

PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA  
UNIVERZITY PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

Atomistické počítačové modelovanie  
materiálov - skúškové zadanie

Timon Moško

Košice 2022

## EXAM assignment

**Lecture:** Atomistic Computer Modeling of Materials (ÚFV/APMM/19)

**Student:** Timon Moško

**Date:** May 18, 2022

**Submission Deadline:** June 26, 2022 via email: [martin.gmitra@upjs.sk](mailto:martin.gmitra@upjs.sk)

### Assignment:

Using density functional theory as implemented in Quantum Espresso code suite calculate ground state properties of  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> monolayer. To model quasi two-dimensionality of the monolayer consider separation by a vacuum at least of 10 Å in perpendicular direction. For pseudopotentials use the following provides with the assignment. For further reference see: DOI [10.1038/s41467-021-22324-8](https://doi.org/10.1038/s41467-021-22324-8).

1. Find equilibrium structure.
2. Calculate ground state properties of the system, density of states, projected density of states and band structure. Determine atom orbital character for the states in vicinity of the Fermi energy.
3. Perform wannierization of the states near the Fermi level and compare the tight-binding band structure with the DFT bands calculated along the high symmetry lines in the first Brillouin zone.
4. Calculate phonons in harmonic approximation for equilibrium structure using DFPT for the same path in reciprocal space as for bands.

### Evaluation:

- 10% construction of the input files, self-consistent field and relaxation calculations
- 20% ground states electronic properties calculations
- 40% wannierization and band structure calculations
- 30% phonon calculations
- +20% bonus, online oral exam covering theory topics given on lectures, please submit the requested files 2 days before oral exam.

### Submit:

- input files, output files of self-consistent field calculations
- a short text report (pdf/odt/doc) with results figures/tables demonstrating obtained results, please include as a first page this assignment.

### Exam evaluation scale:

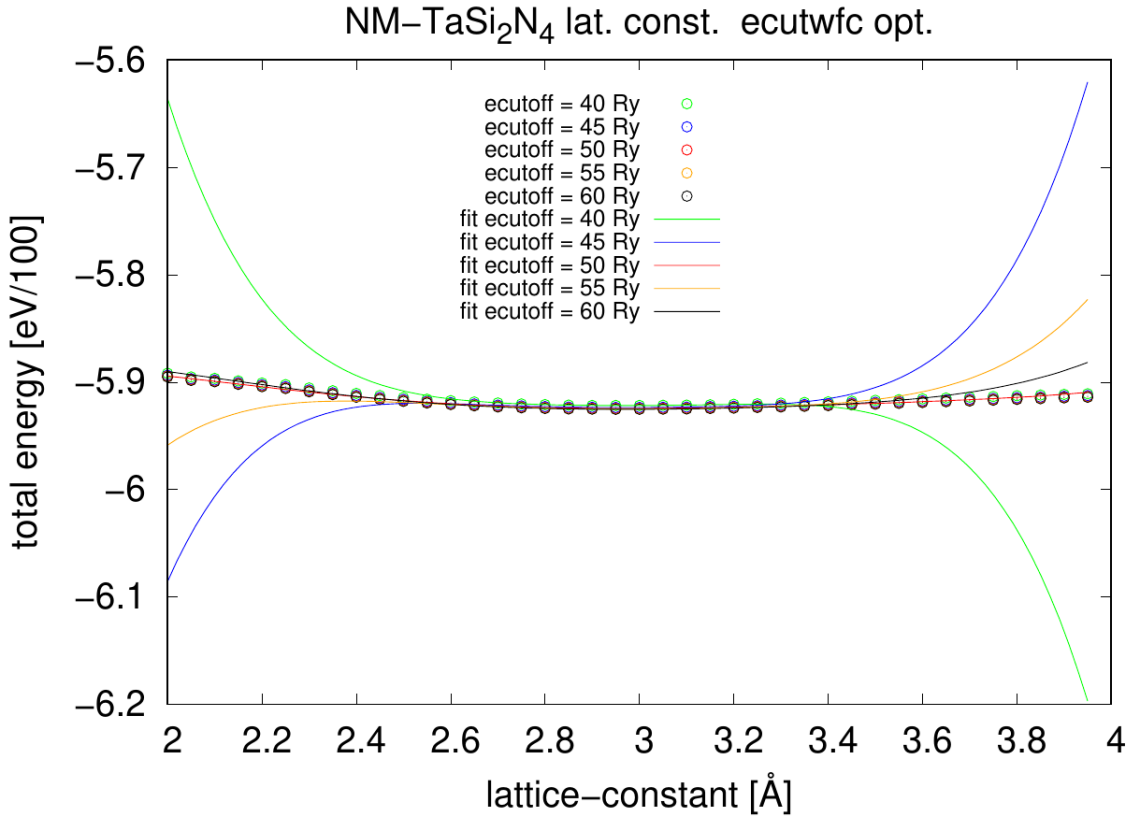
A: 100% - 90% B: 89% - 75% C: 74% - 60% D: 59% - 40% E: 39% - 20% FX: 19% - 0

# 1 Úvod

Cieľom tejto záverečnej práce je demonštrovať praktické zručnosti a teoretické vedomosti získané počas semestra v oblasti atomistického počítačového modelovania materiálov. V nasledujúcich sekciách preskúmame elektrónovú štruktúru materiálu  $\alpha\text{-TaSi}_2\text{N}_4$  a zameriame sa tiež na výpočet fonónovej disperzie. Na numerické simulácie využijeme programové balíky *QUANTUM ESPRESSO* [1] a *Wannier90* [2].

