nm^{-1})	ν
Grafen	345	0,149
h-BN	271	0,211
MoS_2	118 – 141	≈ 0,3
Fosforen	23,0 – 92,3	0,064 – 0,703
Silicen	≈ 60	≈ 0,4
Indijen	31,0	0,118

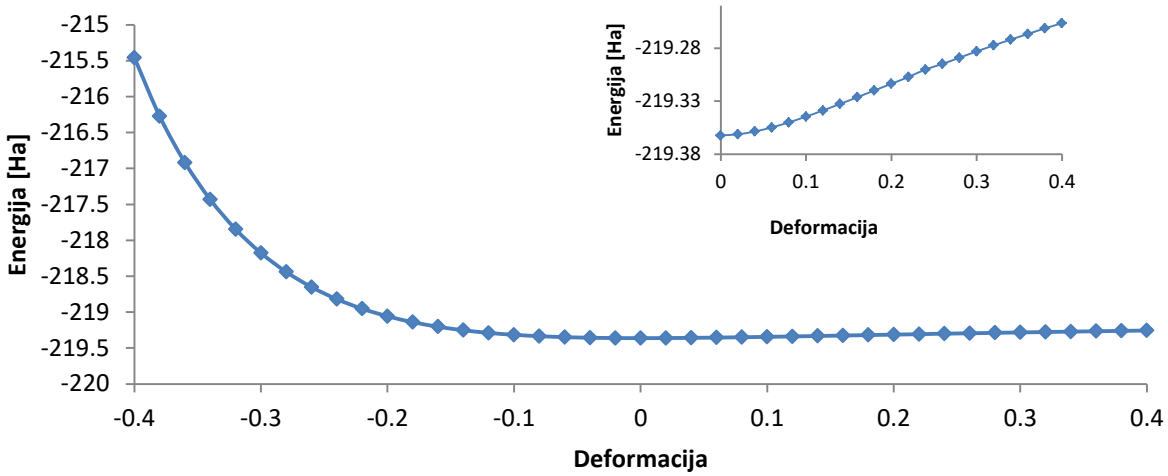
Iz usporedbe je vidljivo da indijen ima manji Youngov modul elastičnosti od svih promatranih dvodimenzionalnih materijala osim fosforena u jednom od smjerova te oko 11 puta manji od grafena, što ga čini vrlo fleksibilnim materijalom. Poissonov omjer je također relativno malen, 21% manji nego za grafen.

6.6. Proračuni deformacije kristalne ćelije indijena

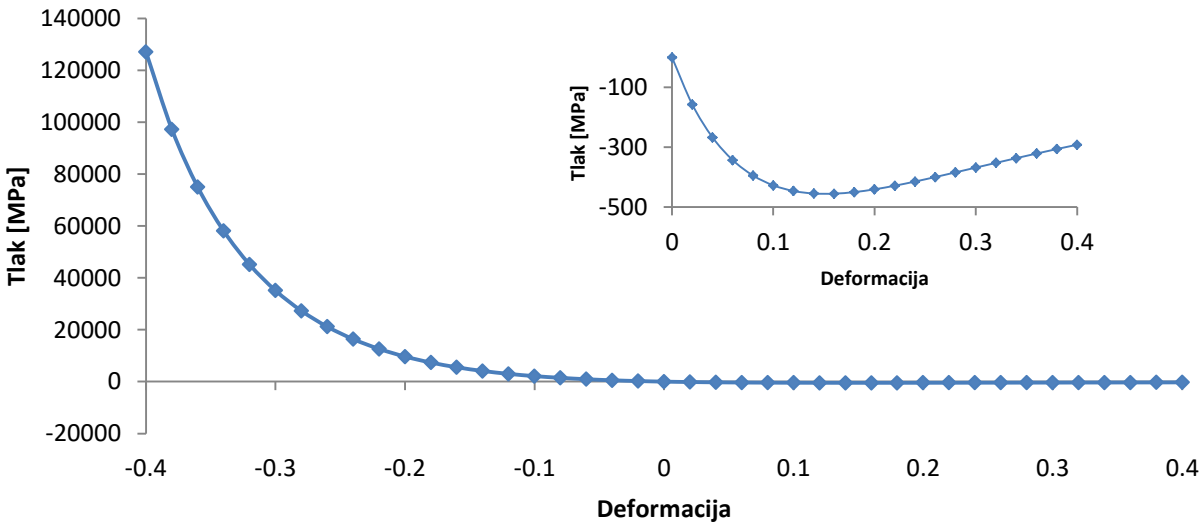
U trećem krugu proračuna napravljena su tri niza deformacija kristalne ćelije indijena. Ponovno je pokretana skripta in_relax.sge. Korišteni su konvergirani parametri iz prethodnih proračuna: ecut = 60 Ha i ngkpt = 14 × 14 × 1. U svakom od tri niza izvedena su stezanja kristalne ćelije od 2% do 40% u koracima po 2% (tj. naprezanja od -0,02 do -0,40) i rastezanja kristalne ćelije od 2% do 40% u koracima po 2% (naprezanja od 0,02 do 0,40).

6.6.1. Dvoosna (biaksijalna) deformacija kristalne ćelije

Prilikom dvoosne deformacije kristalna ćelija je rastezana, odnosno stezana za isto relativno produljenje u smjerovima osi a_1 i a_2. To je ostvareno tako što su prije proračuna u ulaznoj datoteci mijenjane prve dvije komponente varijable acell, koje odgovaraju dimenzijama ćelije a_1 i a_2. Kako su pri biaksijalnoj deformaciji početne dimenzije ćelije bile jednake konačnima, u svakom proračunu izvodio se samo prvi od dva ciklusa proračuna (Set 1) u kojem je varijabla optcell postavljena na vrijednost 0. Time se modificiraju samo položaji atomskih jezgri, ali bez optimizacije oblika i dimenzija kristalne ćelije. Iz izlazne datoteke očitavani su volumen, energija, entropija i tlak. Tablični prikaz ovog i narednih rezultata je u Dodatku, a ovdje slijede grafički prikazi ovisnosti energije i tlaka o deformaciji (Slike 18 i 19).

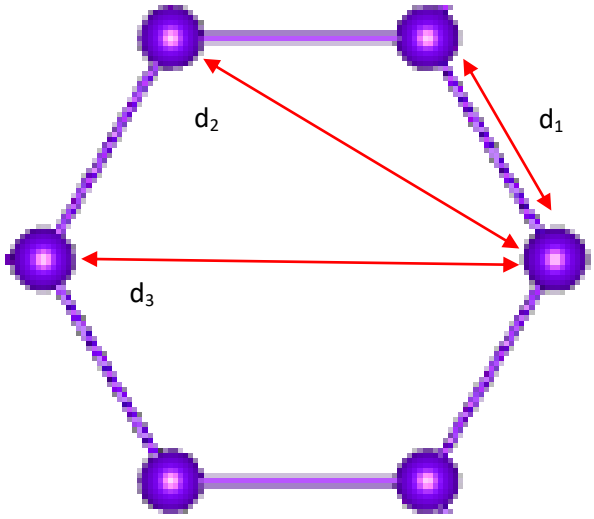


Slika 18. Ovisnost energije kristalne ćelije dvodimenzionalnog indija o dvoosnoj deformacjii i uvećani dio grafa za pozitivnu deformaciju, tj. rastezanje

