

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Bakalářská práce

**Strukturní vlastnosti dichalkogenidů přechodných kovů
pomocí lokalizovaných orbitalů**

Autor práce:	Radim Mach
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	prezenční
Vedoucí bakalářské práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Olomouc 2017

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne.....

.....
podpis

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu Mgr. Petru Lazarovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi věnoval při vypracovávání práce.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Radim Mach

Název práce: Strukturní vlastnosti dichalkogenidů přechodných kovů
pomocí lokalizovaných orbitalů

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Vedoucí práce: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Rok obhajoby práce 2017

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá výpočtem mřížkových parametrů, elektronických vlastností a stability jednotlivých polytypů ditelluridu molybdenu a ditelluridu wolframu pomocí teorie funkcionálu hustoty a lokalizovaných orbitalů v programu FHI aims. Výpočet mřížkových parametrů byl proveden funkcionály PBE-MBD, PBE-TS a PBE. Je zde také testován vliv velikosti báze na hodnoty mřížkových parametrů.

Klíčová slova: Dichalkogenidy přechodných kovů, ditellurid molybdenu, ditellurid wolframu, teorie funkcionálu hustoty, FHIaims

Počet stran: 44

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Radim Mach
Title:	Structural properties of transition metal dichalcogenides using localized orbitals
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
The year of presentation:	2017

Abstract:

This bachelor thesis is focused on calculation of the lattice parameters, electronic properties and thermodynamical stability of various polytypes of molybdenum ditelluride and tungsten ditelluride using density functional theory and localized orbitals in program package FHI aims. I tested the performance of several exchange-correlation functionals (PBE-MBD, PBE-TS and PBE) for the calculation of the lattice parameters. It was also tested how basis set size and various computational parameters affect calculated lattice parameters.

Keywords:	Transition metal dichalcogenides, molybdenum ditelluride, tungsten ditelluride, density functional theory, FHI aims
Number of pages:	44
Language:	Czech

Obsah

1	Úvod	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Dichalkogenidy přechodných kovů	8
2.2	Struktura, vlastnosti a využití MoTe_2 a WTe_2	10
2.3	Metody přípravy dichalkogenidů přechodných kovů	11
2.3.1	Chemická depozice z plynné fáze	11
2.3.2	Roztokové metody	12
2.3.3	Chemická exfoliace	12
2.3.4	Epitaxe molekulárních svazků (MBE)	13
2.4	Kvantově chemické výpočty	14
2.4.1	Bezčasová Schrödingerova rovnice	15
2.4.2	Teorie funkcionálu hustoty	16
2.4.3	Výměnný korelační funkcionál	17
2.5	Kvantově chemické programy	18
3	Praktická část.....	22
3.1	Cíl práce	22
3.2	Nastavení výpočetních parametrů	22
3.3	Výpočet mřížkových parametrů MoTe_2	23
3.4	Výpočet mřížkových parametrů WTe_2	27
3.5	Hustota elektronových stavů	31
3.6	Exfoliační energie.....	38
4	Závěr.....	40
5	Summary	42
6	Reference.....	43

1 Úvod

V současné době jsou nanomateriály intenzivně zkoumané pro své unikátní vlastnosti, kterých je možné využít ve všech odvětvích lidské činnosti od medicíny přes technologii čištění vody, až po elektroniku a procesy, které mohou sloužit k získávání energie. Pod nanomateriály můžeme zařadit látky, které mají aspoň jeden ze svých rozměrů pod 100 nm, a právě podle dimenzionality je dělíme na 0D materiály, které jsou omezeny ve všech třech dimenzích, 1D materiály jsou omezeny ve dvou dimenzích a 2D materiály, které jsou omezeny pouze v jedné dimenzi.

Zájmem této bakalářské práce jsou dichalkogenidy přechodných kovů (transition metal dichalcogenides-TMDs), které jsou vhodnými kandidáty pro přípravu nových 2D materiálů. TMDs patří mezi vrstevnaté krystaly, které je možné exfoliovat na jednotlivé monovrstvy. Každá monovrstva má složení MX_2 , kde M reprezentuje atom přechodného kovu a X je atom chalkogenu. Atomy přechodného kovu jsou vmezeřeny mezi dvěma vrstvami atomů chalkogenů. Díky velkému výběru přechodných kovů a trojici chalkogenů (S, Se, Te) tak máme možnost získat na výběr nemalé množství materiálů. Navíc u dichalkogenidů se běžně vyskytuje polymorfie. MoTe_2 a WTe_2 se vyskytují ve 4 polytypech, z nichž každý má jinou strukturu a jiné vlastnosti.

Tyto 2D materiály by mohly najít uplatnění v elektronice při konstrukci tranzistorů, kondenzátorů, nebo jako elektrody u výkonných lithiových bateriích. Dále je lze použít jako katalyzátory při chemických reakcích nebo využít elektrokatalytické vlastnosti při HER(hydrogen evolution reaction) reakci, která by mohla sloužit k získávání vodíku. Dále lze využít jejich optických vlastností ke konstrukci solárních panelů.

Tato práce se zabývá výpočtem mřížkových parametrů pro polytypy 1T, 2H, Td a 1T' MoTe_2 a WTe_2 a určení elektronických vlastností těchto struktur metodou teorie funkcionálu hustoty (DFT- density functional theory) v programu FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations), který využívá báze lokalizovaných orbitalů. Byl testován vliv velikosti báze atomových orbitalů na vypočítané výsledky. Dále byl proveden výpočet exfoliační energie u struktury 2H MoTe_2 a byla vypočítána energie jednotlivých struktur a diskutována jejich stabilita.

2 Teoretická část

2.1 Dichalkogenidy přechodných kovů

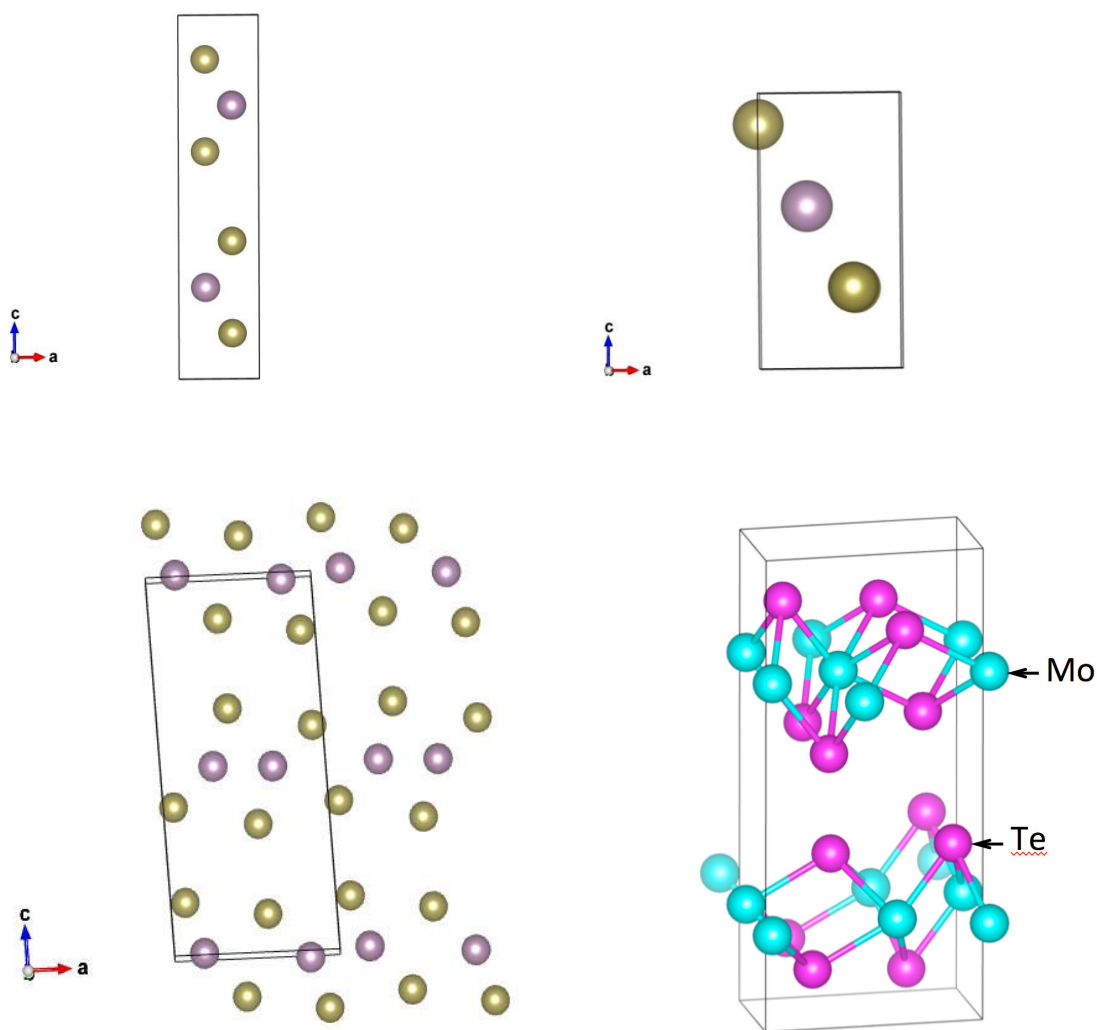
V současné době patří dichalkogenidy přechodných kovů (TMDs) mezi potenciální prekurzory pro přípravu nových 2D materiálů. Jak vyplývá z názvu, tyto sloučeniny jsou složeny z atomů přechodných kovů a atomů chalkogenů. Jejich stechiometrie je 1:2 a jsou tedy často zapisovány pomocí vzorce MX_2 , kde M reprezentuje atom přechodného kovu (např. Ti, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W) a X je atom chalkogenu (S, Se, Te). Krystal je tvořen jednotlivými vrstvami X-M-X, kde mezi kovem a chalkogenem je koordinačně-kovalentní vazba. Tloušťka jedné takové vrstvy se pohybuje průměrně okolo 6-7 Å. Mezi jednotlivými vrstvami působí slabé van der Waalsovy síly, podobně jako u grafitu. Atomy přechodného kovu jsou tedy vmezeřeny mezi dvěma vrstvami chalkogenových atomů a každý kovový atom je obklopen 6 atomy chalkogenu [1, 2].

Tyto materiály mají zajímavé elektrické vlastnosti, které je možné využít v elektronice. Elektronické vlastnosti dichalkogenidů nejvíce ovlivňují příspěvky d-orbitalů atomů přechodných kovů. Přechodné kovy od skupiny 4 do skupiny 10 mají různý počet elektronů v d-orbitalech, které mohou přispívat do pásové struktury a podle jejího zaplnění budou látky vodiče, polokovy nebo polovodiče. Tyto materiály mají různé elektronické vlastnosti od polovodičů (MoTe_2) přes polokovy až po kovy a supravodiče (NbSe_2). Elektronické vlastnosti materiálu, respektive jestli bude materiál přímý nebo nepřímý polovodič a jakou bude mít šířku zakázaného pásu, výrazně závisí na počtu vrstev, ze kterých je složen. U polovodičových monovrstev jako MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 a WSe_2 se ukazuje, že patří mezi přímé polovodiče se šířkou zakázaného pásu mezi 1-2 eV. Tyto monovrstvy mohou vykazovat také zajímavé optické vlastnosti, které opět závisí na šířce zakázaného pásu, kdy při dodání dostatečné energie dojde k přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního, za vytvoření kvazičástice excitonu. Krystaly těchto polovodičů složené z mnoha vrstev řadíme mezi nepřímé polovodiče [1, 3].

Dichalkogenidy přechodných prvků by mohly nalézt uplatnění v technických aplikacích. Jako příklad lze uvést jejich možné využití ke konstrukci výkonných lithium iontových baterií. U těchto baterií katoda obsahuje směsný oxid lithia (např. LiCoO_2) a jako anoda se v současnosti používá grafit, avšak stále je potřeba zvětšovat kapacitu těchto baterií a

proto se hledají stále nové materiály namísto grafitu. Ukazuje se, že zde by se daly použít právě dichalkogenidy, díky jejich dobré chemické stabilitě a vrstevnaté struktuře, ve které by mohly migrovat elektrony [4].

Ve své práci se zabývám dvěma zástupci dichalkogenidů a to MoTe_2 a WTe_2 , které mají konformace 1T, 1T', 2H a Td. Číslice před písmenem vyjadřuje počet vrstev, ze kterých se skládá elementární buňka. T značí trigonálně prismatickou koordinaci, zatímco H hexagonální koordinaci.



Obr.č. 1: Na obrázcích jsou zobrazeny elementární buňky pro struktury 2H, 1T, 1T' a Td (Td struktura převzata z [5]).

2.2 Struktura, vlastnosti a využití MoTe₂ a WTe₂

Pro MoTe₂ existují tři stabilní struktury, kterými jsou hexagonální (α -fáze nebo 2H), monoklinická (β -fáze nebo 1T') a orthorombická (γ -fáze nebo Td). Krystaly všech tří struktur jsou černé a mají zrcadlový lesk. 1T' fáze má distorzní CdI₂ strukturu (Obvykle u dichalkogenidů označovanou jako 1T) v prostorové grupě P2₁/m. Atomy Mo jsou koordinovány se 6 atomy Te, které jsou posunuty z oktaedrických pozic 1T struktury ve směru osy b, což má za následek klikatý řetězec atomů podél osy b. Toto posunutí má také za následek nakřivení úhlu mezi osami b a c na hodnotu 93,9°. 1T' fáze je také označována jako vysokoteplotní fáze a při ochlazení přechází na nízkoteplotní fázi Td, která má podobné uspořádání atomů jako 1T', ale liší se v hodnotě úhlu mezi osami 90° a svou prostorovou grupou symetrie Pmn2₁. Pro 1T je elementární buňka tvořena jednou vrstvou se třemi atomy a tato fáze je nestabilní. 2H fáze je tvořena dvěma vrstvami, které jsou zrcadlově uspořádané [6].

U MoTe₂ se jednotlivé konformace mohou vyskytovat v závislosti na teplotě. Při laboratorní teplotě je nejvíce stabilní 2H konformace, krystalizující v hexagonální soustavě. Jestliže budeme zvyšovat teplotu nad 500°C začne přecházet fáze 2H na fázi 1T' a při teplotě 820°C je přechod dokončen a vyskytuje se fáze 1T', která má monoklinickou strukturu [7]. Při teplotě -13°C se transformuje 1T' na fázi Td, která je orthorombická. 1T fáze je nestabilní a lze ji připravit při teplotě nad 916°C v atmosféře H₂ a CO₂, ale postupně se přeměňuje na 1T'. Pro jednotlivé struktury byla vypočtena fononová spektra a v případě 1T struktury se v nich vyskytují záporné hodnoty frekvence, které naznačují, že struktura je nestabilní. Ve spektrech ostatních polytypů MoTe₂ jsou pouze kladné hodnoty frekvence [8].