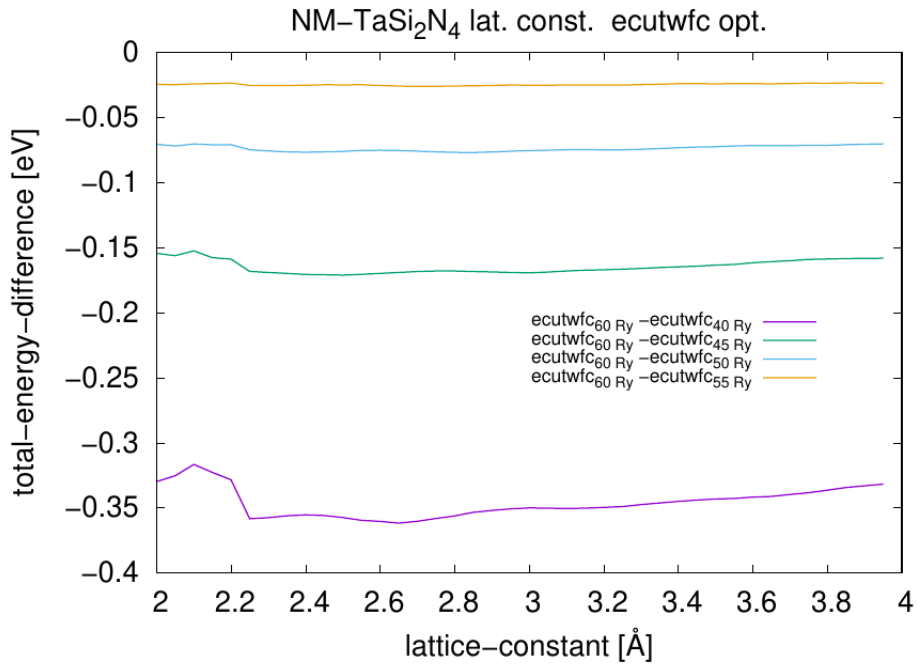
## 2 Hľadanie rovnovážnej štruktúry

Model skúmanej štruktúry  $\alpha\text{-TaSi}_2\text{N}_4$  so všetkými priestorovými parametrami sme si požičali z článku [3]. V prvom kroku sme sa pokúšali overiť či je navrhnutá štruktúra z článku skutočne rovnovážnou štruktúrou, a to za pomoci relaxačného algoritmu vzhľadom na celkovú energiu základného stavu, pričom sme štruktúru optimalizovali vzhľadom na mriežkovú konštantu  $a$  a parameter *ecutwfc*, ktorý určuje dimenziu Hamiltoniánu v Kohn-Shamových rovniciach, zapísaný v báze rovinných vln s energiou maximálne *ecutwfc*. V celom výpočte sme pracovali so pseudo-potenciálmi zachovávajúcimi normu [4]. Výsledky optimalizácie sú demonštrované na obrázkoch 1 a 2.



Obr. 1: Celková energia  $\alpha\text{-TaSi}_2\text{N}_4$  ako funkcia mriežkovej konštanty a jej polynomický fit vzhľadom na parameter *ecutwfc*.