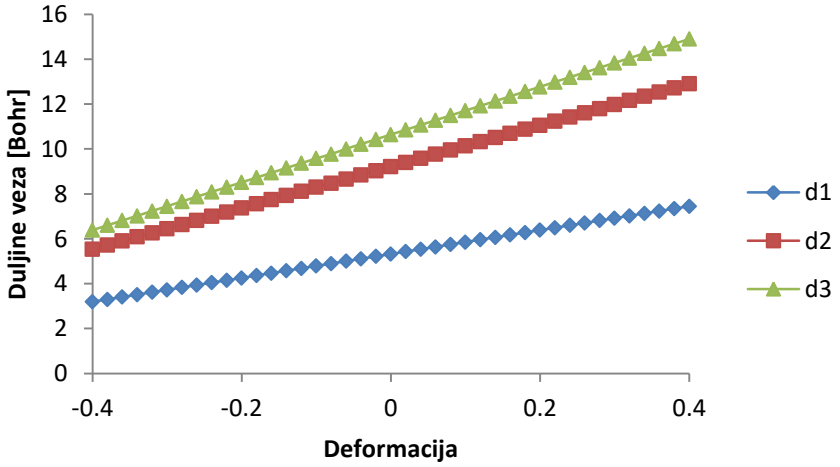


Slika 19. Ovisnost tlaka na kristalnu ćeliju dvodimenzionalnog indija o dvoosnoj deformaciji i uvećani dio grafa za pozitivnu deformaciju, tj. rastezanje

Iz položaja atoma očitanih iz izlazne datoteke određene su i grafički prikazane (slika 21) udaljenosti među atomima. Udaljenost od atoma do njegovog prvog susjeda u heksagonskoj strukturi označena je s d_1, udaljenost drugih susjeda s d_2 , a udaljenost trećih susjeda s d_3 (Slika 20).



Slika 20. Struktura indijena s označenim udaljenostima d_1, d_2 i d_3

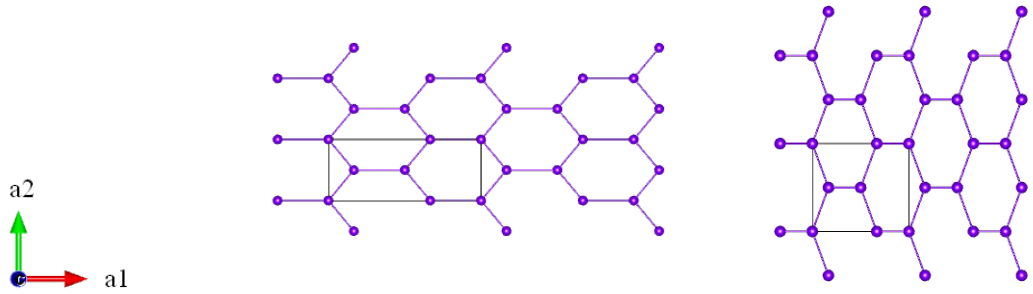


Slika 21. Ovisnost duljina veza o dvoosnoj deformaciji

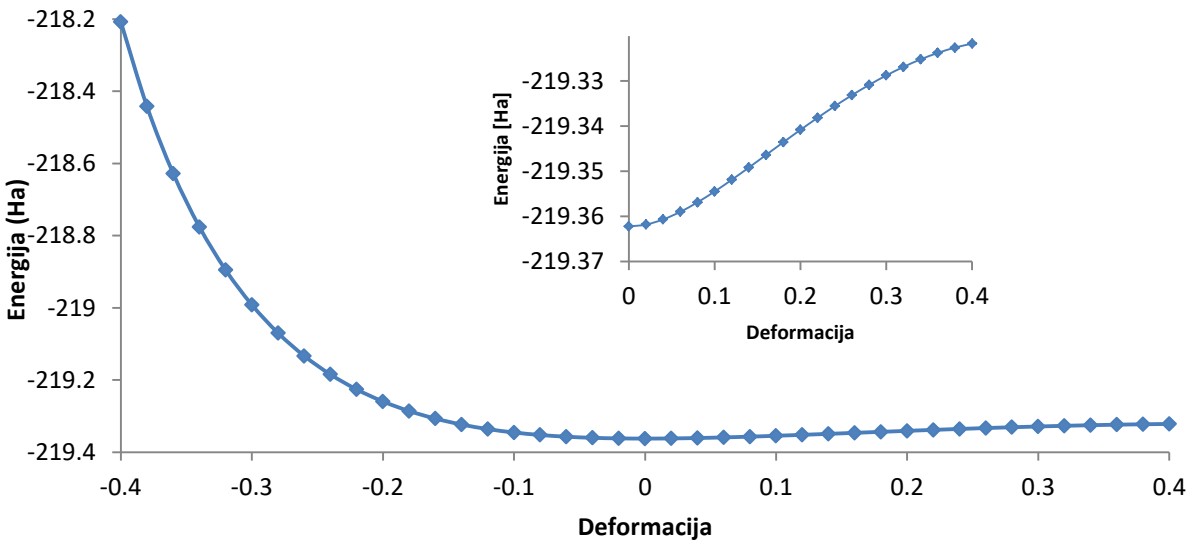
6.6.2. Naslonjač (armchair) deformacija kristalne ćelije

Naslonjač (engl. armchair) deformacija kristalne ćelije (Slika 22) je deformacija u smjeru veze između gornja dva atoma u heksagonalnoj kristalnoj rešetki, tj. u smjeru vektora $\overrightarrow{a_1}$. U proračunima je ostvarena tako što je u ulaznoj datoteci mijenjana dimenzija ćelije a_1, dok je