Co se týká elektrických vlastností, řadíme 2H konformaci mezi polovodiče, 1T' fáze má kovový charakter a Td fáze patří mezi tzv. Weylovy polokovy, což jsou v současné době intenzivně zkoumané materiály, kvůli jejich možnému budoucímu uplatnění v elektronice [6]. Pro MoTe₂ bylo také experimentálně zjištěno, že se elektrický odpor mění v závislosti na teplotě a tlaku. Při experimentu byla 1T' struktura ochlazována z teploty 300 K na teplotu 8 K, kdy očekávaně došlo ke snížení rezistivity. V tomto experimentu byl také

zkoumán vliv zvyšování tlaku na strukturu $1T'$ z počátečního tlaku 0,76 GPa na tlak 34,9 GPa. Zajímavé je zjištění, že při teplotě 300 K a při tlaku 34,9 GPa má hodnota rezistivity přibližně dvakrát nižší hodnotu než při tlaku 0,76 GPa a stejné teplotě, zatímco při teplotě 8 K je rozdíl rezistivity při tlacích 0,76 GPa a 34,9 GPa minimální, takto řízená supravodivost by dala využít kvantové informatice [9].

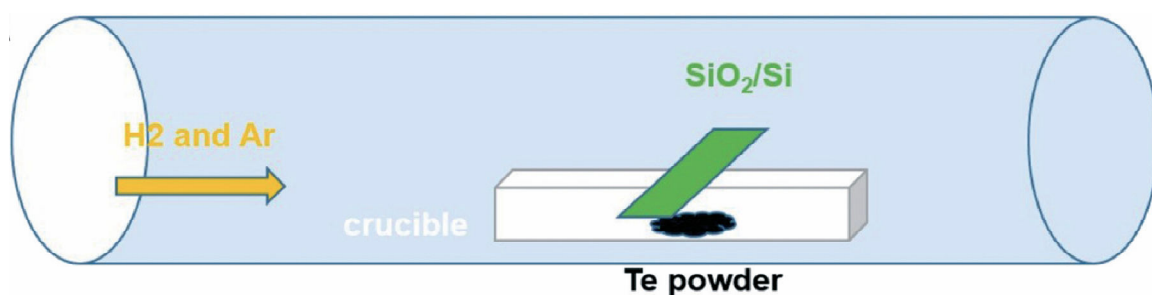
WTe_2 se může vyskytovat ve stejném uspořádání jako $MoTe_2$ tedy v $1T$, $1T'$, $2H$ a Td fázi. Za běžných podmínek krystalizuje v orthorombické struktuře Td , což je odlišné od ostatních dichalkogenidů. Čistý orthorombický monokrystal má stříbřitě šedou barvu. Fázová přeměna mezi jednotlivými fázemi je možná změnou tlaku. Bylo výpočetně předpovězeno, že fáze Td přechází na fázi $1T'$ při 5 GPa a poté při 10 GPa nastane přechod mezi fázemi $1T'$ na $2H$. U WTe_2 se může vyskytovat supravodivost, která je též závislá na teplotě a tlaku. Kritický tlak pro vznik supravodivosti se pohybuje od 2,5 GPa do 10,5 GPa. Kritická teplota dosahuje maxima okolo 6-7 K a klesá s rostoucím tlakem. Původ supravodivosti tohoto materiálu není znám a stále čeká na své plné objasnění [10]. Nejstabilnější Td fáze také vykazuje velkou magnetorezistenci při nízkých teplotách. Magnetorezistence je závislost elektrického odporu materiálu na velikosti vnějšího magnetického pole do kterého je materiál vložen a právě u WTe_2 byla zjištěna hodnota pozitivní magnetorezistence 452 700 % při 4,5 K a magnetickém poli 14,7 T. Při teplotě 0,53 K a magnetickém poli 60 T byla hodnota magnetorezistence dokonce 13 000 000 %. Díky takovéto magnetorezistenci by se dal WTe_2 použít ke konstrukci senzorů na měření magnetického pole v nízkých teplotách. Další možností je kombinování vrstev WTe_2 s jinými magnetickými vrstvami. Výsledné hybridní struktury by mohly nalézt uplatnění v magnetických senzorech nebo záznamových médiích [11].

2.3 Metody přípravy dichalkogenidů přechodných kovů

2.3.1 Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition-CVD) je důležitá metoda pro přípravu anorganických tenkých vrstev. Uskutečňuje se při vysokých teplotách, kdy dochází k chemické reakci mezi látkami v plynném stavu a substrátem. Vrstva vzniklého

materiálu roste na povrchu substrátu. Jako substrát lze použít SiO_2/Si , který je obvykle potažen vrstvou kovu nebo oxidu kovu (např. WO_3) a vystaven parám chalkogenu. Jestliže na substrát nanese tenkou vrstvu MoO_3 (1nm), vložíme do pece s parami telluru, které jsou smíchány s argonem a vodíkem při teplotě $700\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny, tak získáme MoTe_2 . Pokud budou páry telluru v nadbytku, bude vznikat konformace 2H, když budou páry telluru v nízké koncentraci, bude vznikat fáze $1\text{T}'$. Takto získané produkty mohou mít vysokou čistotu a pravidelnou strukturu s minimem defektů [12].



Obr. č. 2: Příprava MoTe_2 metodou CVD. Převzato z [12]

2.3.2 Roztokové metody

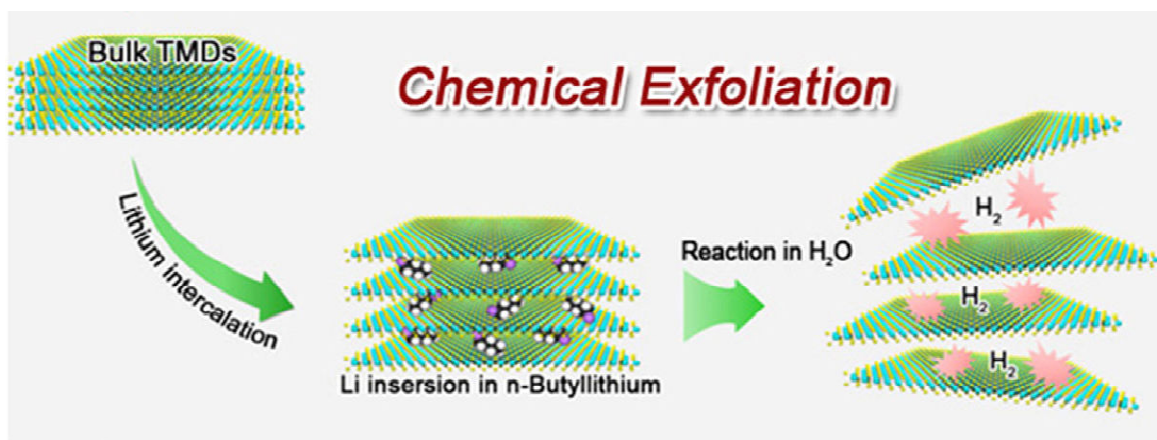
Patří mezi bottom-up chemické metody a nabízejí alternativní přístup k exfoliačním metodám pro přípravu 2Ddichalkogenidů. Zde se tvoří jednotlivé vrstvy ve vysokém výtěžku přímo v roztoku. Touto metodou se podařilo připravit ZrS_2 reakcí ZrCl_4 s CS_2 v prostředí oleylaminu při $300\text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Tento postup byl později rozšířen na škálu sulfidů a selenidů 4. a 5. skupiny. I přes tyto úspěchy je syntéza na mokré cestě stále na začátku a je potřeba kontrolovat velikost, tvar syntetizovaného produktu a stabilizovat jednotlivé připravené vrstvy produktu [14].

2.3.3 Chemická exfoliace

Principiálně nejjednodušší metodou je mechanická exfoliace 3D krystalu, která spočívá v odlupování jednotlivých vrstev materiálu pomocí lepicí pásky. Tímto způsobem se podařilo připravit z grafitu grafen [15]. I když mechanická exfoliace může poskytovat kvalitní monovrstvy, tak není vhodná pro přípravu většího množství materiálu, kvůli nízké

výtěžnosti. Zde se jako alternativní přístup jeví chemická exfoliace, která má dva přístupy. Prvním je exfoliace rozpouštědlem a druhým lithiová interkalace. Při exfoliaci rozpouštědlem se přidá prekursor do vhodného rozpouštědla a nechá se na něj působit ultrazvukové vlny. Takto se podařilo připravit MoS_2 a WS_2 za použití N-methylpyrrolidonu jako solventu [16]. Ukazuje se výhodnější použít směs rozpouštědel než čisté rozpouštědlo [17].

Při lithiové interkalaci se využívá reakce lithiového interkalátu s vodou, kdy lithium reaguje s vodou za vzniku vodíku. Nejprve je potřeba připravit lithiový interkalár dichalkogenidu za použití n-butyllithia a dichalkogenidu jako prekursorů v prostředí hexanu. Jestliže se takto připravený interkalát nechá reagovat s vodou, vzniká vodík, který rozdělí materiál na jednotlivé vrstvy. Nevýhodou této metody je že interkalace Li mezi vrstvy dichalkogenidu trvá delší dobu (48 hodin). Alternativní a rychlejší cestou je Li interkalace za použití elektrického proudu, kdy jako anoda je lithiová folie a krystal dichalkogenidu slouží jako katoda. Po působení proudu po několika hodinách opět Li interkalát rozložíme pomocí vody [18].

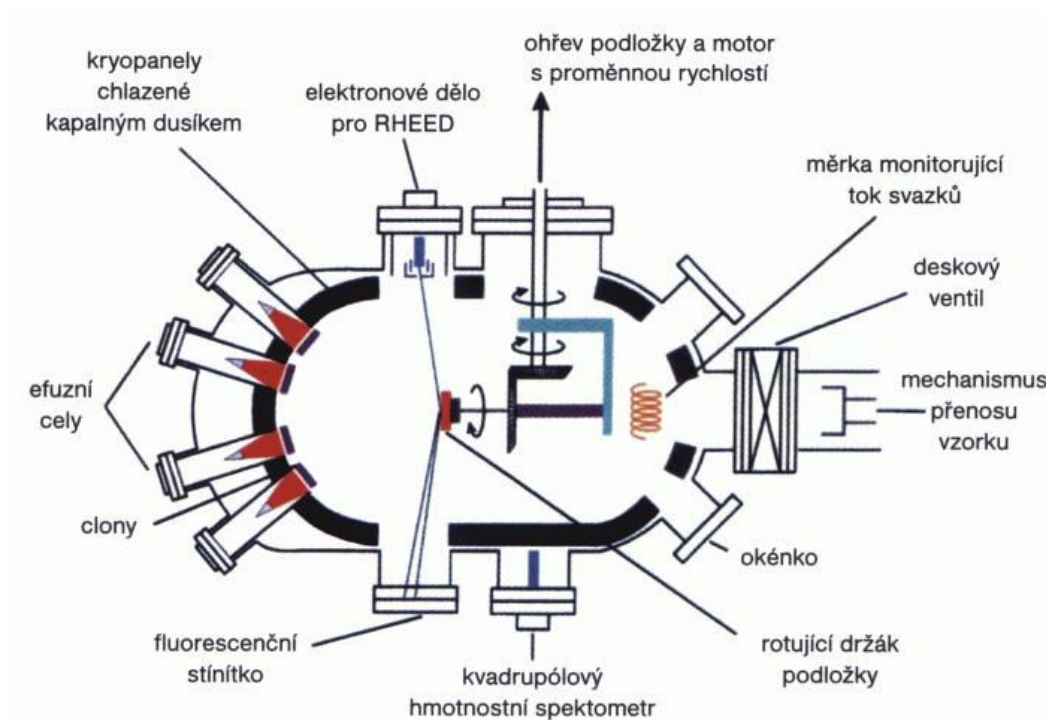


Obr. č. 3: Obrázek znázorňuje metodu chemické exfoliace, lithiovou interkalaci. Lithium je vmezeřeno mezi vrstvy materiálu a následnou reakcí s vodou dojde k rozpadnutí materiálu na jednotlivé vrstvy. Převzato z [14]

2.3.4 Epitaxe molekulárních svazků (MBE)

Tato metoda umožňuje růst tenkých vrstev krystalu na substrátu. Principem metody spočívá v zahřívání čistých prvků, které jsou uzavřeny ve fúzních celách, na teplotu

sublimace. Materiál v plynném skupenství poté desublimuje na substrátu a může docházet k chemické reakci jednotlivých prvků. Substrát je uložen na otáčivé podložce a může být v průběhu procesu chlazen nebo zahříván. Každá cela má uzavěrku, jejíž otevírání a zavírání je řízeno počítačem. Takto lze regulovat přesné složení a tloušťku připravené vrstvy. Složení připravené vrstvy je sledováno již během jejího růstu metodou difrakce rychlých elektronů (RHEED). Celý proces vyžaduje vysoké vakuum uvnitř růstové komory [19].



Obr. č. 4: Na obrázku je schéma růstové komory MBE s popisem jednotlivých zařízení. Substrát je umístěn na rotující držák podložky. Převzato z [20]

2.4 Kvantově chemické výpočty

V praxi, když potřebujeme studovat vlastnosti a reaktivitu látek tak použijeme vhodné experimentální techniky. Mnohé vlastnosti látek jako například hustota elektronických stavů (DOS), nebo pásová struktura se určují pomocí experimentálních technik velmi obtížně. Proto je vhodné použít kvantově chemické výpočty, které využívají principů kvantové mechaniky pro výpočet vlastností látek na atomární úrovni. Základní úlohou

kvantové chemie je nalezení elektronové vlnové funkce či rozložení elektronové hustoty zkoumané látky, ze kterých je poté možné odvodit velké množství fyzikálních vlastností látky. Výpočty tedy používají přímo Schrödingerovu rovnici, která popisuje chování elektronů v daném systému. Chování elektronů je zodpovědné za mnoho vlastností látek, jako je struktura, stabilita, chemická reaktivita a vodivost.

2.4.1 Bezčasová Schrödingerova rovnice

V kvantové chemii se často řeší časově nezávislé problémy, a proto lze použít časově nezávislou neboli stacionární Schrödingerovu rovnici.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Kde $\hat{H}$ je Hamiltonův operátor neboli Hamiltonián. Je to operátor celkové energie (je dán součtem kinetické a potenciální energie), ψ je vlnová funkce a E označuje vlastní hodnoty energie systému. Tuto rovnici lze řešit analyticky pouze v několika základních případech jako je atom vodíku, lineární harmonický oscilátor nebo částice v ideální potenciálové jámě. V případě složitějších atomů a molekul neumíme nalézt přesné řešení rovnice a musíme použít numerické řešení se zavedením několika aproximací.

Základní aproximací je Born-Oppenheimerova aproximace, která nám dovolí separovat vlnovou funkci na jadernou a elektronovou část. Protože pohyb elektronů je rychlejší než pohyb těžších jader můžeme pohyb jader v mnoha případech zanedbat a hledat řešení rovnice jako pohyb elektronů ve stacionárním poli jader.