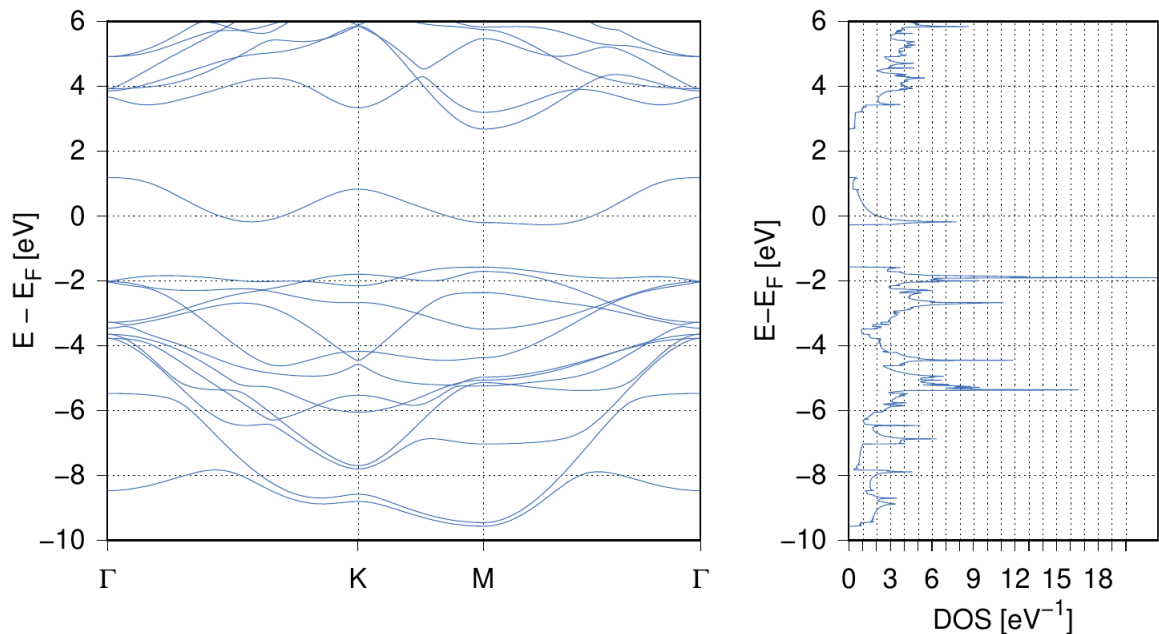
Pri bližšom štúdiu sme zistili, že funkcionálny rad celkovej energie má konvergentný charakter, pričom konverguje ku krivke s minimálnymi funkčnými hodnotami (*ecutwfc* = 60 Ry), čo je tiež vidieť na obrázku 2, kde sú vykreslené porovnania kriviek celkovej energie pre rôzne hodnoty *ecutwfc* s krivkou *ecutwfc* = 60 Ry. Následne sme fitovaním tejto krivky našli jej minimum pre mriežkovú konštantu  $a = 2.975 \text{ \AA}$ . Konfiguráciu s *ecutwfc* = 60 Ry a mriežkovou konštantou  $a = 2.975 \text{ \AA}$  budeme považovať za rovnovážnu.



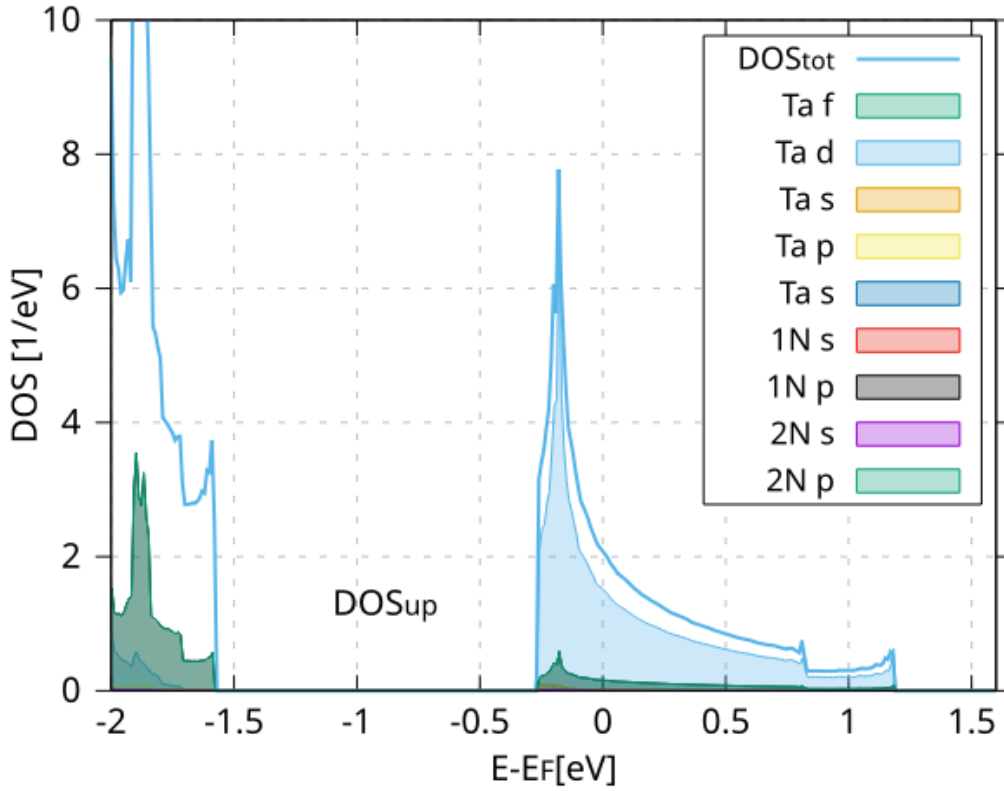
Obr. 2: Rozdiel celkovej energie systému pri  $\text{ecutwfc}=60 \text{ Ry}$  a pri ostatných hodnotách  $\text{ecutwfc}$  ako funkcia mriežkovej konštanty

### 3 Výpočet elektrónovej štruktúry

V druhom kroku sme vykonali výpočet pásovej štruktúry pre rovnovážnu konfiguráciu  $\alpha\text{-TaSi}_2\text{N}_4$ , čo zahŕňa výpočet vlastných stavov a vlastných hodnôt energie elektrónových vlnových funkcií, hustoty stavov, hustôt projekcií stavov blízky Fermiho energii do atómových orbitálov a výpočet pásovej štruktúry. Súhrne možno výsledky týchto výpočtov vidieť na obrázkoch 3 a 4.