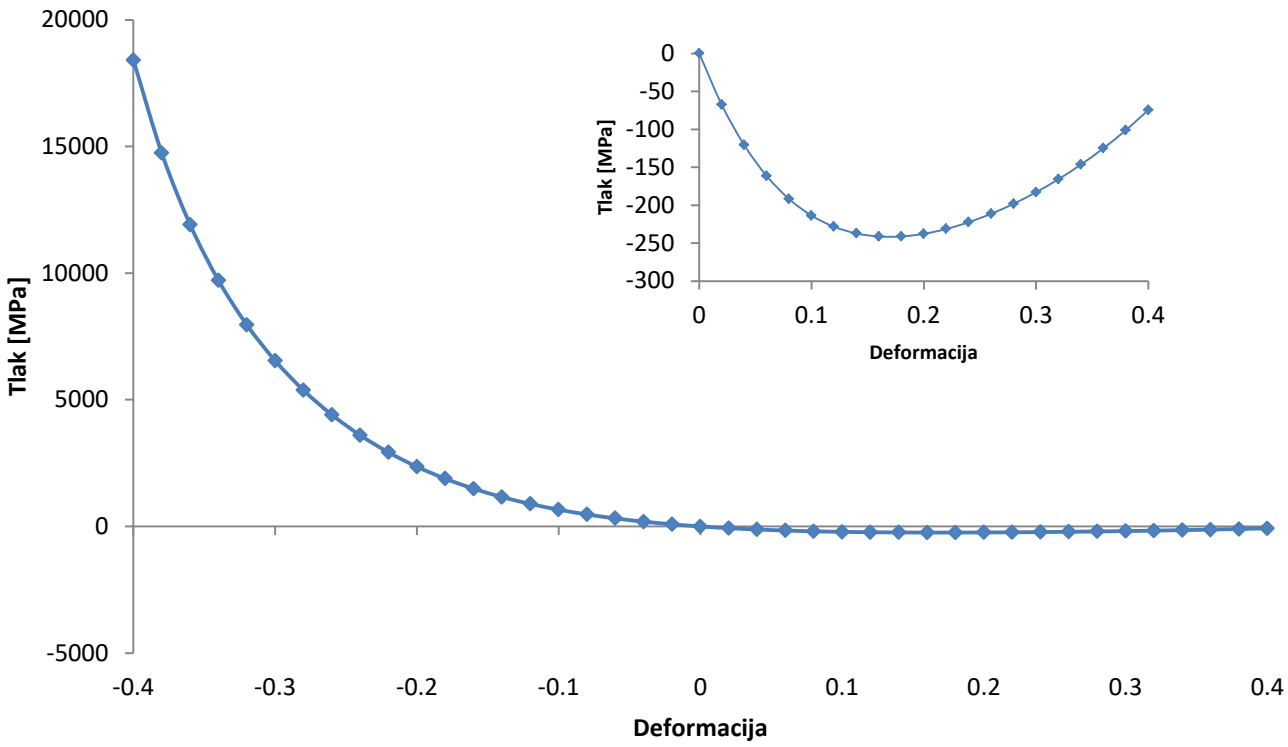
dimenzija a_2 postavljena na početnu vrijednost (prema [32]). Prilikom svakog proračuna obavljena su oba ciklusa (Set 1 i Set 2). Prvi ciklus bio je jednak kao u proračunima dvoosne deformacije. U drugom ciklusu varijabla optcell postavljena je na vrijednost 5, čime je određena relaksirana (tj. ravnotežna) dimenzija ćelije a_2 uz držanje ostalih dviju dimenzija konstantnima. Iz izlazne datoteke očitavane su iste veličine kao pri dvoosnoj deformaciji, te još relaksirana vrijednost dimenzije ćelije a_2 (Slike 23 – 26).



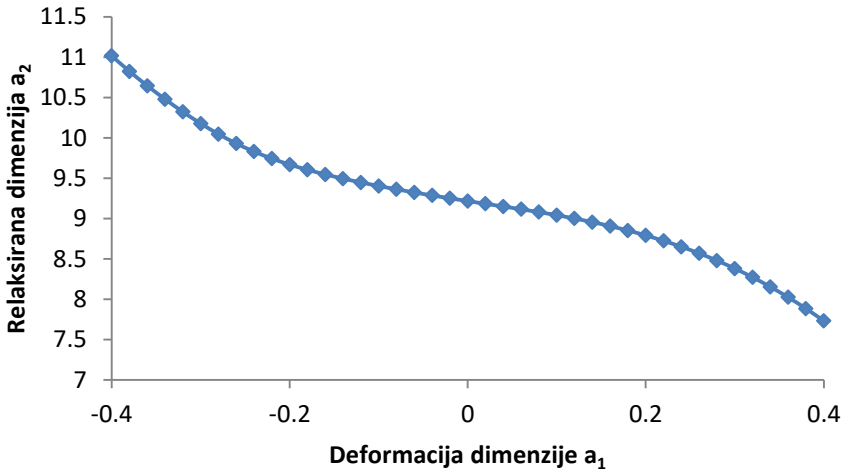
Slika 22. Kristalna struktura indijena rastegnutog (lijevo) i stegnutog (desno) u naslonjač smjeru



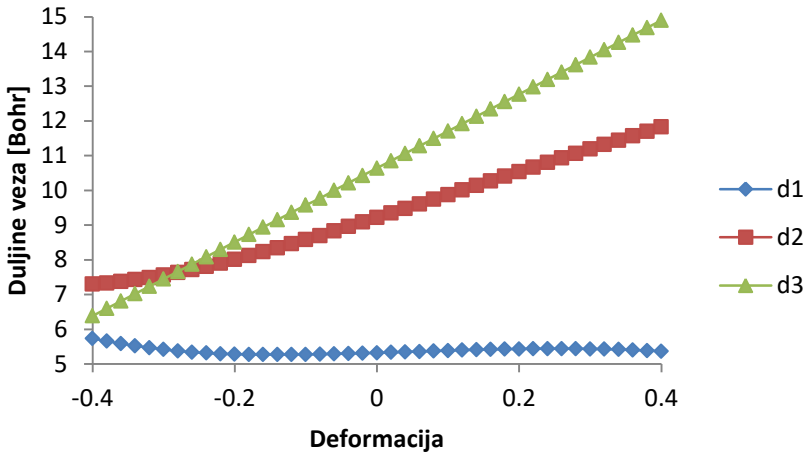
Slika 23. Ovisnost energije kristalne ćelije dvodimenzionalnog indija o naslonjač deformaciji i uvećani dio grafa za pozitivnu deformaciju, tj. rastezanje



Slika 24. Ovisnost tlaka na kristalnu ćeliju dvodimenzionalnog indija o naslonjač deformaciji i uvećani dio grafa za pozitivnu deformaciju, tj. rastezanje



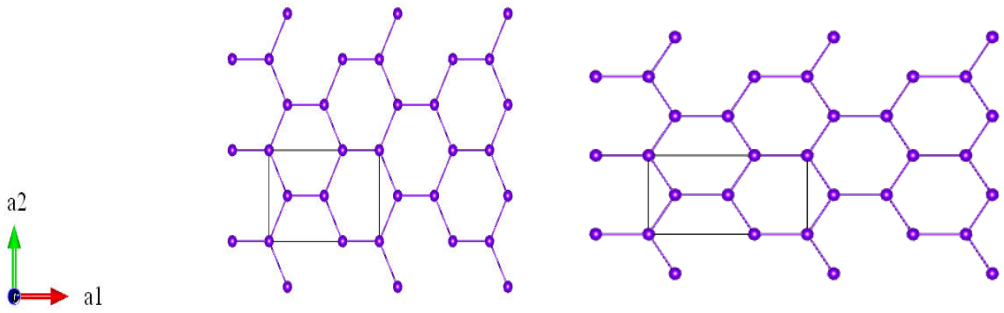
Slika 25. Ovisnost relaksirane dimenzije kristalne ćelije a_2 dvodimenzionalnog indija o deformaciji dimenzije a_1 pri naslonjač deformaciji



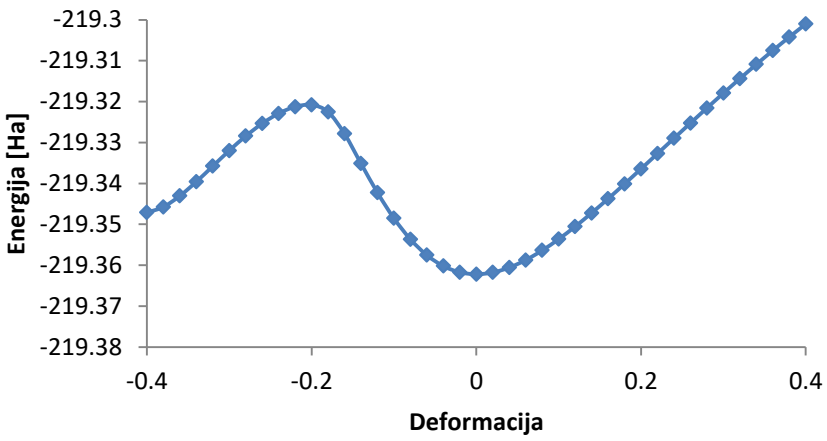
Slika 26.Ovisnost duljina veza o naslonjač deformaciji