Schrödingerova rovnice po zavedení Born-Oppenheimerovy aproximace má tvar

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee})\psi = E\psi \quad (2)$$

Kde $\hat{T}_e$ je kinetická energie elektronů, $\hat{V}_{Je}$ je elektrostatická interakce jader a elektronů a $\hat{V}_{ee}$ vyjadřuje vzájemnou interakci mezi elektrony

I přes zavedení této aproximace, je řešení Schrödingerovy rovnice pro víceelektronové systémy obtížné, proto je potřeba zavést další aproximaci. Touto aproximací je jednoelektronové přiblížení, při kterém neuvažujeme vzájemné působení mezi jednotlivými elektrony, ale interakci jednoho elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů. Tato aproximace je základním principem většiny kvantově chemických metod,

včetně známé Hartree-Fockovy (HF) metody. V důsledku této aproximace můžeme výslednou vlnovou funkci považovat za součin jednoelektronových vlnových funkcí. Abychom obdrželi fyzikálně správné řešení, je potřeba, aby byla vlnová funkce antisymetrická, což znamená, že při záměně souřadnic elektronů vlnová funkce změní znaménko. Tohoto dosáhneme, jestliže celkovou vlnovou funkci budeme hledat ve tvaru Slaterova determinantu

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Kde N je počet elektronů, φ jednoelektronová vlnová funkce

2.4.2 Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory-DFT) je dalším možným přístupem k výpočtu vlastností molekul i pevných látek. Tato metoda nám poskytuje přesnější výpočty než HF metoda, protože zahrnuje korelační energii. DFT neodvozuje vlastnosti kvantového systému z vlnové funkce, která je funkcí 3N souřadnic elektronů, ale tzv. elektronovou hustotu, což je funkce pouhých tří prostorových souřadnic. Platnost této teorie je postavena na Hohenbergových-Kohnových teorémech. celková energie systému elektronů je funkcionálem jejich elektronové hustoty. Z druhého teorému plyne, že celková energie pro elektronová hustotu odpovídající základnímu stavu systému je minimem energie. Při hledání elektronové hustoty bude tedy správná ta, která bude mít nejnižší energii. Toto tvrzení je obdoba variačního principu, ale pro elektronovou hustotu. Elektronovou hustotu lze vyjádřit pomocí orbitalů (φ) jako

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (4)$$

Přesný tvar samotného funkcionálu elektronové hustoty není bohužel znám. Obvykle používaný tvar se skládá ze členů odpovídající kinetické energii elektronů, druhý člen je interakce elektronů, třetí interakce elektronové hustoty a jader poslední člen je tzv.

výměnný-korelační funkcionál. Ten zahrnuje kvantově mechanické efekty a kdybychom jej znali přesně tak můžeme vypočítat přesnou hodnotu nerelativistické energie. Bohužel přesný tvar tohoto funkcionálu neznáme a musíme zavádět další aproximace.

Typický výpočet pomocí DFT probíhá tak, že se snažíme nalézt vhodnou elektronovou hustotu řešením Kohnových-Shamových rovnic, což jsou jednoelektronové rovnice v následujícím tvaru

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

První člen odpovídá kinetické energii elektronu, $V(\vec{r})$ popisuje interakci elektronu a jader, $V_H(\vec{r})$ je Hartreeho potenciál popisující repulzi mezi elektronem a celkovou elektronovou hustotou. Člen $V_{xc}(\vec{r})$ je výměnný-korelační funkcionál. Tyto rovnice se řeší iterativně, podobně jako HF rovnice. Nejprve tedy provedeme počáteční odhad elektronové hustoty, poté řešíme tyto jednoelektronové rovnice a ze získané jednoelektronové vlnové funkce určíme novou elektronovou hustotu a odpovídající energii. Tyto slouží jako vstup do dalšího kroku. Jestliže dosáhneme stavu, kdy se vypočtená hustota neliší od předchozího kroku, pak jsme obdrželi výsledek [21], tzv. self-konzistentní řešení.

2.4.3 Výměnný korelační funkcionál

Přesný tvar tohoto funkcionálu není znám a proto musíme pro jeho vyjádření používat vhodné aproximace. Základní je aproximace lokální hustoty (LDA-Local Density Approximation), tato aproximace je odvozena na základě výměnné-korelační energie homogenního elektronového plynu pro danou hustotu elektronů a poskytuje dobré výsledky v případě klasických kovů, popř. krystalů s homogenním rozložením elektronové hustoty. Spolehlivější výsledky poskytuje aproximace zobecněného gradientu GGA (Generalized Gradient Approximation), kde $V_{xc}(\vec{r})$ obsahuje další parameter, gradient hustoty elektronů. Nejčastěji používaným GGA funkcionálem je Perdew, Burke, Ernzerhof formulace označovaná zkratkou PBE. Dále existují také meta-GGA funkcionály, které obsahují výměnný-korelační člen pro druhou derivaci (Laplacián) elektronové hustoty, nebo hybridní funkcionály, které jsou kombinací DFT a HF metody [22]. Další významnou

skupinou funkcionalů jsou funkcionaly umožňující výpočet slabých nevazebných interakcí. Těchto funkcionalů je poměrně velké množství a v této práci jsou použity dva funkcionaly a to PBE-MBD (many body dispersion) a PBE-TS (Tkatchenko-Scheffler). V případě MBD a TS se jedná o korekce, které počítají disperzní energii a připočtou ji k hodnotě energie počítané funkcionalem PBE. Tyto funkcionaly počítají disperzní energii, z polarizabilit, které získají z elektronové hustoty, MBD poskytuje lepší hodnoty energií, protože při výpočtu uvažuje více členů rozvoje disperzní energie [23].

2.5 Kvantově chemické programy

FHI-aims

Program FHI-aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations) je založen také na DFT teorii, ale na rozdíl od programu VASP je zde vlnová funkce reprezentována pomocí báze lokalizovaných orbitalů. Tento program umožňuje provádět výpočty od malých molekul až pro periodické systémy s 1000 atomy pomocí LDA, GGA, metaGGA funkcionalů, hybridních funkcionalů nebo poruchových metod MP2, RPA, GW. Pro výpočet van der Waalsových interakcí program nabízí korekce s názvy many body dispersion (MBD) a Tkatchenko-Scheffler (TS).

K zahájení výpočtu jsou potřeba vstupní soubory `geometry.in` a `control.in`. Přičemž soubor `geometry.in` obsahuje informace o počítané struktuře, tedy souřadnice jednotlivých atomů a translační vektory popisující elementární buňku. Soubor `control.in` obsahuje parametry výpočtu, jako typ funkcionalu, nastavení relaxace, stop kritéria a počet k-bodů. Do tohoto souboru také vkládáme vybrané báze pro atomy různých prvků. K výběru je velké množství bazových funkcí pro prvky s protonovým číslem 1 až 102 (H-Md), Pro všechny prvky jsou k dispozici soubory s označením *light*, *tight*, *really tight*, které se liší v parametrech jako Hartreeho potenciál, grid samplující elektronovou hustotu. Ke konvergenci energie je v tomto programu podobně jako ve VASPU potřeba nastavit dostatečné množství k-bodů, ale nenastavuje se zde hodnota mezní energie rovinné vlny ENCUT. Místo toho se zde zvětšuje velikost báze zahrnutím dalších orbitalů. Při výpočtu v základním nastavení je použita řada označována jako *First tier*, obsahující kromě minimální báze ještě další přidáné orbitaly s, p a d orbitaly, kdy d orbitalům se říká

polarizační. Tento typ báze se nazývá v kvantové chemii „double zeta(ζ) plus polarization“(DZP). Při testování konvergence se přidávají další řady označované jako *Second tier*, *Third tier*, které obsahují další neobsazené orbitaly.

Výstupní soubor je jeden a obsahuje veškeré informace o výpočtu. Pomocí skriptů které jsou součástí tohoto programového balíku je možno z tohoto souboru získat potřebná data v podobě vhodné k zobrazení ve vizualizačních programech[24]

VASP

VASP (Vienna ab initio simulation package) je počítačový program pro kvantově mechanické výpočty a molekulární dynamiku. Tento program je založen na metodě DFT a vlnovou funkci vyjadřuje pomocí báze rovinných vln a PAW (Projector augmented wave) pseudopotenciálů.

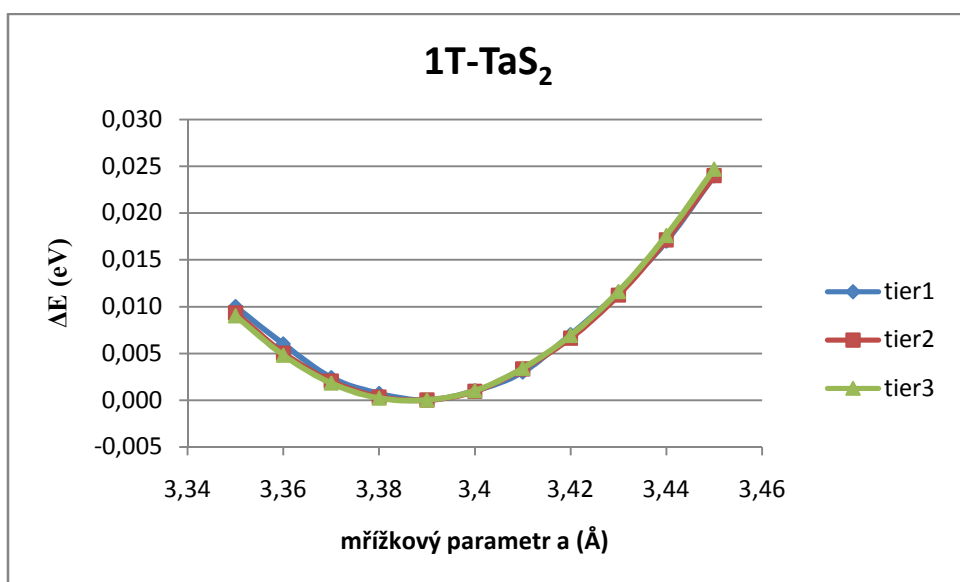
Pro výpočet je potřeba vytvořit vstupní soubory POSCAR, INCAR, KPOINTS, POTCAR. Soubor POSCAR obsahuje informace o geometrii zkoumané struktury. INCAR obsahuje informace o výpočtu jakými je hodnota ENCUT, což je hodnota mezní energie rovinné vlny která bude použita ve výpočtu. Dále soubor obsahuje informace o relaxaci geometrie krystalu nebo molekuly, spinu, a stop kritéria pro self-konzistentní cyklus. Do KPOINTS zadáme počet k-bodů, které samplují Brillouinovu zónu systému. POTCAR obsahuje informace o pseudopotenciálech a atomech které při výpočtu používáme.

Po skončení výpočtu získáme několik výstupních souborů. Nejzákladnějším je OUTCAR, který obsahuje veškerá data o průběhu výpočtu. Jako další výstupní soubory je možno uvést OSZICAR, DOSCAR, EIGENVAL s informacemi o energetické relaxaci, hustotě stavů a pásové struktuře [25].

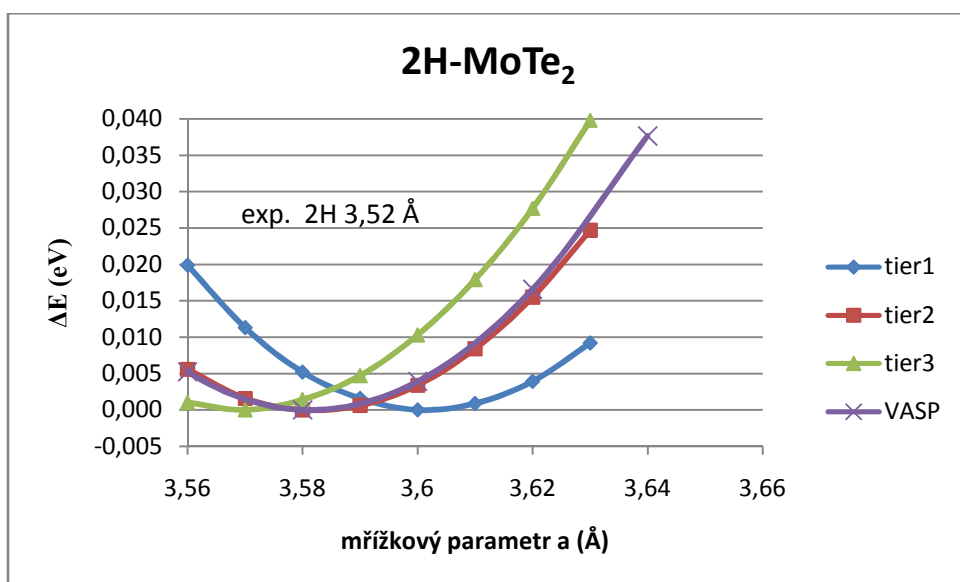
Přesnost výpočtu závisí primárně na počtu k-bodů v prostoru a na hodnotě ENCUT. Tuto hodnotu musíme nastavit dostatečně vysokou, aby získané výsledky byly přesné a zároveň výpočetní čas nebyl dlouhý.

V grafech (Obr. č. 5-7) je zobrazen vliv velikosti báze atomových orbitalů na výpočet mřížkových parametrů pro materiály 1T TaS₂ a 2H MoTe₂ v programu FHI aims. U 1T-

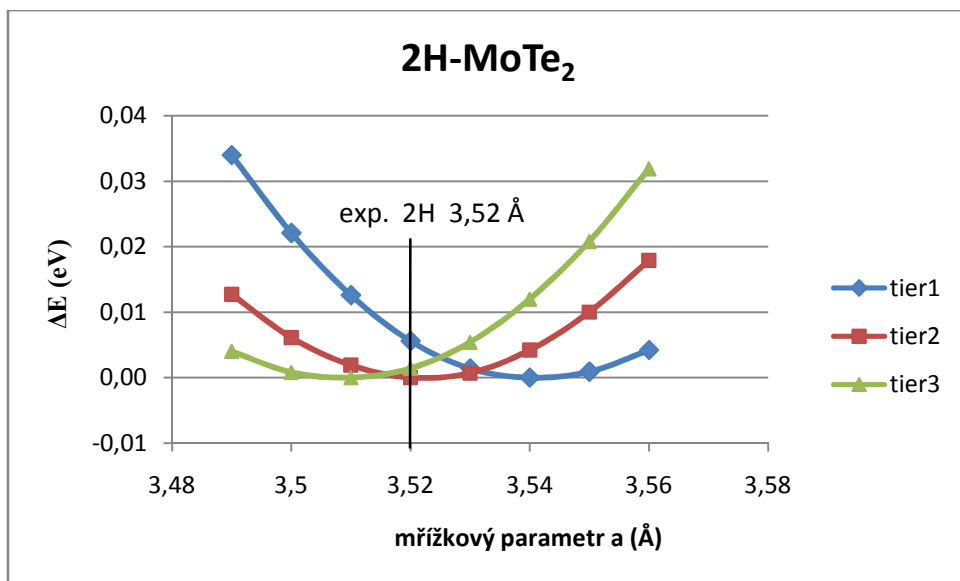
TaS₂ zvyšování velikosti báze nemá vliv na velikost mřížkového parametru a , zato v případě 2H MoTe₂ zvyšování velikosti báze má za následek snižování hodnoty mřížkového parametru, při použití funkcionálu PBE-MBD a PBE. Pro porovnání je v grafu (Obr. 6) uveden i výpočet parametru a pro 2H MoTe₂ v programu VASP, za použití funkcionálu PBE, 12x12x5 k-bodů.