Obr. 3: Pásová štruktúra a hustota stavov  $\alpha\text{-TaSi}_2\text{N}_4$  v rovnovážnej konfigurácii.



Obr. 4: Celková hustota stavov a hustoty stavov projekcií vlnovej funkcie do atomárnych orbitálov ako funkcie energie okolo Fermiho energie.

Z grafu 4 je zrejmé, že v energetickom okne okolo Fermiho hladiny výrazne dominujú  $d$ -elektróny pochádzajúce z tantalových orbitálov typu  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  a  $d_{xy}$ .

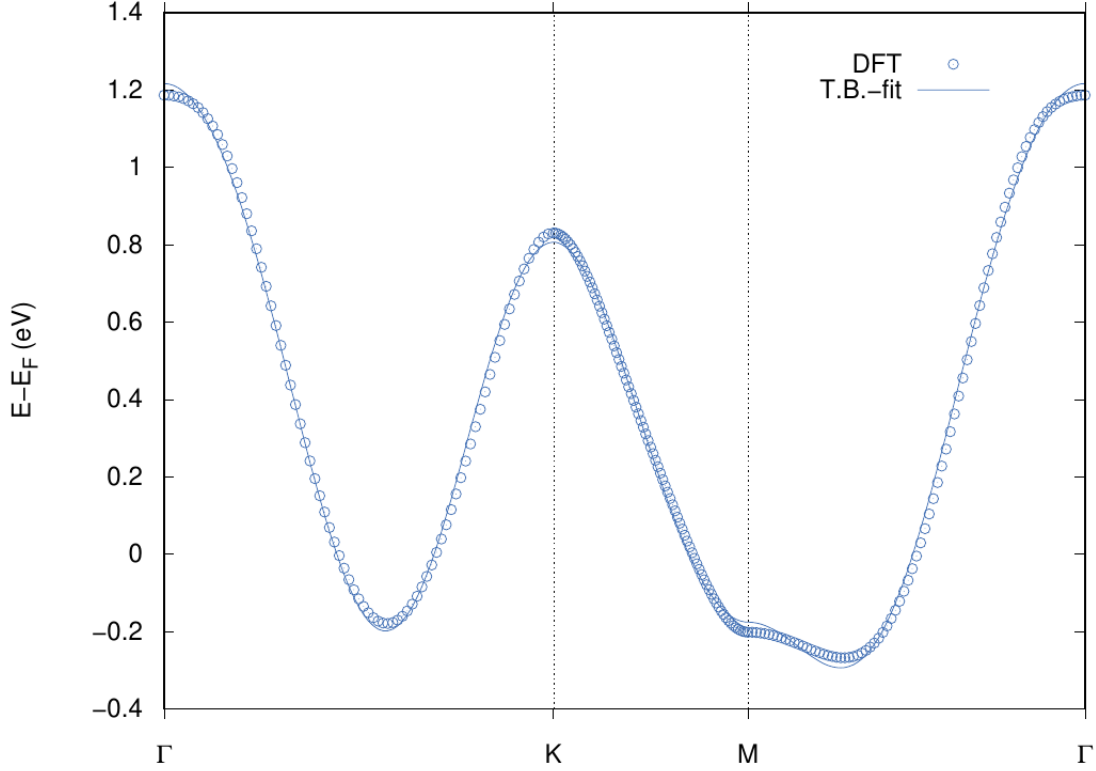
Pre pás ležiaci na Fermiho hladine sme skonštruovali efektívny model tesnej väzby v ktorom figuruje jeden efektívny  $d$ -orbitál Ta (formálne zahŕňajúci orbitály  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  a  $d_{xy}$ ), pričom sme uvážili aproximáciu ortogonálnych báz, v ktorej sme odvodili vzťah pre energiu elektrónu

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\vec{k},\sigma} = & \varepsilon_{0,\sigma} + 2t_{1,\sigma} [\cos(2\alpha(x)) + 2 \cos(\alpha(x)) \cos(\beta(x))] + \\
& + 2t_{2,\sigma} [\cos(2\beta(x)) + 2 \cos(3\alpha(x)) \cos(\beta(x))] + \\
& + 2t_{3,\sigma} [\cos(4\alpha(x)) + 2 \cos(2\alpha(x)) \cos(2\beta(x))] + \\
& + 4t_{4,\sigma} [\cos(\alpha(x)) \cos(3\beta(x)) + \cos(4\alpha(x)) \cos(2\beta(x)) + \cos(5\alpha(x)) \cos(\beta(x))] + \\
& + 2t_{5,\sigma} [\cos(6\alpha(x)) + 2 \cos(3\alpha(x)) \cos(3\beta(x))] + \\
& + 2t_{6,\sigma} [\cos(4\beta(x)) + 2 \cos(6\alpha(x)) \cos(2\beta(x))],
\end{aligned} \tag{1}$$

kde platia vzťahy:

$$\alpha(x) = \frac{a}{2}k_x \qquad \beta(x) = \frac{\sqrt{3}a}{2}k_y. \tag{2}$$

Samotnú disperziu energie na sledovanej trajektórii v  $k$  priestore ( $\Gamma - K - M - \Gamma$ ) sme získali fitovaním modelu tesnej väzby na DFT dáta cez parametre modelu - preskokové integrály a 'on-site' energiu. Zobrazná je na obr 5 spolu s DFT dátami (pásmo na Fermiho hladine). Takýmto spôsobom sme našli efektívny model popisujúci stavy na Fermiho energii.