6.6.3. Cik-cak (zigzag) deformacija kristalne ćelije

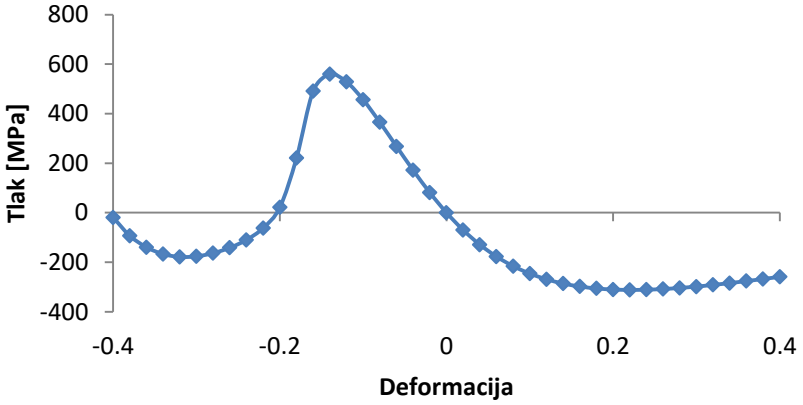
Cik-cak (engl. zigzag) deformacija kristalne ćelije (Slika 27) je deformacija u smjeru okomitom na naslonjač deformaciju (tj. u smjeru vektora $\overrightarrow{a_2}$). U proračunima je ostvarena tako što je u ulaznoj datoteci mijenjana dimenzija ćelije a_2, dok je dimenzija a_1 postavljena na početnu vrijednost. Ponovo su prilikom svakog proračuna obavljena oba ciklusa, uz prvi ciklus jednak kao u proračunima dvoosne i naslonjač deformacije. U drugom ciklusu varijabla optcell postavljena je na vrijednost 4, čime je relaksirana dimenzija ćelije a_1 uz držanje ostalih dviju dimenzija konstantnima. Kako je pri velikim negativnim deformacijama relaksirana dimenzija a_1 bila mnogo veća od početne vrijednosti, bilo je potrebno povećavati varijablu dilatmx. Iz izlazne datoteke očitavane su iste veličine kao pri dvoosnoj deformaciji te relaksirana vrijednost dimenzije ćelije a_1 (Slike 28 – 31).



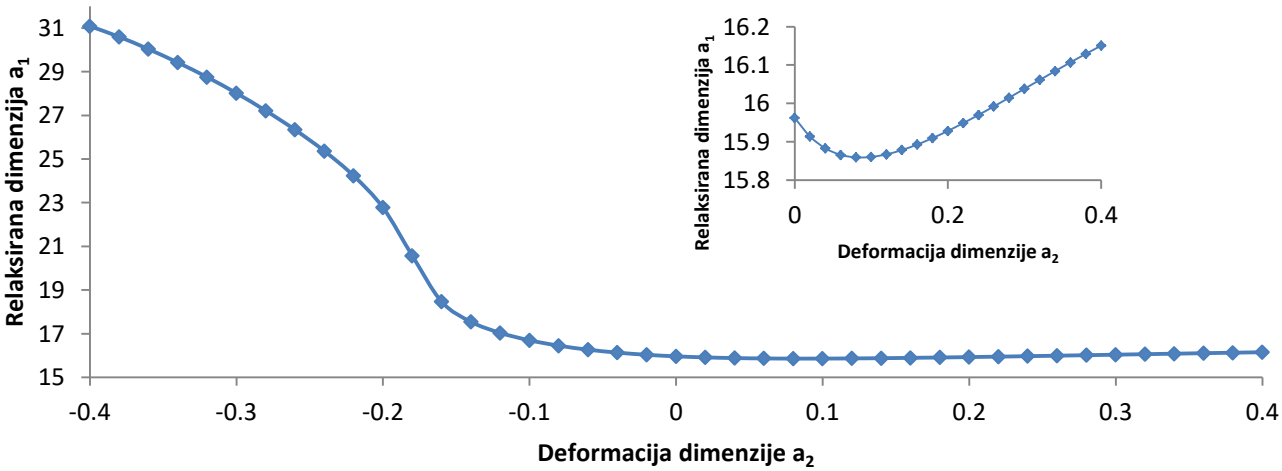
Slika 27. Kristalna struktura indijena rastegnutog (lijevo) i stegnutog (desno) u cik-cak smjeru



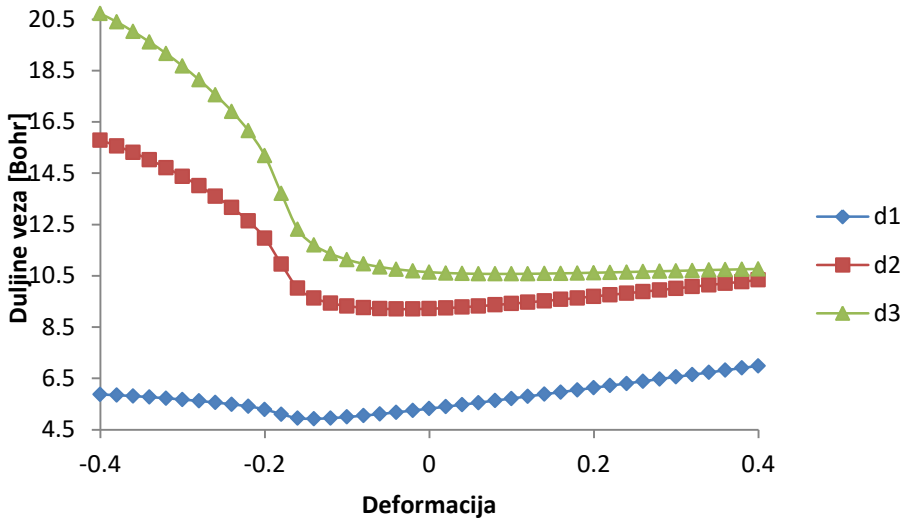
Slika 28. Ovisnost energije kristalne ćelije dvodimenzionalnog indija o cik-cak deformaciji



Slika 29. Ovisnost tlaka na kristalnu ćeliju dvodimenzionalnog indija o cik-cak deformaciji



Slika 30. Ovisnost relaksirane dimenzije kristalne ćelije a_1 dvodimenzionalnog indija o deformaciji dimenzije a_2 pri cik-cak deformaciji i uvećani dio grafa za pozitivnu deformaciju, tj. rastezanje