Obr. č. 5: Na grafu je zobrazena závislost mřížkového parametru a pro 1T TaS₂ (funkcionálem PBE) na velikosti báze atomových orbitalů.



Obr. č. 6: V grafu je zobrazena závislost mřížkového parametru a pro 2H MoTe₂ (funkcionálem PBE) na velikosti báze atomových orbitalů.



Obr. č. 7: V grafu je zobrazena závislost mřížkového parametru a pro 2H MoTe₂ (funkcionálem MBD) na velikosti báze atomových orbitalů

3 Praktická část

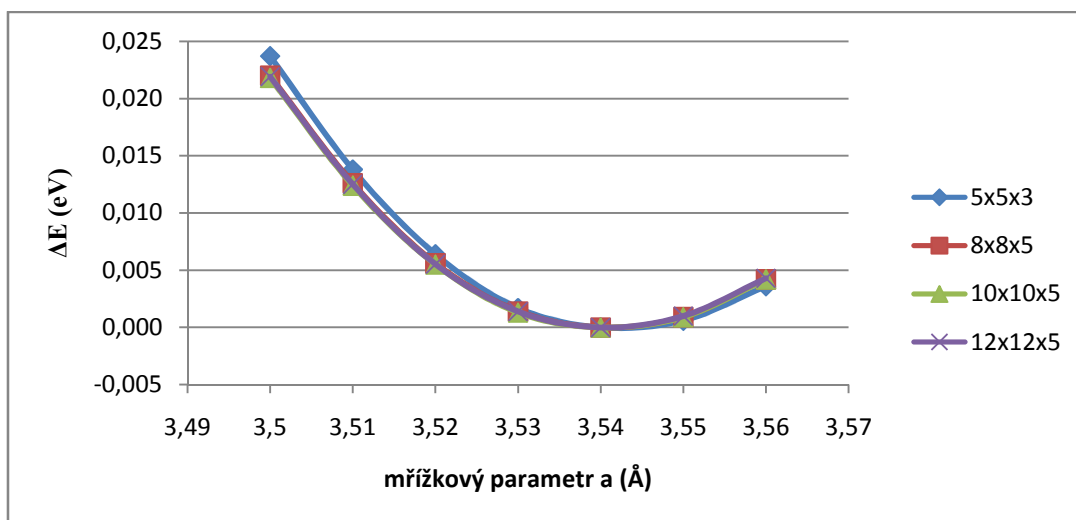
3.1 Cíl práce

Cílem práce bylo optimalizovat geometrii jednotlivých krystalových struktur pro materiály MoTe_2 a WTe_2 vypočítat hodnoty jejich mřížkových parametrů. Dále také testovat vliv velikosti báze atomových orbitalů na mřížkové parametry a určit hodnotu exfoliační energie.

3.2 Nastavení výpočetních parametrů

Výpočty byly prováděny pomocí programu FHI aims, který je založen na DFT teorii a používá báze lokalizovaných orbitalů. Pro výpočet byly vybrány tři funkcionály, a to PBE, PBE-TS a PBE-MBD (popsány jsou v předchozí části).

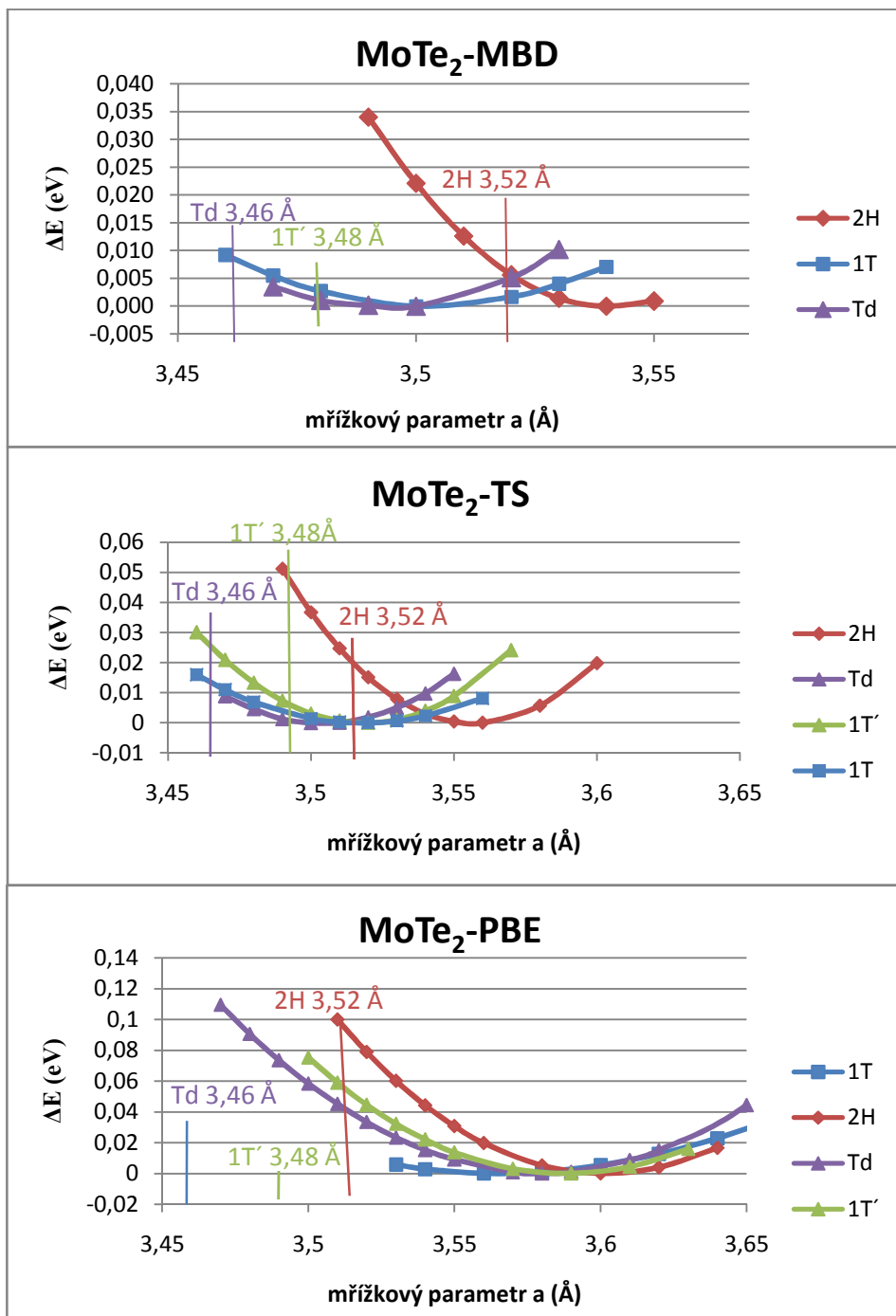
Pro výpočet bylo nastaveno $8 \times 8 \times 5$ k-bodů, kdy počet k-bodů byl určen konvergenčním testem (Obr. č. 8) pro strukturu 2H MoTe_2 . Test ukázal, že tento grid k-bodů poskytuje dostatečně přesný výsledek a zároveň není příliš výpočetně náročný. Zároveň byla nastavena relaxace, tak aby program v jejím průběhu mohl volně pohybovat pozicemi atomů, ale objem elementární buňky zůstal zachován. Toto bylo nastaveno pomocí parametru *relax geometry* $1 \cdot 10^{-2}$. Výpočet byl prováděn se souborem *light* a řadou *tier1*. Dále byly zapnuty korekce na relativistické efekty ZORA (Zero Order Regular Approximation).



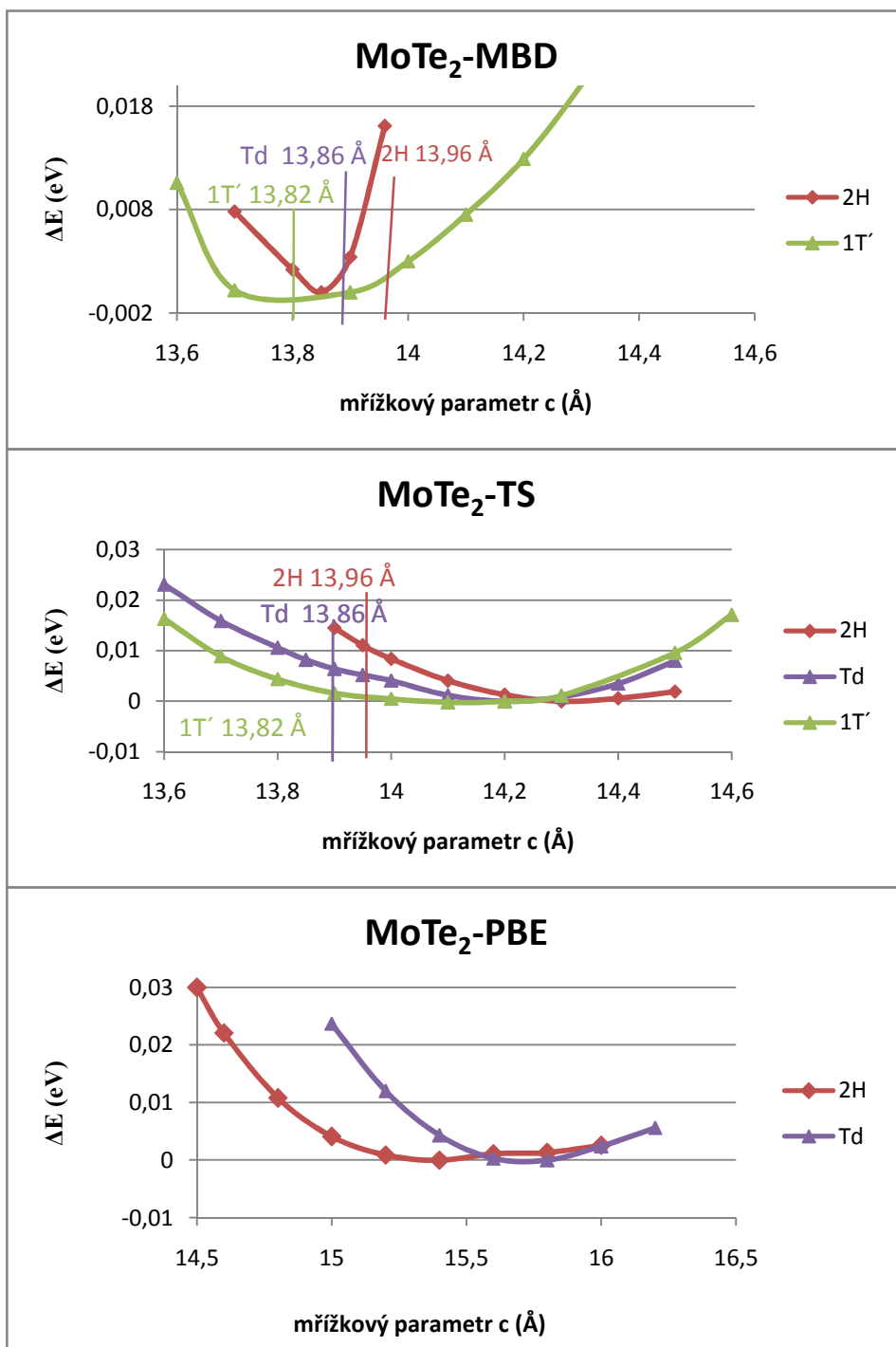
Obr. č. 8: Graf vyjadřuje výpočet hodnoty mřížkového parametru funkcionálem MBD pro strukturu 2H MoTe_2 při použití různého počtu k-bodů.

3.3 Výpočet mřížkových parametrů MoTe₂

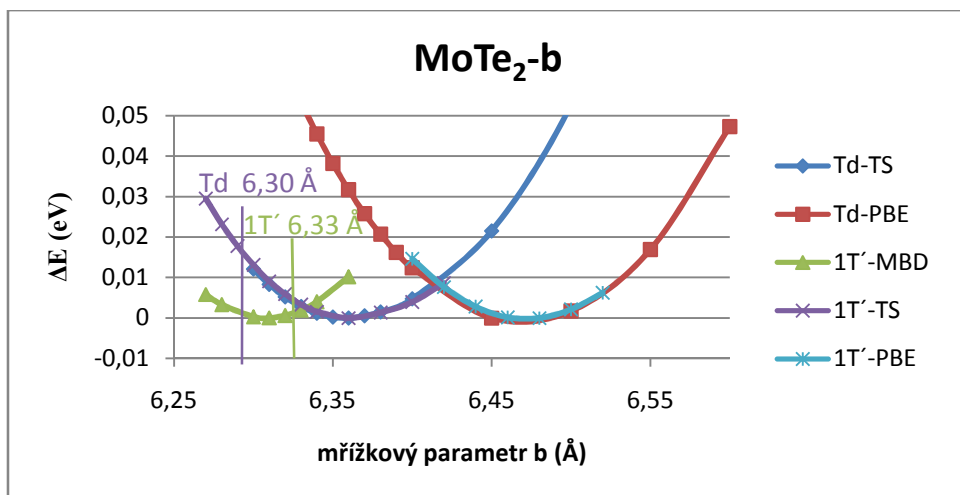
U MoTe₂ jsem výpočetně určil hodnotu mřížkových parametrů pro jednotlivé polytypy za použití všech tří funkcionalů. Výsledky jsou zobrazeny v následujících grafech (Obr. č. 9-11) jako závislost energie na velikosti mřížkového parametru.



Obr. č. 9: Grafy vyjadřují hodnotu energie pro jednotlivé polytypy MoTe₂ jako funkci mřížkového parametru a . V grafech jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (ref. v textu)



Obr. č. 10: Grafy vyjadřují hodnotu energie pro jednotlivé polytypy MoTe₂ jako funkci mřížkového parametru c . V grafech jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (příslušné reference jsou v textu).



Obr. č. 11: Graf vyjadřuje hodnotu energie pro 1T' a Td polytypy MoTe_2 jako funkci mřížkového parametru **b**. V grafu jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (příslušné reference jsou v textu).

Pro přehlednost jsou jednotlivé hodnoty vypočtených mřížkových parametrů uvedeny v tabulce spolu s hodnotami experimentálními získanými rentgenovou difrakcí (Tab. č. 1). Mřížkový parametr **c** pro strukturu 1T není zobrazen v grafech kvůli své odlišné hodnotě. Hodnota mřížkového parametru odpovídá minimu energie v grafech.