Obr. 5: Model tesnej väzby pre pás ležiaci na Fermiho energii spolu s týmto pásom.

## 4 Wannierizácia

Alternatívny spôsob k hľadaniu vlnovej funkcie elektrónu v kryštáli vo forme Blochovej vlnovej funkcie

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}), \quad (3)$$

kde  $\vec{R}$  je mriežkový vektor, je jej hľadanie vo forme silne lokalizovaných vlnových funkcií podobným molekulárnym orbitálom. Takýto popis je možné zrealizovať pomocou Wannierových orbitálov, ktoré sme v tejto časti práce hľadali vo všeobecnom tvare

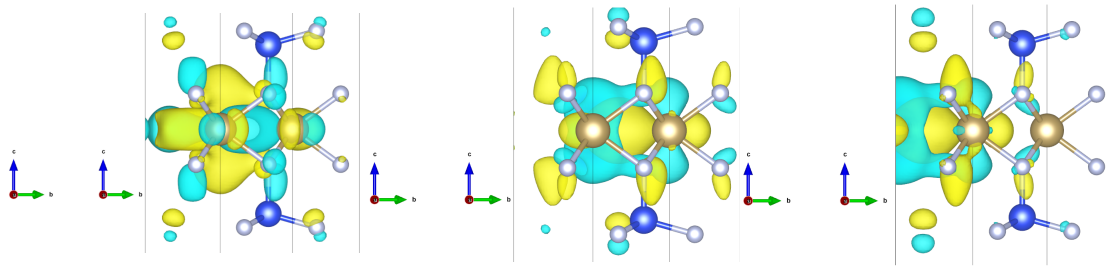
$$w_{n\vec{R}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}\rangle, \quad (4)$$

kde

$$|\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J U_{m,n}^{(\vec{k})} |\Psi\rangle_{n\vec{k}}, \quad (5)$$

pričom  $|\Psi\rangle_{n\vec{k}}$  je Kohn-Shamov orbitál v energetickom okne vymedzenom hodnotami *win max* a *win min*,  $J$  je počet pásov v energetickom okne a  $U_{m,n}^{(\vec{k})}$  je unitárna transformácia, ktorej finálny tvar determinujú podmienky na Wannierov orbitál a to najmä spojitosť a lokalizovanosť v reálnom priestore. Na ich nájdenie sme implementovali programový balík *Wannier90*, ktorého hlavnou úlohou je konverzia Kohn-Shamových orbitálov (typu rovinných vln) získaných v nscf DFT výpočte na silne lokalizované Wannierove vlnové orbitály.

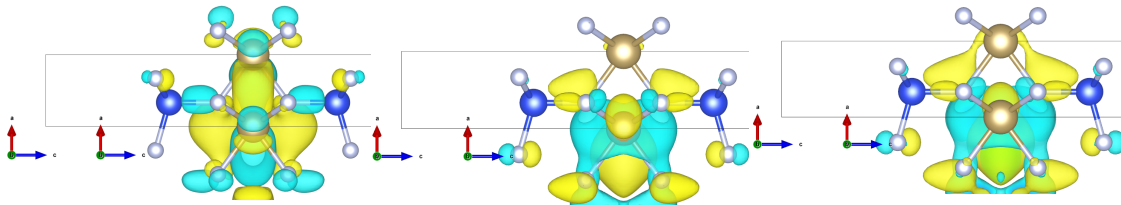
Naším cieľom je nájsť Wannierov orbitál odpovedajúci elektrónovým stavom na Fermiho hladine, na čo v rámci Wannier90 algoritmu potrebujeme definovať štartovaciu projekciu (orbitál), ktorý algoritmus potrebuje na prvotný odhad unitárnej transformácie z rovnice 5. Nakoľko sme už v predchádzajúcej sekcii ukázali, že stavy okolo Fermiho hladiny populujú primárne d elektróny tantalu, volili sme tieto projekcie ako rôzne typy d-orbitálov resp. rôzne hybridizované d-orbitály. Možné Wannierove orbitály sú roztriedené podľa kvantových čísel iniciačných projekcií na obrázkoch 6 - 14, pričom ich môžeme vidieť z pohľadov do smerov jednotlivých kryštálových osí. Všetky skúmané projekcie je možné nájsť v prílohe vo forme .xsf súboru spustiteľnom v programoch *xcrysden* alebo *VESTA*.