Slika 31. Ovisnost duljina veza o cik-cak deformaciji

6.6.4. Rasprava o rezultatima

Grafovi koji prikazuju ovisnost energije i tlaka kristalne ćelije o deformaciji otkrivaju kako se materijal ponaša pri stezanju ili rastezanju. Naprezanje se u teorijskim istraživanjima može izračunati deriviranjem energije po deformaciji [29]. Ovisno o naprezanju, razlikuju se četiri područja deformacije: linearno elastična, nelinearno elastična, plastična i pucanje materijala [29]. U linearno elastičnom području vrijedi Hookov zakon. Graf ovisnosti tlaka o deformaciji je pravac, a graf ovisnosti energije o deformaciji ima oblik parabole, što je najbolje vidljivo na grafu za cik-cak deformaciju u rasponu deformacija od -20% do 20% (Slika 28). U nelinearno elastičnom području Hookov zakon više ne vrijedi, ali deformacije su još uvijek elastične, tj. materijal se nakon uklanjanja naprezanja vraća u prvobitni oblik. U tom području iznos tlaka se sve brže povećava s deformacijom, što je vidljivo na svim grafovima osim kod negativne cik-cak deformacije. Oblik grafa je isti i kada elastična deformacija prijeđe u plastičnu [25], pa se točka u kojoj se to događa ne može odrediti pri teorijskom istraživanju. Na grafovima za pozitivnu deformaciju kod dvoosne i naslonjač deformacije te za oba smjera cik-cak deformacije vidi se i da se iznos tlaka nakon toga počne sve sporije povećavati, da bi se potom krenuo smanjivati. U tom području deformacija je vjerojatno plastična [25]. Objašnjenje ovakvog ponašanja pri većim deformacijama moglo bi biti u faznim prijelazima. Udaljenosti među atomima mogu utjecati na veze među atomima, što može dovesti do promjene nekih

svojstava materijala. To izlazi iz okvira ovog rada. Za detaljnije ispitivanje ovih pojava trebalo bi proučiti elastična svojstva pri velikim deformacijama i vibracijska svojstva kristalne ćelije.

Iz različitog ponašanja pri naslonjač i cik-cak deformaciji slijedi zaključak da je indijen anizotropan pri većim deformacijama (dok je pri malim deformacijama transverzalno izotropan kako slijedi iz tenzora elastičnosti i podatljivosti).

Slike 25 i 30 pokazuju Poissonov efekt pri jednoosnoj (uniaksijalnoj) deformaciji, no na Slici 30 desno vidi se i da pri većim pozitivnim cik-cak deformacijama indijen ima negativan Poissonov omjer. Negativan Poissonov omjer ranije je opažen i za grafen pri pozitivnim deformacijama većim od 6%, a objašnjen je time što se pri rastezanju produljuju veze među atomima, što rezultira produljenjem obje dimenzije kristalne ćelije, a taj efekt pri većim deformacijama nadvladava smanjenje dimenzije okomite na produljenje zbog promjene kutova u ćeliji [35]. Materijali s negativnim Poissonovim omjerom pogodni su za senzore mehaničkog pritiska jer su osjetljiviji na hidrostatski tlak te mogu apsorbirati više energije bez pucanja, pa su otporniji na oštećenje [36, 37].

Slike 26 i 31 pokazuju da se pri većim deformacijama događa smanjenje duljine veza prvih susjeda prilikom širenja strukture (naslonjač deformacija), odnosno povećanje prilikom skupljanja strukture (naslonjač i cik-cak deformacija), što ide u prilog pretpostavci o faznom prijelazu.

7. ZAKLJUČAK

Planarni indijen stabilan je s energijskog stajališta s obzirom na male deformacije, što se vidi iz grafova ovisnosti energije kristalne ćelije o deformaciji – deformirane strukture imaju veće energije od nedeformiranih. Za male deformacije planarni indijen je transverzalno izotropan, što se očituje iz simetrije tenzora elastičnosti. Youngov modul elastičnosti je 11 puta manji nego kod grafena, što znači da je indijen vrlo fleksibilan, a to je vrlo povoljno za modifikaciju svojstava mehaničkom deformacijom, poput promjene širine energijskog procjepa i time i elektronskih svojstava. Poissonov omjer kod malih deformacija je 21% manji nego kod grafena.

Pri velikim deformacijama planarni indijen je anizotropan, tj. pokazuje različita svojstva pri deformacijama u naslonjač i cik-cak smjerovima. Pri sva tri izvedena tipa deformacije (dvoosnoj, naslonjač i cik-cak) pri manjim je deformacijama vidljiv linearni odnos tlaka i deformacije, tj. linearno elastično ponašanje, od kojeg se odstupa pri većim deformacijama. Pri pozitivnoj dvoosnoj i naslonjač deformaciji i oba smjera cik-cak deformacije u području deformacija većih od 10% dolazi i do opadanja iznosa tlaka s daljnjim povećanjem deformacije. Objašnjenje ovakvog ponašanja tlaka moglo bi biti u faznim prijelazima. Pri pozitivnoj cik-cak deformaciji većoj od 8% planarni indijen ima negativan Poissonov omjer.

Ovim istraživanjem pokazano je da je planarni indijen vrlo fleksibilan dvodimenzionalni materijal pogodan za primjene koje zahtijevaju ultratanke slojeve materijala koji se laku deformiraju pri primjeni manjih sila.

8. LITERATURA

[1] Mas-Ballesste, R.; Gomez-Navarro, C.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F. 2D materials: to graphene and beyond. // Nanoscale. 3, 2011.; str. 20-30.

[2] Gusev, A. I. Nanostructured material // Glossary of nanotechnology and related terms. 2011. URL: http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371

[3] Nanoparticle Applications and Uses. // Understanding Nanotechnology. URL: https://www.understandingnano.com/nanoparticles.html

[4] Li, X.; Sun, M.; Wei, X.; Shan, C.; Chen, Q. 1D Piezoelectric Material Based Nanogenerators: Methods, Materials and Property Optimization. // Nanomaterials. Vol. 8(4), 2018.; str. 188.

[5] Li, Z. *et al*. 2D materials advances: from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications. // 2D materials. 3, 2016.

[6] Hastings, J.; Owen, G.; Dekker, A.; Ennis, M.; Kale, N.; Muthukrishnan, V.; Turner, S.; Swainston, N.; Mendes, P.; Steinbeck, C. ChEBI in 2016: Improved services and an expanding collection of metabolites. // Nucleic Acids Research, 2016. URL: http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=36973

[7] Kaleem, J. 3D Electronics Get a Boost from 2D Materials. 2017. URL: https://www.engineering.com/ElectronicsDesign/ElectronicsDesignArticles/ArticleID/14099/3D-Electronics-Get-a-Boost-from-2D-Materials.aspx

[8] Pandey, R. Electron transport in low-dimensional nitride heterostructures. // 2D Nanomaterials and Emerging Technologies / Osijek: Odjel za fiziku, 2017., str. 6-7.

[9] Single – layer MoS_2 transistors. // Nano – TCAD. 2015. URL: https://www.nano-tcad.ethz.ch/en/more-information/research/ultimate-device-scaling/single-layer-mos2-transistors.html

[10] Novoselov, K. S.; Castro Neto, A. H. Two – dimensional crystals – based heterostructures: materials with tailored properties. // Physica Scripta, 2012.

[11] Cao, G. Atomistic Studies of Mechanical Properties of Graphene. // Polymers. 6, 2014.; str. 2404-2432.

[12] Wei, Q.; Peng, X. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. // Applied Physics Letters. 104, str. 251915, 2014.