Zajímavé je zjištění, že funkcionál PBE nadhodnocuje výsledky parametrů **a** i **b**, ačkoliv ty určují velikosti jednotlivých vrstev, ve kterých jsou atomy vázány koordinačně-kovalentní vazbou. Funkcionál PBE je považován spolehlivý pro výpočty systémů s kovalentními vazbami, zde ovšem poměrně selhává. Největší rozdíl je patrný v případě struktury 1T', kdy jsem spočítal hodnotu parametru **a** jako 3,59 Å a experimentální hodnota je 3,48 Å, hodnotu parametru **b** jsem spočítal jako 6,48 Å a experimentální je 6,33 Å.

Hodnoty mřížkových parametrů **c** jsou také nejvíce nadhodnoceny v případě funkcionálu PBE, největší nadhodnocení parametru **c** je v případě struktury Td kdy hodnotu jsem určil jako 15,80 Å a experimentální hodnota je 13,86 Å.

Mřížkový parametr **b** se vyskytuje u monoklinické 1T' a orthorombické Td struktury, jeho hodnota byla pro strukturu Td spočítána pomocí funkcionálu PBE-TS jako $b = 6,36$ Å a pomocí výpočtu PBE byla tato hodnota spočítána jako 6,45 Å. Výpočet MBD

funkcionálem se nezdařil. Pro parametr **b** u struktury 1T' bylo spočítáno pomocí MBD $b=6,31\text{\AA}$, funkciónálem PBE-TS vyšlo $b=6,36\text{ \AA}$ a funkciónálem PBE $b=6,48\text{ \AA}$. Experimentální hodnota parametru **b** pro 1T' byla určena $6,33\text{ \AA}$ [7].

Tabulka č. 1: Velikost mřížkových parametrů polytypů MoTe_2 různými funkciónály a jejich porovnání s hodnotami získanými experimentálně.

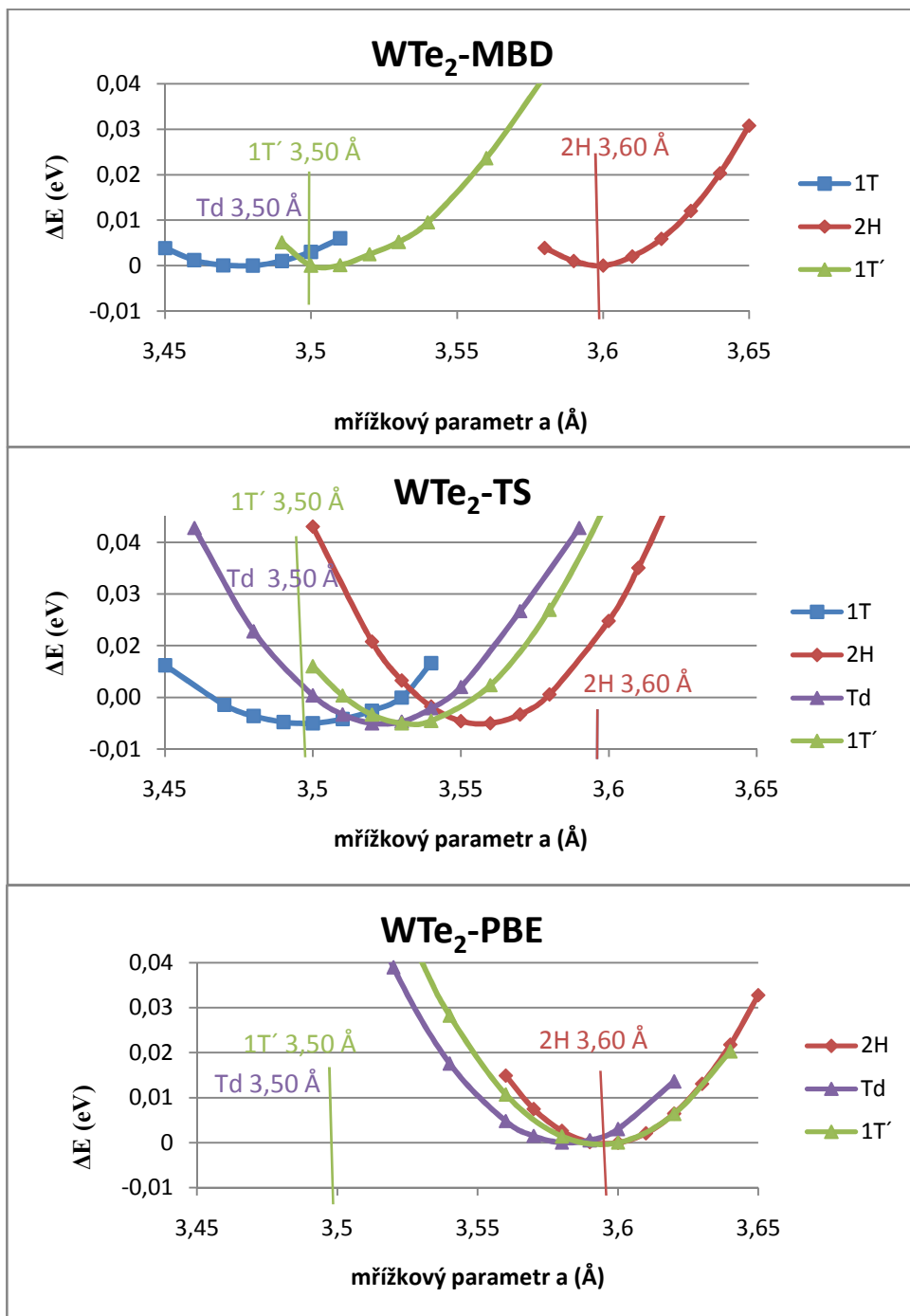
		PBE-MBD	PBE-TS	PBE	Experiment
1T	a	3,50	3,52	3,58	nezjištěno
	c	7,4	7,4	-	nezjištěno
2H	a	3,54	3,56	3,60	3,52[7]
	c	13,85	14,30	15,40	13,96
Td	a	3,50	3,51	3,58	3,46[5]
	b	-	6,36	6,45	6,30
	c	-	14,20	15,80	13,86
1T'	a	-	3,52	3,59	3,48[7]
	b	6,31	6,36	6,48	6,33
	c	13,80	14,2	-	13,82

Z vypočítaných hodnot je možné usuzovat, že nejlepší výsledky vzhledem k experimentu poskytuje funkciónář MBD, ovšem v některých případech se výpočet s ním nezdařil, kvůli problémům s konvergencí. Výpočet funkciónálem PBE-TS nám poskytl také relativně přesné výsledky, ale mřížkové parametry oproti experimentu nadhodnocuje. Při výpočtu samotným funkciónálem PBE dostaneme výrazně vyšší hodnotu než je skutečná, protože PBE nezahrnuje korekce na slabé vazebné interakce.

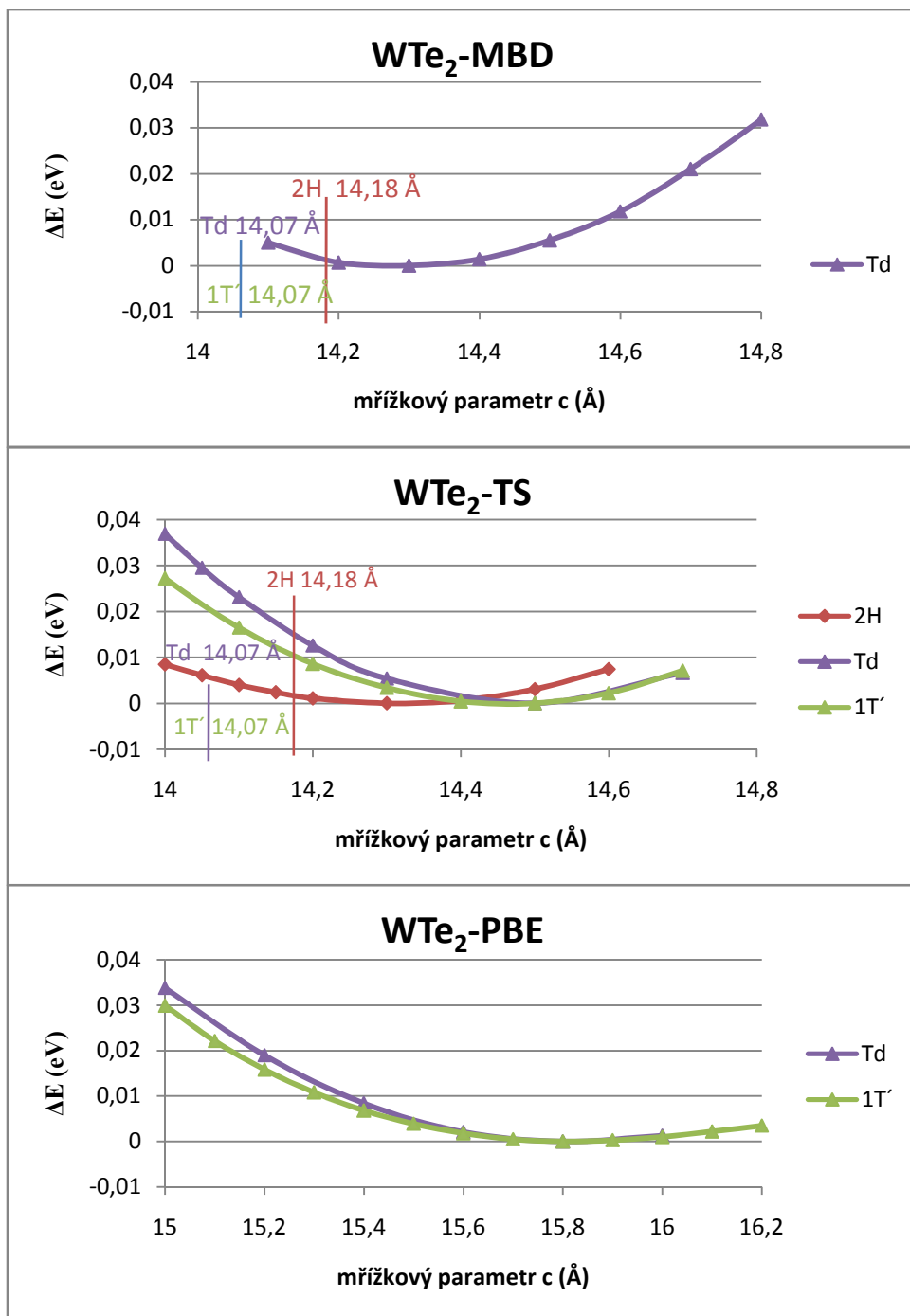
Pro porovnání je možné uvést struktury dichalkogenidů MoS_2 a MoSe_2 , která se vyskytuje ve třech konformacích a to 1T, 2H a 3R. U 2H MoS_2 struktury se uvádí experimentální mřížkový parametr $a=3,16\text{ \AA}$ a mřížkový parametr $c=12,3\text{ \AA}$. Pro 2H MoSe_2 je mřížkový parametr $a=3,29\text{ \AA}$ a $c=12,94\text{ \AA}$ [26]. U 2H MoTe_2 je parametr $a=3,52\text{ \AA}$ a parametr c je $13,96\text{ \AA}$. Z uvedených výsledků je možné logicky usuzovat, že objem elementární buňky je nejmenší pro MoS_2 a největší pro MoTe_2 z důvodu vzrůstajícího poloměru chalkogenidového aniontu. Navzdory tomu, ale poměr parametrů a/c zůstává přibližně konstantní.

3.4 Výpočet mřížkových parametrů WTe₂

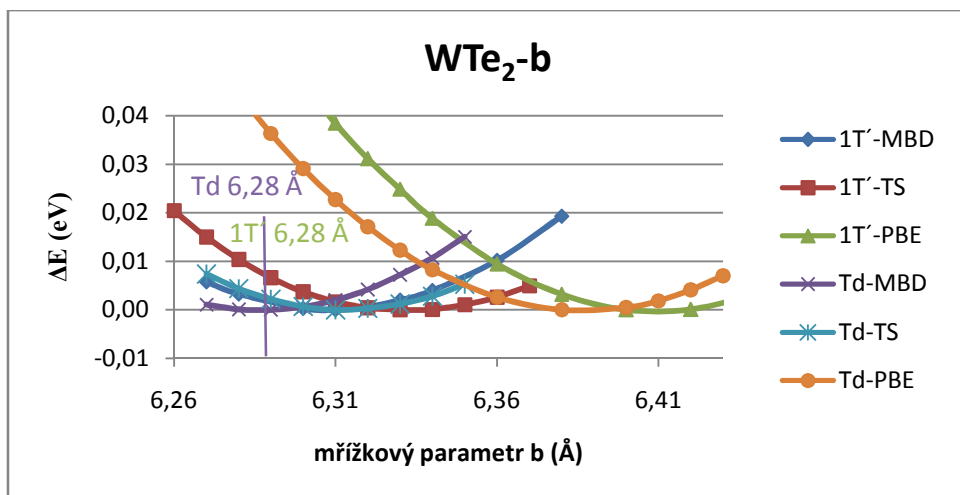
U WTe₂ jsem výpočetně určil hodnotu mřížkových parametrů pro jednotlivé polytypy za použití všech tří funkcionalů podobně jako u MoTe₂. Výsledky jsou zobrazeny v grafech (Obr. č. 12-14) jako závislost energie na velikosti mřížkového parametru.



Obr. č. 12: Grafy vyjadřují hodnotu energie pro jednotlivé polytypy WTe₂ jako funkci mřížkového parametru a . V grafech jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (ref. v textu)



Obr. č. 13: Grafy vyjadřují hodnotu energie pro jednotlivé polytypy WTe₂ jako funkci mřížkového parametru c . V grafech jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (příslušné reference jsou v textu).



Obr. č. 14 Graf vyjadřuje hodnotu energie pro 1T' a Td polytypy WTe_2 jako funkci mřížkového parametru b . V grafu jsou vyznačeny experimentální hodnoty. (příslušné reference jsou v textu).

Pro přehlednost jsou jednotlivé hodnoty vypočtených mřížkových parametrů uvedeny v tabulce spolu s hodnotami experimentálními získanými rentgenovou difrakcí (Tab. č. 2). Mřížkový parametr c pro strukturu 1T není zobrazen v grafech kvůli své odlišné hodnotě. Hodnota mřížkového parametru odpovídá minimu energie v grafech.

Funkcionál PBE opět poskytuje nadhodnocené výsledky parametrů a i b , ale nadhodnocuje výsledky méně než jako v případě polytypů $MoTe_2$. V případě 2H struktury poskytuje PBE hodnotu parametru a 3,60 Å, což odpovídá experimentální hodnotě. V případě 1T' struktury jsem určil mřížkový parametr a jako 3,60 Å, ale experimentální hodnota je 3,50 Å. Parametr b jsem určil 6,40 Å, jeho experimentální hodnota je 6,28 Å. Pro 1T' jsem určil parametry a i b pomocí funkcionálu PBE-MBD $a = 3,50$ Å, $b = 6,33$ Å.

Hodnoty mřížkových parametrů c jsou opět nejvíce nadhodnoceny funkcionálem PBE, v případě 1T' struktury jsem vypočítal hodnotu parametru jako 15,80 Å, experimentální hodnota je 14,07 Å. Pro srovnání, tento parametr jsem vypočítal pomocí funkcionálu PBE-MBD jako 14,30 Å.