Obr. 6:  $l = 2, mr = 1$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{a}$

Obr. 7:  $l = 2, mr = 5$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{a}$

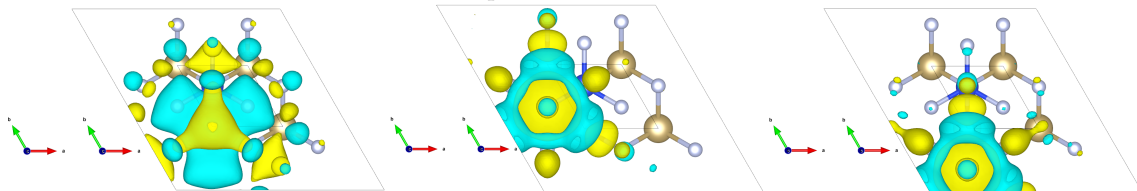
Obr. 8:  $l = 2, mr = 4$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{a}$



Obr. 9:  $l = 2, mr = 1$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{b}$

Obr. 10:  $l = 2, mr = 5$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{b}$

Obr. 11:  $l = 2, mr = 4$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{b}$

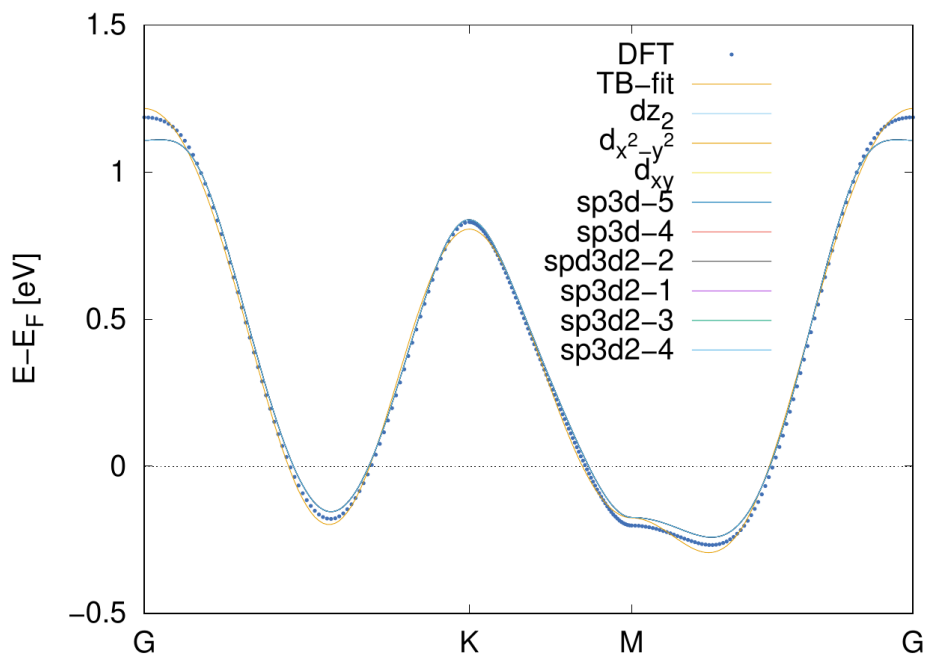


Obr. 12:  $l = 2, mr = 1$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{c}$

Obr. 13:  $l = 2, mr = 5$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{c}$

Obr. 14:  $l = 2, mr = 4$ ,  
pohl'. v smere  $\vec{c}$

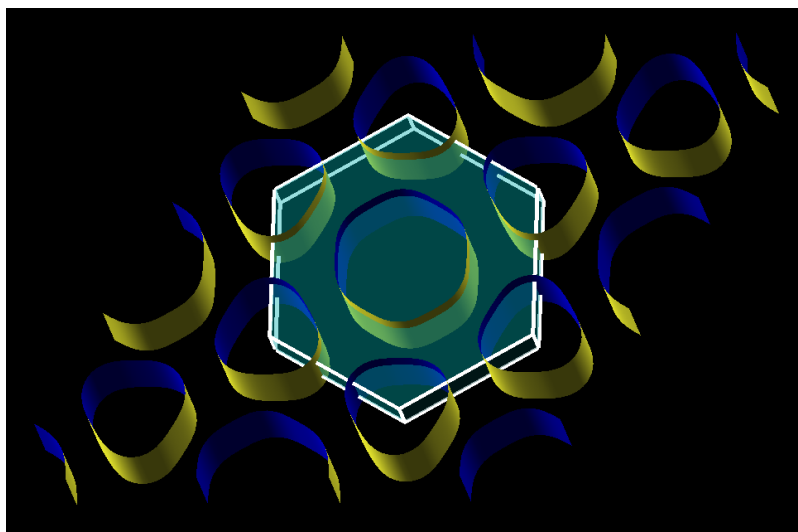
Obr. 15: Projekcie Wannierových orbitálov do smerov vektorov kryštálových osí pre iníciačné projekcie  $l = 2, mr = 1$  ( $d_{z^2}$ ),  $l = 2, mr = 4$ , ( $d_{x^2-y^2}$ ) a  $l = 2, mr = 5$  ( $d_{xy}$ ).