[13] Rushton, P. P. Towards a non-local density functional description of exchange and correlation. // Doctoral thesis, Durham University, 2002.

[14] Kohn, W. Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. // Rev. Mod. Phys. 71, str. 1253-1265, 1999.

[15] Cuevas, J. C. Introduction to density functional theory. // Universität Karlsruhe, 2010.

[16] Hasnip, P. J. Electronic structure, plane waves and pseudopotentials. // DFT Spectroscopy Workshop / University of Cambridge, 2009.

[17] Bošnjaković, D. Visokotlačni fazni prijelazi kristala silicija, diplomski rad // Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera, Odjel za fiziku, 2011.

[18] Gonze, X. *et al*. Recent developments in the ABINIT software package. // Comp. Phys. Comm. 205, str. 106, 2016.

[19] http://abinit.org

[20] Bengone, O.; Alouani, M.; Blőchl, P.; Hugel, J. Implementation of the Projector Augmented Wave LDA + U Method: Application to the Electronic Structure of NiO. // Phys. Rev. B Condens. Matter Phys. Vol. 62, str. 16392-16401, 2000.

[21] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. // J. Chem. Phys., Vol. 105, No. 22, 1996.

[22] Aryasetiawan, F.; Gunnarsson, O. The GW method. // Rep. Prog. Phys. Vol. 61, str. 237, 1998.

[23] Gonze, X. *et al*. ABINIT : first- principles approach to material and nanosystem properties. // Comp. Phys. Comm. 180, str. 2582, 2009.

[24] Gonze, X. *et al*. A brief introduction to the ABINIT software package. // Comp. Phys. Comm. 220, str. 558, 2005.

[25] Roylance, D. Mechanical Properties of Materials. // Cambridge, MA, USA: Massachusetts Institute of Technology, 2008.

[26] Burnley, P. Tensors: Stress, Strain and Elasticity. Las Vegas: University of Nevada, 2018. URL: https://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/tensors.html

[27] Singh, D.; Gupta, S. K.; Lukačević, I.; Sonvane, Y. Indiene 2D monolayer: a new nanoelectronic material. RSC Advances, 2016., 6, str. 8006 – 8014

[28] Constitutive Equations. // Techniques of Structural Analysis and Design / Radovitzky, R. Cambridge, MA, USA: Massachusetts Institute of Technology, 2013. URL: http://web.mit.edu/16.20/homepage/3_Constitutive/Constitutive_files/module_3_with_solutions.pdf

[29] Peng, Q.; Liang, C.; Ji, W.; De, S. A First Principles Investigation of the Mechanical Properties of g – TIN. Modeling and Numerical Simulation of Material Science, 2012., 2, str. 76 – 84

[30] Anisotropic Elasticity. // Solid Mechanics Part I / Kelly, P. A. 2018. URL: http://homepages.engineering.auckland.ac.nz/~pkel015/SolidMechanicsBooks/Part_I/

[31] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three – dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr., 2011., 44, str. 1272 – 1276. URL: http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970

[32] Liu, F.; Ming, P.; Li, J. *Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. // Phys. Rev. B, 2007., Vol. 76, 064120

[33] https://docs.abinit.org/variables/basic/#ixc

[34] Peng, Q.; Zamiri, A. R.; De, S. Mechanics properties of Mono-layer Hexagonal Borone Nitride: Ab initio study // Comput. Mater. Sci., 56, 11, 2012.

[35] Akinwande, D. e*t al*. A review of mechanics and mechanical properties of 2D materials – Graphene and beyond. // Extreme Mechanics Letters, 2017., 13, str. 42 – 77

[36] Lakes, R. S. Negative Poisson's ratio materials. // Science, 238, str. 551, 1987.

[37] Larsen, U. D.; Sigmund, O.; Bouwstra, S. Design and Fabrication of Compliant Micromechanisms and Structures with Negative Poisson's Ratio. // Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 6, No. 2, 1997.

ŽIVOTOPIS

Goran Horvat rođen je 8. listopada 1986. U Osijeku, a živi u Ladimirevcima. Završio je osnovnu školu u Ladimirevcima i opću gimnaziju u Srednjoj školi Valpovo. 2011. godine upisao se na Sveučilišni preddiplomski studij fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. 2015. godine završio je taj studij i upisao Sveučilišni diplomski studij fizike i informatike. Član je Studentske udruge mladih astronoma TARDIS.

DODATAK

Datoteka in_relax.in

```
#indiene
#Structural optimization run

 ndtset    2

# Set 1 : Internal coordinate optimization

 ionmov?1   2       # Use BFGS algorithm for structural optimization
  ntime?1   50      # Maximum number of optimization steps
optcell?1   0       # Relax only reduced coordinates
 tolmxf?1   1.0e-8  # Optimization is converged when maximum force
                    # (Hartree/Bohr) is less than this maximum
 natfix?1   4        # Fix the position of one symmetry-equivalent atom
                    # in doing the structural optimization
 iatfix?1   1 2 3 4     # Choose atoms 1 and 2 as the fixed atom
chkprim?1   0

# Set 2 : Lattice parameter relaxation (including re-optimization of
#         internal coordinates)

dilatmx?2   1.2     # Maximum scaling allowed for lattice parameters
getxred?2   -1      # Start with relaxed coordinates from dataset 1
 getwfk?2   -1      # Start with wave functions from dataset 1
 ionmov?2   2       # Use BFGS algorithm
  ntime?2   50      # Maximum number of optimization steps
optcell?2   9       # Optimize the cell geometry while keeping the first,
second
                    # or third vector unchanged
 tolmxf?2   1.0e-8  # Convergence limit for forces as above
strfact?2   100     # Test convergence of stresses (Hartree/bohr^3) by
                    # multiplying by this factor and applying force
                    # convergence test
 natfix?2   4
 iatfix?2   1 2 3 4
 chkprim?2  0

#Common input data

#strtarget  -0.000169949145 -0.000169949145 -0.000169949145 0.0 0.0 0.0
#targeting 5 GPa

#Starting approximation for the unit cell
   acell   15.9553708374 9.211837648879 40.0
   rprim   1.0 0.0 0.0
           0.0 1.0 0.0
           0.0 0.0 1.0

#Definition of the atom types and atoms
   natom   4
  ntypat   1
   typat   1  1  1  1
   znucl   49 49 49 49
```

```
#Starting approximation for atomic positions in REDUCED coordinates
    xred   0.00       0.00  0.00
           0.1666666  0.50  0.00
           0.50       0.50  0.00
           0.6666666  0.00  0.00

#Gives the number of bands, explicitely (do not take the default)
   nband   32
  occopt   3
  tsmear   0.02

#Definition of the plane wave basis set
    ecut   60
  ecutsm   0.5

#Definition of the k-point grid
  kptopt   1              # Use symmetry and treat only inequivalent
points
   ngkpt   14 14 1
 nshiftk   1
  shiftk   0.0 0.0 0.5

#Definition of the self-consistency procedure
    iscf  7              # Use Pulay mixing sheme for SCF cycle
#npulayit  7               # Number of Pulay iterations
#  nnsclo  2               # Number of non-self consistent loops
#   nline  6               # Number of line minimisations
   nstep  100            # Maxiumum number of SCF iterations
  tolvrs  1.0d-18        # Strict tolerance on (squared) residual of the
                         # SCF potential needed for accurate forces and
                         # stresses in the structural optimization, and
                         # accurate wave functions in the RF calculations

#Define xc approximation
    ixc   3
```