Pro struktury Td a 1T' byla počítaná hodnota mřížkového parametru b . Pro strukturu Td určena pomocí funkcionálu MBD jako 6,29 Å, funkcionálem PBE-TS jako 6,31 Å a funkcionálem PBE 6,38 Å. Pro strukturu 1T' byl parametr b určen MBD funkcionálem jako 6,31 Å, funkcionálem PBE-TS jako 6,33 Å a PBE funkcionálem 6,40 Å. Ch. Lee et. al.

určili hodnotu mřížkového parametru **b** pro Td strukturu 6,25 Å [27]. Experimentální hodnota parametru **b** pro TdWTe₂ je 6,28Å [27].

Tabulka č. 2: Velikost mřížkových parametrů polytypů WTe₂ různými funkcionály a jejich porovnání s hodnotami získanými experimentálně.

		PBE-MBD	PBE-TS	PBE	Experiment
1T	a	3,48	3,50	-	nezjištěno
	c	7,30	7,40	7,9	nezjištěno
2H	a	3,60	3,56	3,60	3,60[27]
	c	-	14,30	-	14,18
Td	a	-	3,52	3,58	3,50[27]
	b	6,29	6,31	6,38	6,28
	c	14,3	14,5	15,8	14,07
1T'	a	3,50	3,53	3,6	3,50[28]
	b	6,31	6,33	6,4	6,28
	c	-	14,5	15,8	14,07

Z vypočítaných hodnot mřížkových parametrů WTe₂ je možné usuzovat, že nejlepší výsledky vzhledem k experimentu poskytuje funkcionál MBD podobně jako u MoTe₂. V některých případech se však výpočet s ním nezdařil. Výpočet funkcionálem PBE-TS poskytl ve většině případů výsledky podobné s experimentálními hodnotami, ale přeceňuje výsledky parametrů c oproti funkcionálu MBD. Funkcionál PBE stejně jako u MoTe₂ výrazně nadhodnocuje parametr c, protože v podstaty své konstrukce (aproximace lokální hustoty elektronů) nezahrnuje van der Waalsovy interakce.

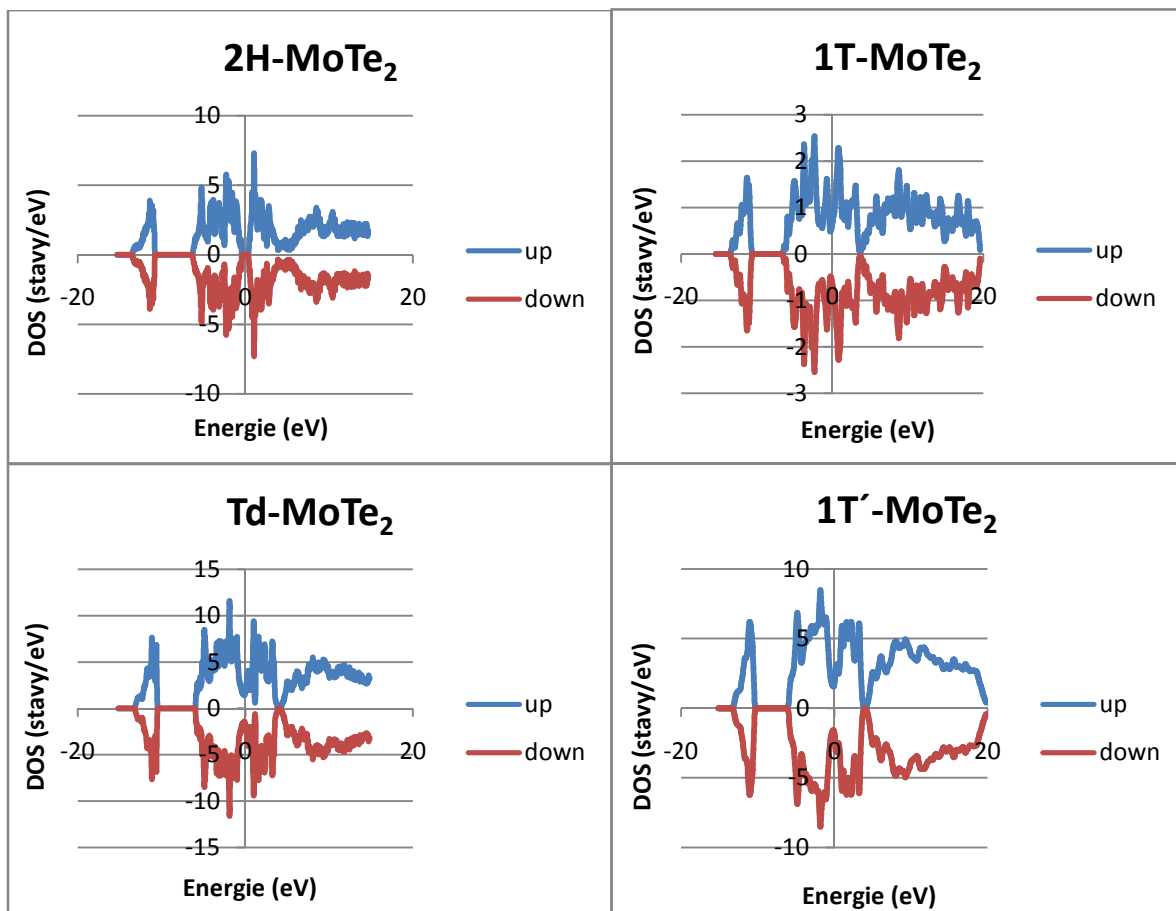
3.5 Hustota elektronových stavů

Hustota elektronových stavů (DOS-Density of states) je důležitým parametrem při teoretickém studiu vlastností látek. Podle ní můžeme určit šířku zakázaného pásu a z její hodnoty jestli látka bude izolant, polovodič nebo bude mít kovový charakter.

Při jejím výpočtu jsem nastavil optimalizované mřížkové parametry, které jsem vypočítal. Dále jsem nastavil 32x32x20 k-bodů, kdy je nutné nastavit dostatečné množství k-bodů, aby byla správně popsána hustota stavů. Při výpočtu jsem také nastavil parametr *default_initial_moment* 2, což umožní spinově polarizovaný výpočet, tedy rozdělení celkových elektronových stavů na stavy podle spinu. Výpočet byl proveden funkcí PBE.

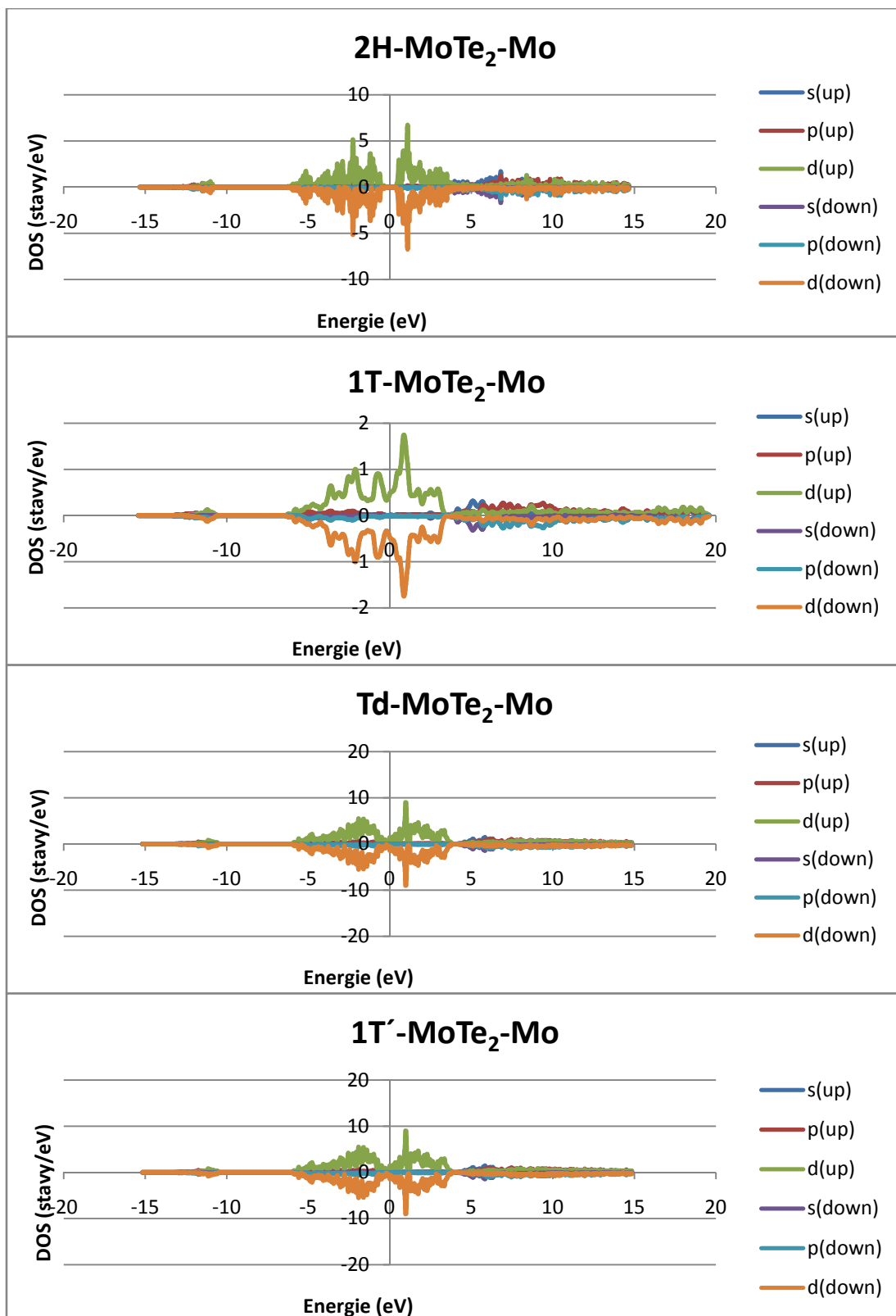
Z grafů hustoty stavů pro jednotlivé polytypy pro MoTe_2 bylo v této práci určeno, že 2H struktura je polovodič, zatímco struktury 1T, 1T' a Td jsou polokovy. Šířku zakázaného pásu jsem určil pro 2H strukturu jako 0,51 eV. Elektronická hustota stavů pro jednotlivé spinové stavy je symetrická, a z toho vyplývá, že jednotlivé polytypy MoTe_2 nemají výsledný magnetický moment (Obr. č. 15)

U WTe_2 , který se může vyskytovat ve stejných polytypech, bylo určeno podobně, že 1T struktura je polokov, Td a 1T' má kovový charakter, zatímco 2H struktura je polovodič se šířkou zakázaného pásu 0,69 eV. Pro porovnání je možné opět uvést práci Ch. Lee *et al.*, kteří určili šířku zakázaného pásu pro 2H strukturu 0,63 eV pomocí funkcionálu LDA [27]. Elektronická hustota stavů je u polytypů WTe_2 symetrická a tudíž lze usuzovat, že podobně jako MoTe_2 tak i WTe_2 nebude mít výsledný magnetický moment (Obr. č. 18).

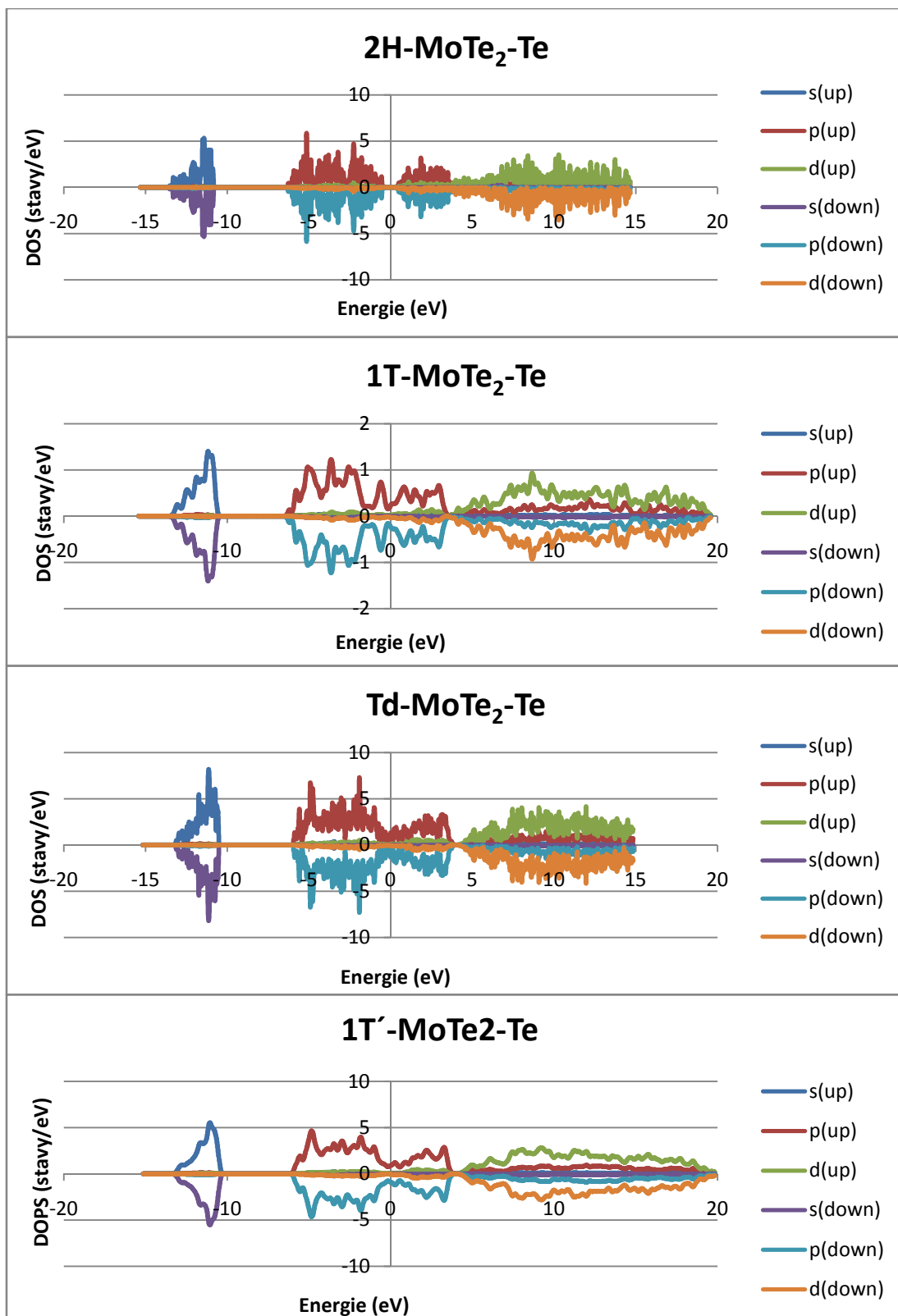


Obr. č. 15: Zobrazení elektronické hustoty stavů pro jednotlivé polytypy MoTe_2 . Symetrické rozložení spinu naznačuje, že struktury nemají výsledný magnetický moment. Fermiho hladina je nastavena na 0 eV.