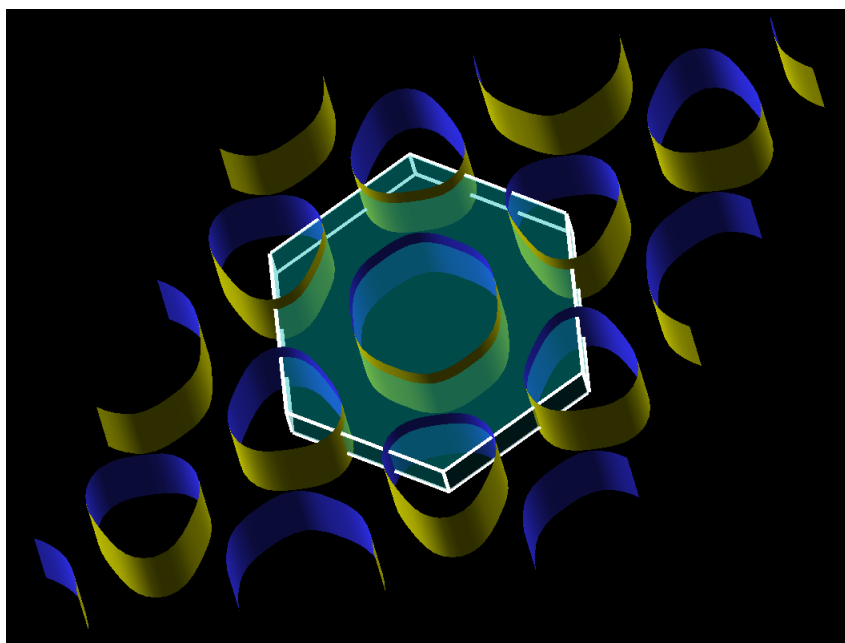
Obr. 16: Porovnanie vodivostného pásu na Fermiho energii získaného pomocou metódy DFT, jeho TB modelom a tiež wanianizáciou DFT vlnových funkcií.

Na obrázku 16 je znázornené porovnanie vodivostného pásu pre Wannierove stavy, Kohn-Shamove stavy a energie získané modelom tesnej väzby. Zaujímavým postrehom pri výpočte Wannierových orbitálov a následne aj vlastných hodnôt energie pre tieto stavy je vysoká zhoda v presnosti určenia pásovej štruktúry nezávisle na zvolených iníciačných projekciách. Ako je však vidieť, Wannierove orbitály podhodnocujú energetický pás na okolí bodov  $\Gamma$  a nadhodnocujú ho v jeho lokálnych minimách. Tieto nepresnosti sme sa pokúšali odstrániť symetrizáciou algoritmu wannierizácie vzhľadom na symetrie kryštálu a tiež navádzaním centier orbitálov do polôh atómov Ta. V prípade štartovacích projekcií  $d_{z^2}$ ,  $sp3d-4$  a  $sp3d-5$  sa Wannierov orbitál podarilo vycentrovať na atóm Ta, v prípade ostatných projekcií výsledný orbitál stráca symetriu vzhľadom na atóm Ta. Ani takáto úprava algoritmu však nevedla k vylepšeniu disperzií získaných wannierizáciou. Ako možné riešenie sa ponúka naloženie silnejších obmedzení na lokalizáciu centra wannierovho orbitálu, čomu sa budeme v budúcnosti venovať.

Na obrázkoch 17 a 18 sú znázornené Fermiho povrchy pre wannierovský aj DFT výpočet. V kontexte odlišností v tvare disperzie je možné vidieť malý rozdiel v zakrivení Fermiho povrchu okolo  $\Gamma$  bodu.