Datoteka in_elastic.in

```
#indiene
#Response function calculation for:
#    * rigid-atom elastic tensor
#    * rigid-atom piezoelectric tensor
#    * interatomic force constants at gamma
#*****************************************

ndtset   3

# Set 1 : Initial self-consistent run
#************************************
  iscf1   7
kptopt1   1
tolvrs1   1.0d-18

# Set 2 : Calculate the ddk wf's
#*******************************
getwfk2  -1
  iscf2  -3
```

```
kptopt2   2
  nqpt2   1
   qpt2   0 0 0
rfelfd2   2
 rfdir2   1 1 1
tolwfr2   1.0d-20

# Set 3 : response-function calculations for all needed perturbations
#*********************************************************************
 getddk3  -1
 getwfk3  -2
   iscf3   7
 kptopt3   2
   nqpt3   1
    qpt3   0 0 0
 rfphon3   1
rfatpol3   1 2
 rfstrs3   3
  rfdir3   1 1 1
 tolvrs3   1.0d-14

# Common input data

#Unit cell
#*********
acell   2*9.211837648 40.0
rprim   1.0 0.0       0.0
       -0.5 0.8660254 0.0
        0.0 0.0       1.0

#Atoms info
#**********
natom    2
ntypat   1
typat    1  1
xred     1/3  2/3  0.00
         2/3  1/3  0.00
znucl    49 49

#Plane wave basis set
#********************
ecut     60
ecutsm   0.5

#k-point mesh
#************
nshiftk  1
shiftk   0.0  0.0  0.5
ngkpt    14 14 1

#XC info & occupance options
#***************************
ixc      3
nband    15
occopt   3
tsmear   0.02

#SCF info
```

```
#********
nstep    100
```

Datoteka in_mrgddb_elast.in

```
trf.ddb.out
indiene
2
in_o_DS1_DDB
in_o_DS3_DDB
```

Datoteka in_telast.in

```
#the input file for the anaddb code

  elaflag  1  #the flag for the elastic constant
piezoflag  1  #the flag for the piezoelectric constant
instrflag  0  #the flag for the internal strain tensor

#the effective charge part
   chneut  1  !enforce Born effective charge neutrality
# This line added when defaults were changed (v5.3) to keep the previous,
old behaviour
  asr 1
  symdynmat 0
```

Tablični prikaz rezultata dvoosne deformacije kristalne rešetke

Naprezanje	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,4	2,1183551	-215,45713	127110	5,872225	15,78561	20,72208
-0,38	2,2619325	-216,27355	97257	5,845241	15,56284	20,3978
-0,36	2,4102174	-216,91883	74942	5,809503	15,30294	20,02148
-0,34	2,5632097	-217,43422	58060	5,769384	15,01968	19,61147
-0,32	2,7209094	-217,84652	45122	5,725043	14,71257	19,16682
-0,3	2,8831670	-218,17671	35100	5,675313	14,37449	18,67709
-0,28	3,0504313	-218,44095	27284	5,619543	14,00501	18,14172
-0,26	3,2222535	-218,65195	21165	5,558372	13,60274	17,55786
-0,24	3,3987831	-218,81988	16369	5,489458	13,15657	16,90924
-0,22	3,5800201	-218,95298	12607	5,406024	12,6369	16,15340
-0,2	3,7659646	-219,05789	9657,2	5,290782	11,96823	15,18198
-0,18	3,9566166	-219,14001	7343,5	5,102478	10,95768	13,71390
-0,16	4,1519760	-219,20371	5528,7	4,945548	10,01244	12,31182
-0,14	4,3520330	-219,25253	4105,6	4,925146	9,626557	11,69731
-0,12	4,5568172	-219,28931	2990,8	4,950451	9,434962	11,35883
-0,1	4,7662990	-219,31639	2119,7	4,994179	9,321778	11,13137
-0,08	4,9713313	-219,33499	1467,3	5,048401	9,253336	10,96703
-0,06	5,1993849	-219,3487	918,51	5,109686	9,215179	10,84533
-0,04	5,4229890	-219,35678	519,09	5,176989	9,19982	10,75504

Naprezanje	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,02	5,6513007	-219,36099	219,66	5,247382	9,201148	10,68888
0	5,8843197	-219,36222	-0,0023	5,320801	9,215905	10,64161
0,02	6,1220462	-219,36121	-157,09	5,396744	9,241409	10,60932
0,04	6,3644802	-219,35854	-267,32	5,474573	9,275367	10,58881
0,06	6,6116216	-219,35466	-343,4	5,553925	9,315959	10,57743
0,08	6,8634705	-219,3499	-394,7	5,635365	9,362256	10,57303
0,1	7,1200269	-219,3445	-427,56	5,716868	9,411969	10,57380
0,12	7,3812907	-219,33867	-446,53	5,799125	9,464738	10,57841
0,14	7,6472619	-219,33255	-454,91	5,881987	9,519868	10,58585
0,16	7,9179406	-219,32626	-455,45	5,965354	9,576889	10,59541
0,18	8,1933268	-219,31989	-450,24	6,049152	9,635477	10,60662
0,2	8,4734204	-219,31353	-440,97	6,134224	9,695935	10,61908
0,22	8,7582215	-219,30721	-428,89	6,218732	9,756978	10,63259
0,24	9,0477300	-219,3001	-414,96	6,303531	9,818968	10,64684
0,26	9,3419460	-219,29487	-399,92	6,388588	9,881772	10,66165
0,28	9,6408694	-219,28889	-384,26	6,473875	9,945264	10,67682
0,3	9,9445003	-219,28307	-368,39	6,559366	10,00933	10,69219
0,32	10,252839	-219,2774	-352,49	6,645038	10,07388	10,70761
0,34	10,565884	-219,2719	-336,82	6,731787	10,13941	10,72293
0,36	10,883677	-219,26657	-321,46	6,817761	10,20463	10,73803
0,38	11,206098	-219,26141	-306,45	6,903858	10,27007	10,75277
0,4	11,533267	-219,25642	-291,97	6,990063	10,33565	10,76705

Tablični prikaz rezultata naslonjač deformacije kristalne rešetke

Naprezanje	a_2' (Bohr)	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,4	11,01489	4,219783	-218,208	18405	5,733608	7,298388	6,385
-0,38	10,82305	4,284501	-218,442	14738	5,657645	7,33262	6,598
-0,36	10,6448	4,349871	-218,628	11914	5,587834	7,376965	6,811
-0,34	10,47794	4,415488	-218,776	9711,5	5,525455	7,429579	7,023
-0,32	10,32181	4,481502	-218,895	7960,2	5,468857	7,489144	7,236
-0,3	10,17723	4,548693	-218,992	6542,0	5,418945	7,557023	7,449
-0,28	10,04601	4,618331	-219,070	5376,1	5,375663	7,63198	7,662
-0,26	9,929877	4,691745	-219,133	4407,9	5,341178	7,715663	7,875
-0,24	9,829200	4,769694	-219,185	3599,3	5,314669	7,807026	8,088
-0,22	9,742752	4,852159	-219,226	2922,9	5,294551	7,904488	8,300
-0,2	9,668362	4,938575	-219,259	2357,3	5,281661	8,008591	8,513
-0,18	9,603535	5,028098	-219,286	1885,0	5,274498	8,117512	8,726
-0,16	9,546065	5,119911	-219,307	1491,0	5,270366	8,229548	8,939
-0,14	9,494339	5,213411	-219,323	1162,6	5,269778	8,345664	9,152
-0,12	9,446994	5,308051	-219,336	889,24	5,271784	8,463684	9,365