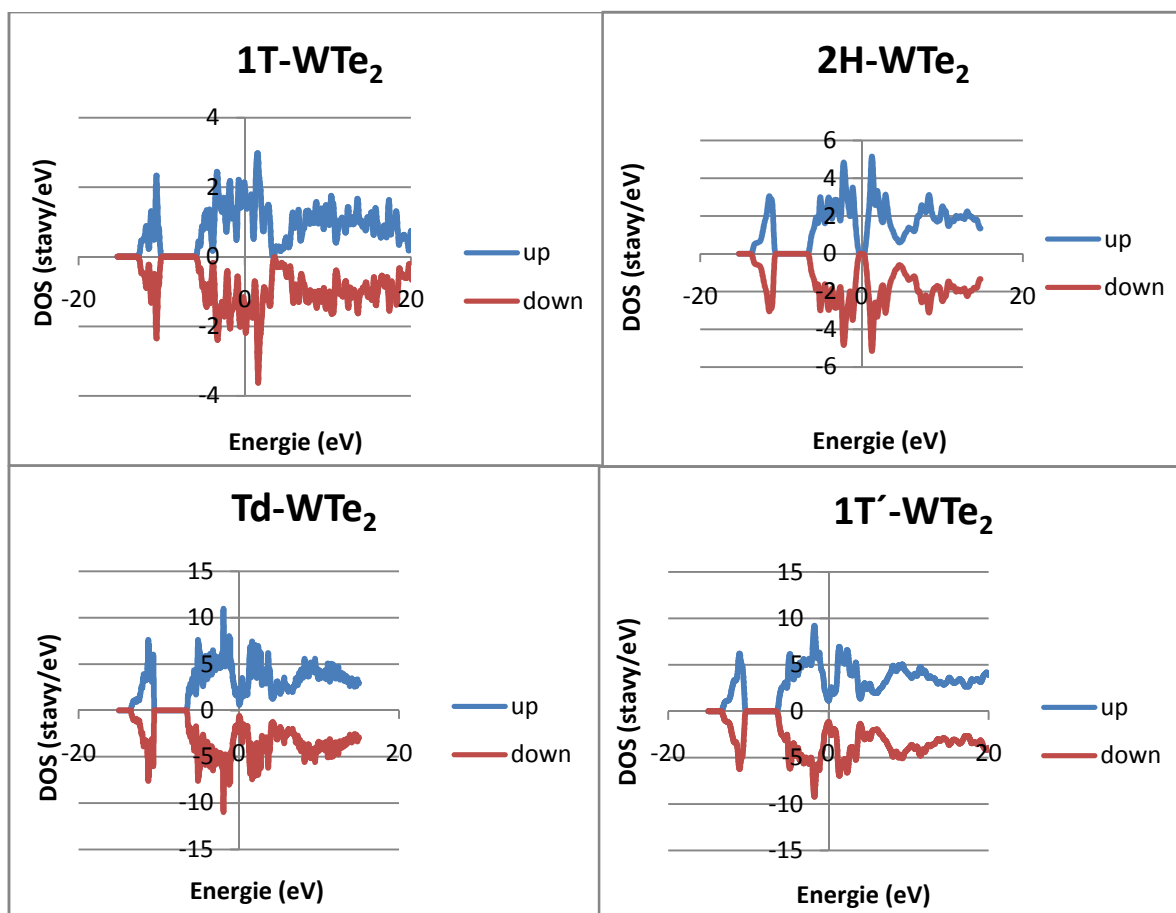
Příspěvky jednotlivých atomových orbitalů atomů Mo a Te jsou zobrazeny v následujících grafech, včetně rozdělení hustoty stavů podle spinu. Z grafů je patrné, že v oblasti zakázaného pásu jsou největší příspěvky d orbitalů atomů molybdenu a potom z p orbitalů pocházejících z atomů telluru. V oblasti energií mezi -13 eV a -10 eV jsou nejvýraznější příspěvky s orbitalů telluru a v oblasti energií od 5 eV do 15 eV jsou nejvýraznější příspěvky d orbitalů telluru.



Obr. č. 16: Zobrazená hustota stavů pro jednotlivé stavy orbitalů s, p a d orbitalů atomu molybdeny. Hustota stavů je zobrazena pro spin up i spin down.

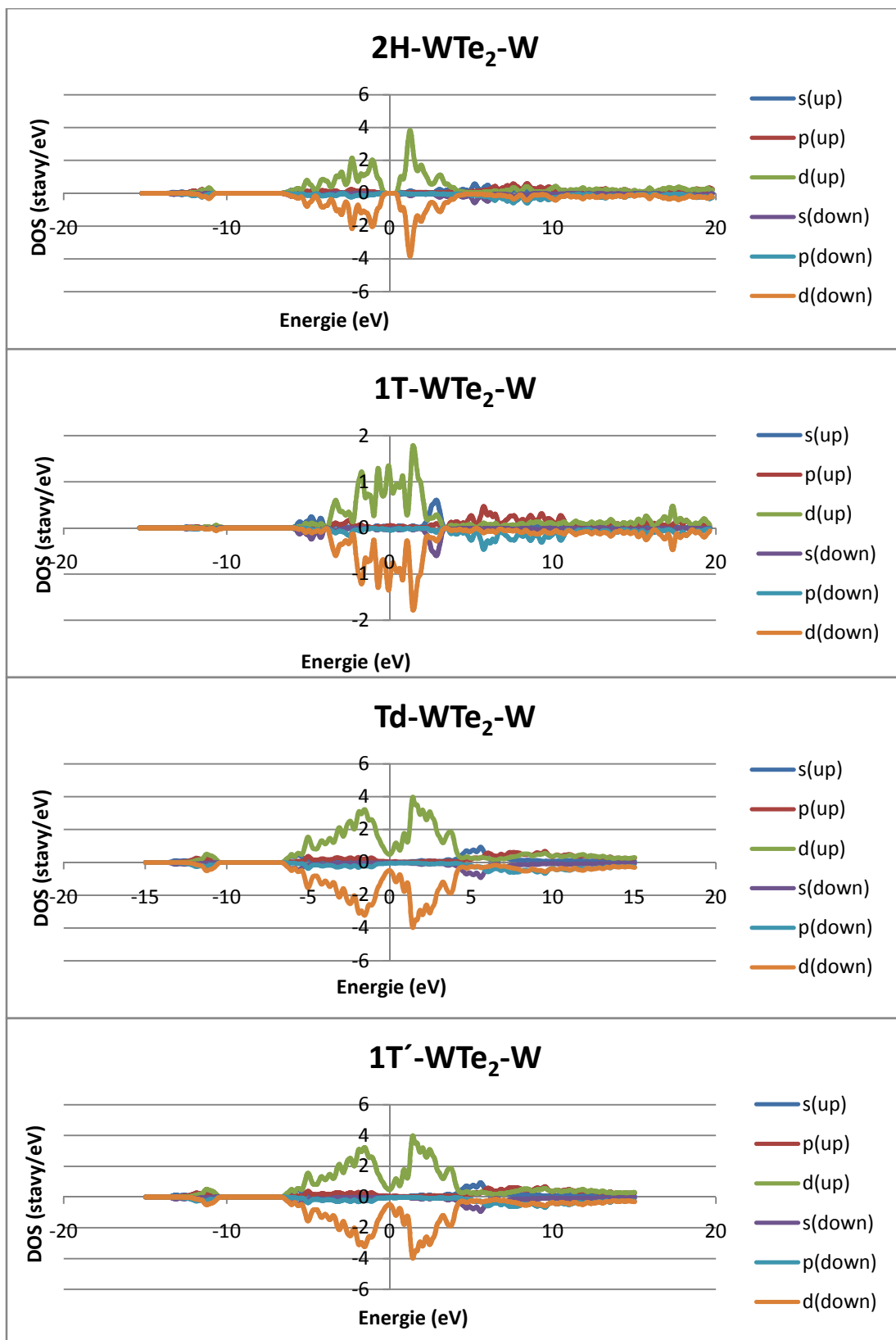


Obr. č. 17: Zobrazená hustota stavů pro jednotlivé stavy orbitalů s, p a d orbitalů atomu molybdeny. Hustota stavů je zobrazena pro spin up i spin down.

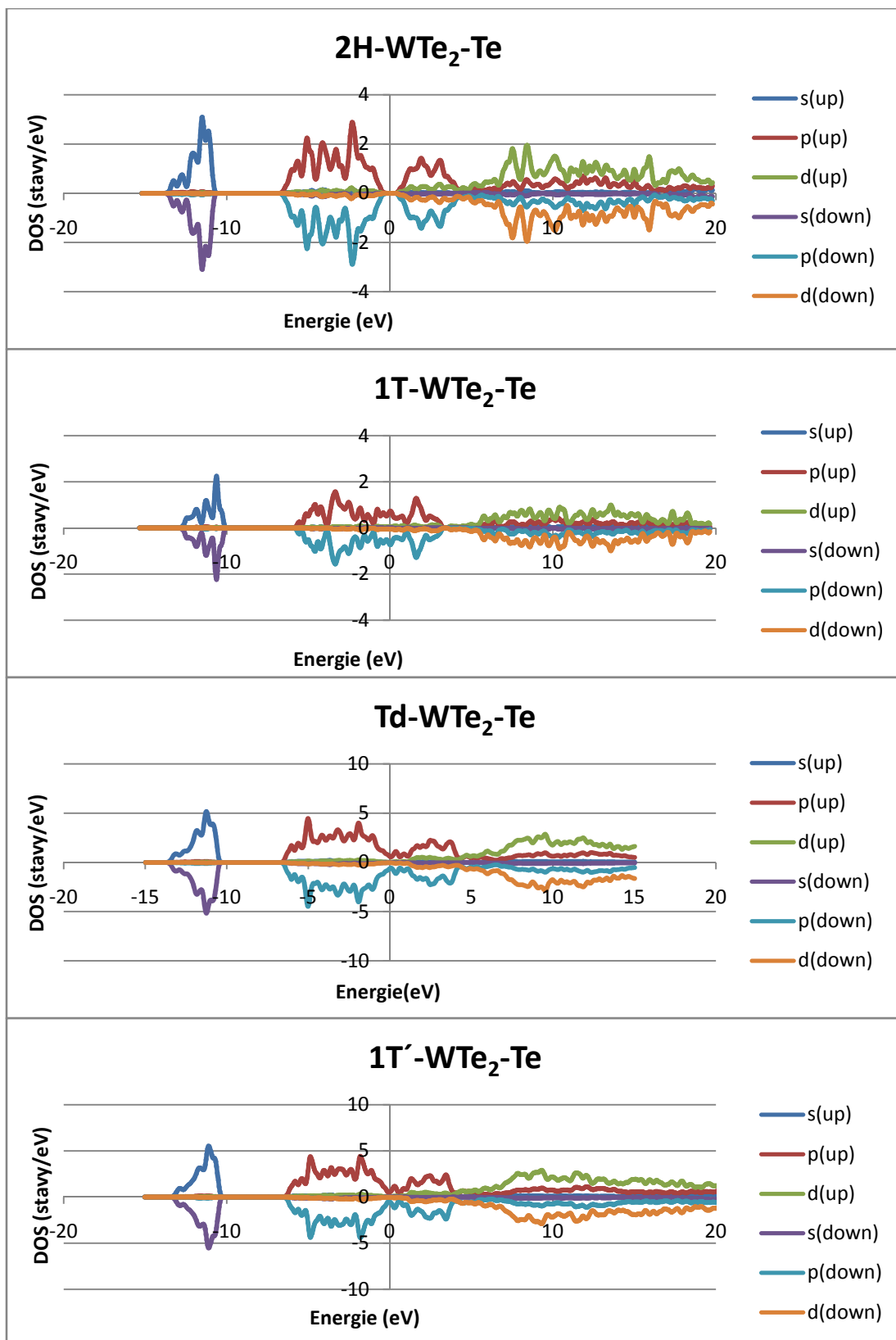


Obr. č. 18: Zobrazení elektronické hustoty stavů pro jednotlivé polytypy MoTe_2 . Symetrické rozložení spinu naznačuje, že struktury nemají výsledný magnetický moment. Fermiho hladina je nastavena na 0 eV.

Příspěvky jednotlivých atomových orbitalů wolframu a telluru, přispívajících k elektronové hustotě jsou zobrazeny v následujících grafech. Z grafů je patrné, že v oblasti zakázaného pásu 2H struktury nejvíce přispívají d orbitály wolframu a p orbitály telluru, konkrétně příspěvky p orbitalů telluru v oblasti -5 eV až 0 eV a d orbitály wolframu nejvíce přispívají v oblasti 0 eV až 5 eV, v oblasti od -15 eV do -10 eV převládají příspěvky s orbitalů telluru a v oblasti od 5 eV nejvíce přispívají d orbitály telluru. U Td struktury jsou v oblasti od -5 eV do 5 eV největší příspěvky d orbitalů wolframu a s orbitalů telluru. V oblasti od -15 eV do -10 eV opět nejvíce přispívají s orbitály telluru a v oblasti od 5 eV d orbitály telluru.



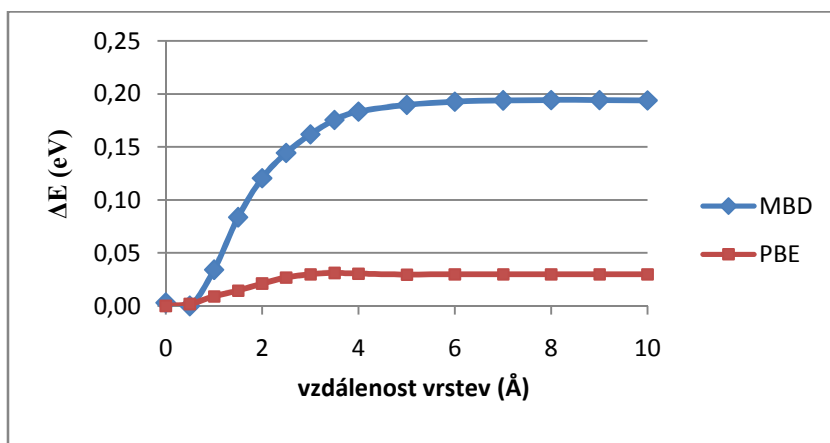
Obr. č 19: Zobrazená hustota stavů pro jednotlivé stavy orbitalů s, p a d orbitalů atomu wolframu pro WTe_2 struktury. Hustota stavů je zobrazena pro spin up i spin down.



Obr. č. 20: Zobrazená hustota stavů pro jednotlivé stavy orbitalů s , p a d orbitalů atomu telluru pro WTe_2 struktury. Hustota stavů je zobrazena pro spin up i spin down.