Naprezanje	a_2' (Bohr)	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,1	9,403066	5,403445	-219,345	661,95	5,27595	8,584865	9,577
-0,08	9,361885	5,499331	-219,352	473,42	5,280101	8,69629	9,772
-0,06	9,322952	5,595515	-219,357	317,59	5,290025	8,832291	10,003
-0,04	9,285855	5,69183	-219,36	189,4	5,299028	8,958963	10,216
-0,02	9,250300	5,788162	-219,362	84,693	5,309281	9,087117	10,429
0	9,215894	5,88432	-219,362	-0,0023	5,320801	9,215905	10,642
0,02	9,182245	5,980092	-219,362	-67,605	5,333311	9,346352	10,854
0,04	9,148687	6,075065	-219,361	-120,67	5,346112	9,477058	11,067
0,06	9,114558	6,168793	-219,359	-161,43	5,359215	9,609391	11,280
0,08	9,079024	6,260682	-219,357	-191,86	5,372271	9,742257	11,493
0,1	9,041184	6,350044	-219,354	-213,69	5,384907	9,874543	11,706
0,12	9,000173	6,436172	-219,352	-228,42	5,397331	10,00782	11,919
0,14	8,955312	6,518450	-219,349	-237,25	5,408188	10,14017	12,131
0,16	8,905804	6,596141	-219,346	-241,26	5,417724	10,27321	12,344
0,18	8,851114	6,668662	-219,344	-241,22	5,42576	10,40597	12,557
0,2	8,790561	6,735295	-219,341	-237,76	5,432067	10,53743	12,770
0,22	8,723680	6,795451	-219,338	-231,38	5,43711	10,66934	12,983
0,24	8,649850	6,848399	-219,336	-222,48	5,43952	10,80072	13,196
0,26	8,568434	6,893357	-219,333	-211,33	5,439708	10,93058	13,408
0,28	8,478756	6,929483	-219,331	-198,12	5,437495	11,0607	13,621
0,3	8,380125	6,955888	-219,329	-182,93	5,433351	11,19008	13,834
0,32	8,271635	6,971465	-219,327	-165,74	5,425784	11,31774	14,047
0,34	8,152876	6,975485	-219,325	-146,45	5,415401	11,44554	14,260
0,36	8,023560	6,967305	-219,324	-124,98	5,40225	11,57168	14,473
0,38	7,883208	6,946097	-219,323	-101,09	5,386324	11,69805	14,685
0,4	7,732238	6,911814	-219,322	-74,539	5,368659	11,82392	14,898

Tablični prikaz rezultata cik-cak deformacije kristalne rešetke

Naprezanje	a_1' (Bohr)	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,4	31,08313	6,875012	-219,347	-19,108	5,872225	15,78561	20,72208
-0,38	30,59670	6,993005	-219,346	-93,461	5,845241	15,56284	20,39780
-0,36	30,03222	7,085407	-219,343	-139,72	5,809503	15,30294	20,02148
-0,34	29,41721	7,157195	-219,34	-167,06	5,769384	15,01968	19,61147
-0,32	28,75023	7,206886	-219,336	-178,66	5,725043	14,71257	19,16682
-0,3	28,01563	7,229295	-219,332	-176,25	5,675313	14,37449	18,67709
-0,28	27,21259	7,222704	-219,328	-163,31	5,619543	14,00501	18,14172
-0,26	26,33679	7,184424	-219,325	-141,54	5,558372	13,60274	17,55786
-0,24	25,36386	7,106019	-219,323	-109,53	5,489458	13,15657	16,90924
-0,22	24,23009	6,967022	-219,321	-61,693	5,406024	12,6369	16,15340
-0,2	22,77296	6,715943	-219,321	21,834	5,290782	11,96823	15,18198
-0,18	20,57085	6,218185	-219,323	221,13	5,102478	10,95768	13,71390

Naprezanje	a_1' (Bohr)	Obujam (10^3 Bohr^3)	Energija (Ha)	Tlak (MPa)	d_1 (Bohr)	d_2 (Bohr)	d_3 (Bohr)
-0,16	18,46773	5,718608	-219,328	491,62	4,945548	10,01244	12,31182
-0,14	17,54597	5,562541	-219,335	559,35	4,925146	9,626557	11,69731
-0,12	17,03825	5,527199	-219,342	528,12	4,950451	9,434962	11,35883
-0,1	16,69706	5,53962	-219,349	455,94	4,994179	9,321778	11,13137
-0,08	16,45055	5,579119	-219,354	365,03	5,048401	9,253336	10,96703
-0,06	16,26800	5,637149	-219,358	267,57	5,109686	9,215179	10,84533
-0,04	16,13256	5,709159	-219,360	171,20	5,176989	9,19982	10,75504
-0,02	16,03332	5,792248	-219,362	80,953	5,247382	9,201148	10,68888
0	15,96242	5,88432	-219,362	-0,0023	5,320801	9,215905	10,64161
0,02	15,91397	5,983789	-219,362	-70,125	5,396744	9,241409	10,60932
0,04	15,88322	6,089328	-219,361	-129,08	5,474573	9,275367	10,58881
0,06	15,86615	6,199758	-219,359	-177,33	5,553925	9,315959	10,57743
0,08	15,85955	6,314108	-219,356	-215,87	5,635365	9,362256	10,57303
0,1	15,86069	6,431501	-219,354	-245,93	5,716868	9,411969	10,57380
0,12	15,86762	6,551297	-219,351	-268,90	5,799125	9,464738	10,57841
0,14	15,87878	6,672973	-219,347	-285,98	5,881987	9,519868	10,58585
0,16	15,89311	6,796174	-219,344	-297,93	5,965354	9,576889	10,59541
0,18	15,90993	6,920663	-219,34	-305,80	6,049152	9,635477	10,60662
0,2	15,92862	7,046232	-219,336	-310,22	6,134224	9,695935	10,61908
0,22	15,94889	7,172782	-219,333	-311,76	6,218732	9,756978	10,63259
0,24	15,97026	7,300141	-219,329	-310,95	6,303531	9,818968	10,64684
0,26	15,99247	7,428200	-219,325	-308,18	6,388588	9,881772	10,66165
0,28	16,01523	7,556846	-219,322	-303,82	6,473875	9,945264	10,67682
0,3	16,03829	7,685972	-219,318	-298,21	6,559366	10,00933	10,69219
0,32	16,06141	7,815472	-219,314	-291,59	6,645038	10,07388	10,70761
0,34	16,08440	7,945242	-219,311	-284,16	6,731787	10,13941	10,72293
0,36	16,10704	8,07518	-219,308	-276,16	6,817761	10,20463	10,73803
0,38	16,12916	8,205182	-219,304	-267,73	6,903858	10,27007	10,75277
0,4	16,15058	8,335152	-219,301	-259,00	6,990063	10,33565	10,76705