3.6 Exfoliační energie

Exfoliační energie je energie potřebná k odstranění jedné vrstvy z krystalu. Výpočet její hodnoty jsem provedl tak, že jsem vyšel z výše popsané struktury krystalu $2H \text{ MoTe}_2$ v základním stavu a vzdaloval jednotlivé vrstvy jsem od sebe (vždy v kroku po $0,5 \text{ \AA}$). V průběhu vzdalování jednotlivých vrstev energie nejdříve rostla, až od vzdálenosti $4 \text{ \AA}$ začala konvergovat (Obr. 21). Samotná hodnota exfoliační energie byla spočtena pomocí MBD jako $281,5 \text{ mJ/m}^2$ a pomocí PBE $44,45 \text{ mJ/m}^2$. Výrazně nižší exfoliační energie z PBE je způsobena tím, že tento funkcionál nezahrnuje slabé vazebné interakce, které představují dominantní příspěvek k exfoliační (vazebné) energii. Zajímavé je, že u jiných dichalkogenidů funkcionál PBE poskytuje prakticky nulovou hodnotu exfoliační energie. Malá, nicméně ne nulová, hodnota daná PBE tudíž naznačuje, že díky velkým atomovým poloměrům telluru dochází ke slabému překryvu orbitalů mezi jednotlivými vrstvami, a mezivrstevné vazby nejsou čistě Van der Waalsovské.



Obr. č. 21: Graf vyjadřuje závislost energie na vzdálenosti exfoliované vrstvy z elementární buňky $2H \text{ MoTe}_2$. Energie byla počítána funkcionály PBE a MBD a určena z konvergenčních hodnot. Pro MBD hodnota konvergovala k $0,1907 \text{ eV}$ a pro PBE k hodnotě $0,03 \text{ eV}$.

Pro porovnání, vypočítaná exfoliační energie pro grafit je 351 mJ/m^2 [29], tedy velmi podobná hodnota jako pro MoTe_2 . To naznačuje, že exfoliace krystalu MoTe_2 by po vzoru grafitu měla být proveditelná.

Na závěr byla porovnána energie základního stavu pro všechny struktury MoTe_2 a WTe_2 . Výsledná hodnota byla přepočtena na atom kovu a dva atomy chalcogenu, tedy strukturu 1T (tzv. formula unit), následně byly tyto hodnoty energie porovnány. V případě MoTe_2 vyšla nejnižší hodnota energie pro strukturu 1T' a nejvyšší pro 1T. Lze tedy usuzovat, že 1T' by měla být nejstabilnější a 1T nejméně stabilní. Pro WTe_2 vyšla nejnižší hodnota energie pro strukturu Td a nejvyšší opět pro 1T, tedy lze usuzovat, že v případě WTe_2 je nejstabilnější Td struktura a nejméně stabilní 1T. Toto je v případě WTe_2 v souladu s experimentálním pozorováním [10]. V následující tabulce jsou uvedeny energetické rozdíly mezi jednotlivými polytypy.

Tabulka č. 3 Porovnání energetických rozdílů základních stavů jednotlivých polytypů.

	MoTe_2	WTe_2
	ΔE (eV)	ΔE (eV)
1T	0,5584	0,6900
2H	0,0372	0,1199
Td	0,0119	0,0000
1T'	0,0000	0,0422

4 Závěr

Cílem této práce bylo vypočítat mřížkové parametry jednotlivých polytypů dichalkogenidů přechodných kovů, konkrétně ditelluridu molybdenu MoTe_2 a ditelluridu wolframu WTe_2 a určit strukturní a elektronické vlastnosti těchto materiálů. Výpočet byl prováděn v programu FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations) a bylo užito tří funkcionalů- PBE, PBE-TS a PBE-MBD. Byl také testován vliv velikosti báze atomových orbitalů na přesnost výsledku.

V případě hodnot mřížkových parametrů funkcional PBE-MBD poskytuje nejlepší výsledky ve shodě s experimentálními hodnotami. Naneštěstí se některé výpočty s ním nezdařily z důvodu špatné konvergence. Při výpočtu mřížkových parametrů funkcionalem PBE-TS bylo dosaženo výsledků, které jsou v případě parametru **a** v dobré shodě s experimentem, ale velikost parametru **c** tento funkcional přeceňuje. Samotný funkcional PBE přeceňuje hodnoty všech mřížkových parametrů, ale v případě parametru **c** výrazně, protože nezapočítává slabé vazebné interakce.

Dále jsem provedl výpočet hustoty elektronových stavů pro všechny čtyři polytypy, v případě MoTe_2 jsem určil, že je 1T, 1T' a Td struktury jsou polokovy a 2H struktura je polovodič se šířkou zakázaného pásu 0,51 eV. U WTe_2 jsem určil, že podobně jako u MoTe_2 je 1T struktura polokov, 1T' a Td jsou kovy a 2H struktura je polovodič se šířkou zakázaného pásu 0,69 eV. Celkově největší příspěvky k elektronové hustotě v oblasti okolo Fermiho hladiny mají p orbitály atomů telluru a jsou zejména d orbitály atomu přechodného kovu.

Nakonec jsem počítal exfoliační energie a určil stabilitu jednotlivých polytypů. Pro strukturu 2H MoTe_2 pomocí funkcionalu MBD, a její hodnotu jsem určil jako 281,5 mJ/m² a funkcionalem PBE 44,45 mJ/m². Pro MoTe_2 jsem určil, že nejstabilnější by měla být struktura 1T' a nejméně stabilní 1T. 2H struktura, která je základním stavem jak MoS_2 tak MoSe_2 , je o 0,0372 eV/formula unit méně stabilní než 1T', což vysvětluje, proč se v experimentech objevuje až za vyšších teplot. V případě WTe_2 by podle mého výpočtu měla být nejstabilnější struktura Td a nejméně stabilní opět 1T.

Nabízí se pokračovat ve výpočtech vlastností MoTe_2 a převážně méně prozkoumaného WTe_2 , převážně se zabývat výpočtem pásových struktur, vypočítat fononová spektra a pomocí nich zkonstruovat fázový diagram (termodynamickou stabilitu polytypů jako funkci teploty, popřípadě i tlaku) pro tyto materiály, což by umožnilo pochopit experimentálně pozorované fázové transformace mezi jednotlivými polytypy a jejich vliv na elektronické vlastnosti.

5 Summary

The aim of my bachelor thesis was to calculate lattice parameters for four polytypes molybdenum ditelluride and tungsten ditelluride. I also calculated electronic and structural properties of these materials. For the calculations I used program FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations), and I used specifically three functionals- PBE-MBD, PBE-TS and PBE. I also tested the influence of the size of the atomic orbital base on the accuracy of the result.

Functional PBE-MBD seems to be the most accurate and provides the best results in line with experimental values. Unfortunately I did not obtain some results, because this functional has problem with convergence. I obtained accurate results at lattice parameter **a** with functional PBE-TS, but lattice parameter **c** is overestimated. PBE functional provided incorrect results, because it does not calculate Van der Waals forces.

I performed a calculation of the density of states for all polytypes MoTe₂ and WTe₂. For MoTe₂ was determined that 1T, 1T' and Td polytypes are semimetals while 2H polytype is semiconductor with 0,51 eV band gap. For WTe₂ I determined that 1T polytype is semimetal, 1T and Td polytypes are metals and 2H is semiconductor with 0,69 eV band gap. Electrons from telluride p orbitals contribute to the overall electron density. Electrons from transition metals d orbitals contribute to the density around Fermi level.

In the end, I calculated exfoliation energy for 2H MoTe₂ and thermodynamical stability of polytypes MoTe₂ and WTe₂. Exfoliation energy 2H MoTe₂ is 281,5 mJ/m² used functional PBE-MBD, when was used functional PBE exfoliation energy was 44,45 mJ/m². For MoTe₂ I defined that 1T' structure is the most stable and 1T structure is the least stable. In case of WTe₂ I determined that Td structure is the most stable and 1T is again the least stable.

It is possible to continue in calculation of the parameters of MoTe₂ and also WTe₂ which is less explored. I could mainly deal with the calculation of band structures, to calculate phonon dispersion, which will help me to create phase diagram for these materials. This could help us to understand the experimentally observed phase transformations among individual polytypes and their effect on electronic properties.

6 Reference

1. Wang, Z.G., Q.L. Su, G.Q. Yin, J.J. Shi, H.Q. Deng, J. Guan, M.P. Wu, Y.L. Zhou, H.L. Lou, and Y.Q. Fu, *Structure and electronic properties of transition metal dichalcogenide MX₂ (M = Mo, W, Nb; X = S, Se) monolayers with grain boundaries*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **147**(3): p. 1068-1073.
2. Wang, H.T., H.T. Yuan, S.S. Hong, Y.B. Li, and Y. Cui, *Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(9): p. 2664-2680.
3. Mak, K.F. and J. Shan, *Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides*. Nature Photonics, 2016. **10**(4): p. 216-226.
4. Shi, L. and T.S. Zhao, *Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(8): p. 3735-3758.
5. Wang, Z.J., D. Gresch, A.A. Soluyanov, W.W. Xie, S. Kushwaha, X. Dai, M. Troyer, R.J. Cava, and B.A. Bernevig, *MoTe₂: A Type-II Weyl Topological Metal*. Physical Review Letters, 2016. **117**(5): p.
6. Deng, K., G.L. Wan, P. Deng, K.N. Zhang, S.J. Ding, E.Y. Wang, M.Z. Yan, H.Q. Huang, H.Y. Zhang, Z.L. Xu, J. Denlinger, A. Fedorov, H.T. Yang, W.H. Duan, H. Yao, Y. Wu, S.S. Fan, H.J. Zhang, X. Chen, and S.Y. Zhou, *Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe₂*. Nature Physics, 2016. **12**(12): p. 1105-+.
7. Keum, D.H., S. Cho, J.H. Kim, D.H. Choe, H.J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.Y. Hwang, S.W. Kim, H. Yang, K.J. Chang, and Y.H. Lee, *Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂*. Nature Physics, 2015. **11**(6): p. 482-U144.
8. Empante, T.A., Y. Zhou, V. Klee, A.E. Nguyen, I.H. Lu, M.D. Valentin, S.A.N. Alvililar, E. Preciado, A.J. Berges, C.S. Merida, M. Gomez, S. Bobek, M. Isarraraz, E.J. Reed, and L. Bartels, *Chemical Vapor Deposition Growth of Few Layer MoTe₂ in the 2H, 1T', and 1T Phases: Tunable Properties of MoTe₂ Films*. Acs Nano, 2017. **11**(1): p. 900-905.
9. Qi, Y.P., P.G. Naumov, M.N. Ali, C.R. Rajamathi, W. Schnelle, O. Barkalov, M. Hanfland, S.C. Wu, C. Shekhar, Y. Sun, V. Suss, M. Schmidt, U. Schwarz, E. Pippel, P. Werner, R. Hillebrand, T. Forster, E. Kampert, S. Parkin, R.J. Cava, C. Felser, B.H. Yan, and S.A. Medvedev, *Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe₂*. Nature Communications, 2016. **7**.
10. Lu, P.C., J.S. Kim, J. Yang, H. Gao, J.F. Wu, D.X. Shao, B. Li, D.W. Zhou, J. Sun, D. Akinwande, D.Y. Xing, and J.F. Lin, *Origin of superconductivity in the Weyl semimetal WTe₂ under pressure*. Physical Review B, 2016. **94**(22).
11. Ali, M.N., J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q.D. Gibson, L.M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N.P. Ong, and R.J. Cava, *Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂*. Nature, 2014. **514**(7521): p. 205-208.
12. Cheng, S., L. Yang, J. Li, Z.X. Liu, W.F. Zhang, and H.X. Chang, *Large area, phase-controlled growth of few-layer, two-dimensional MoTe₂ and lateral 1T'-2H heterostructures by chemical vapor deposition*. Crystengcomm, 2017. **19**(7): p. 1045-1051.
13. Jang, J.T., S. Jeong, J.W. Seo, M.C. Kim, E. Sim, Y. Oh, S. Nam, B. Park, and J. Cheon, *Ultrathin Zirconium Disulfide Nanodiscs*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(20): p. 7636-7639.
14. Lv, R.T., H. Terrones, A.L. Elias, N. Perea-Lopez, H.R. Gutierrez, E. Cruz-Silva, L.P. Rajukumar, M.S. Dresselhaus, and M. Terrones, *Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more*. Nano Today, 2015. **10**(5): p. 559-592.
15. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.

16. Zhang, X., Z.C. Lai, Z.D. Liu, C.L. Tan, Y. Huang, B. Li, M.T. Zhao, L.H. Xie, W. Huang, and H. Zhang, *A Facile and Universal Top-Down Method for Preparation of Monodisperse Transition-Metal Dichalcogenide Nanodots*. Angewandte Chemie-International Edition, 2015. **54**(18): p. 5425-5428.
17. Zhou, K.G., N.N. Mao, H.X. Wang, Y. Peng, and H.L. Zhang, *A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(46): p. 10839-10842.
18. Zeng, Z.Y., Z.Y. Yin, X. Huang, H. Li, Q.Y. He, G. Lu, F. Boey, and H. Zhang, *Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(47): p. 11093-11097.
19. Barton, A.T., R. Yue, S. Anwar, H. Zhu, X. Peng, S. McDonnell, N. Lu, R. Addou, L. Colombo, M.J. Kim, R.M. Wallace, and C.L. Hinkle, *Transition metal dichalcogenide and hexagonal boron nitride heterostructures grown by molecular beam epitaxy*. Microelectronic Engineering, 2015. **147**: p. 306-309.
20. *Epitaxe z molekulárních svazků- technologie přípravy vícesložkových polovodičových struktur*. Staženo z: http://oddeleni.fzu.cz/povrchy/mbe/soubory/mbe/mbe_metoda.htm. (20/3/2017)
21. Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley 2011.
22. Havlas, Z., *Metody a aplikace teoretické chemie*. Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky 1997.
23. Ambrosetti, A., A.M. Reilly, R.A. DiStasio, and A. Tkatchenko, *Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions*. Journal of Chemical Physics, 2014. **140**(18).
24. Blum, V., R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X.G. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, *Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals*. Computer Physics Communications, 2009. **180**(11): p. 2175-2196.
25. Kresse, G. and J. Furthmuller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
26. Boker, T., R. Severin, A. Muller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voss, P. Kruger, A. Mazur, and J. Pollmann, *Band structure of MoS₂, MoSe₂, and alpha-MoTe₂: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations*. Physical Review B, 2001. **64**(23).p.235305
27. Lee, C.H., E. Cruz-Silva, L. Calderin, M.A.T. Nguyen, M.J. Hollander, B. Bersch, T.E. Mallouk, and J.A. Robinson, *Tungsten Ditelluride: a layered semimetal*. Scientific Reports, 2015. **5**.p.10013
28. Jiang, Y.C., J. Gao, and L. Wang, *Raman fingerprint for semi-metal WTe₂ evolving from bulk to monolayer*. Scientific Reports, 2016. **6**.p.19624
29. Chen, X.B., F.Y. Tian, C. Persson, W.H. Duan, and N.X. Chen, *Interlayer interactions in graphites*. Scientific Reports, 2013. **3**.p.3046