Obr. 17: Fermiho povrch - wannierizácia



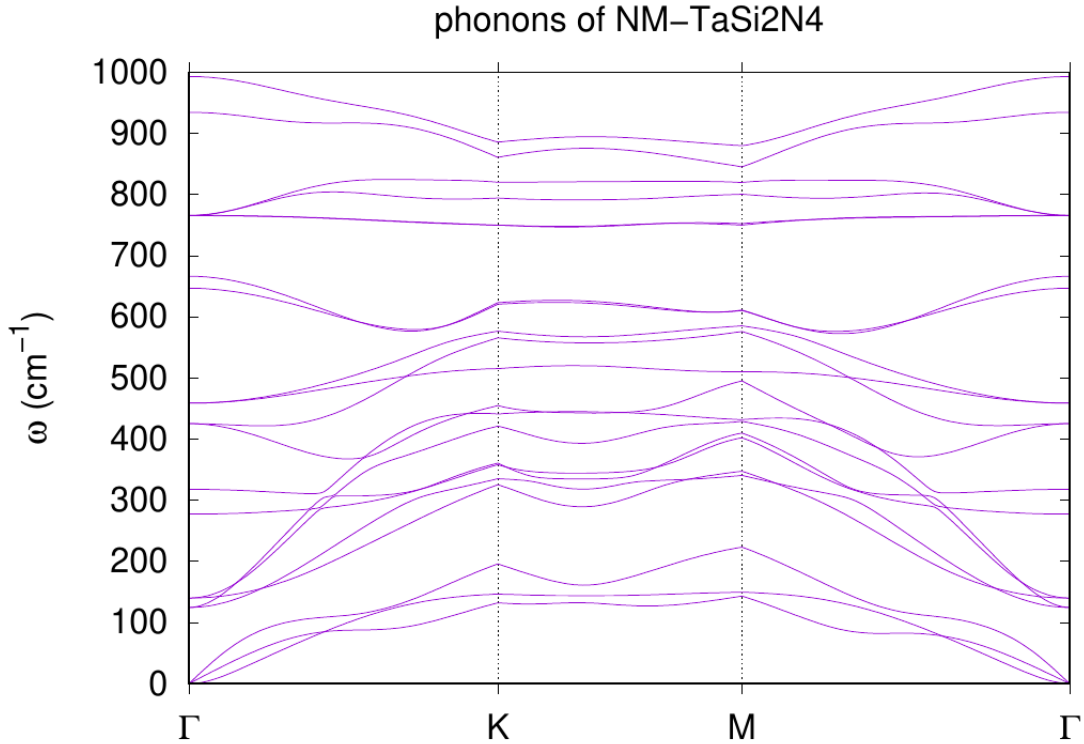
Obr. 18: Fermiho povrch - DFT výpočet



## 5 Fonónové spektrum

Keďže jedným z cieľov bolo overenie stability navrhnutej štruktúry, bolo potrebné vykonať DFT výpočet fonónového spektra  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Vo všeobecnosti existencia fonónových módov so zápornou (komplexnou - v DFT výpočtoch sa komplexné frekvencie označujú ako záporné) frekvenciou indikuje nestabilitu systému, ktorá sa v rámci našich výpočtov môže spájať napríklad s fázovým prechodom QCDW (teda vznikom vln nábojovej hustoty). Výpočet bol vykonaný pomocou modulov *qe*, konkrétne *dynmat.x*, *ph.x*, *q2r.x* a *matdyn.x*. DFT výpočet ukazuje, že v skúmanom systéme  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> neexistujú módy s komplexnou frekvenciou a teda môžeme konštatovať, že systém je v základnom stave skutočne v stabilnej konfigurácii.

Na obrázku 19 môžeme vidieť fonónové spektrum  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.



Obr. 19: Fonónové spektrum  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

## 6 Záver

V rámci tejto práce sme sa venovali štúdiu elektrónovej štruktúry systému  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Použili sme programové balíky *QUANTUM ESPRESSO* a *Wannier90*. V prvom rade sme vykonali relaxáciu štruktúry vzhľadom na mriežkový parameter pre rôzne hodnoty parametra *ecutwfc* a našli tak optimálnu konfiguráciu štruktúry. V ďalšom sme preskúmali pásovú štruktúru a hustotu stavov materiálu, pričom sme objavili obsadené elektrónové stavy na Fermiho hladine, z čoho usudzujeme, že materiál je v základnom stave kov. Rovnakú procedúru sme vykonali aj v prípade spinovo závislého výpočtu, pričom sa ukázalo, že systém je v základnom stave nemagnetický. Následne sme vypočítali projekcie hustôt stavov patriacich jednotlivým atómovým orbitálom do celkovej hustoty stavov, pričom sme zistili, že Fermiho hladina je obsadená *d*-elektrónmi pochádzajúcimi z atómu Ta.

Ďalej sme zostrojili model tesnej väzby pre pás na Fermiho energii, postavený na informácii o *d*-elektrónoch na Fermiho hladine, ktorý sme následne fitovali na DFT dáta a získali tak efektívny analytický model popisujúci vodivostný pás.

V ďalšom kroku sme vykonali wannierizáciu vypočítaných Kohn-Shamových stavov a previedli ich tak na silne lokalizované Wannierovské orbitály. Tento proces sme vykonali pre niekoľko rôznych štartovacích projekcií stavajúc na predpoklade, že je vhodné začať *d*-orbitálmi, nakoľko tie prispievajú k danému pásu. Pri jednotlivých výpočtoch sme pozorovali konvergenciu k riešeniam, ktoré v istých bodoch na okolí bodu  $\Gamma$  energetickú disperziu podhodnocovali a naopak, v okolí minim nad-

hodnocovali. Následne sme ešte vykreslili projekcie výsledných Wannierových orbitálov do smerov mriežkových vektorov a Fermiho povrch, získaný tak wannierizáciou ako aj DFT výpočtom, pričom sme skonštatovali, že sa líšia len veľmi mierne, najmä na okolí  $\Gamma$  bodu.

V poslednom bode práce sme vypočítali fonónové spektrum  $\alpha$ -TaSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> a zistili, že neobsahuje komplexné frekvencie a teda systém je v základnom stave stabilný.

## Literatúra

- [1] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, and S. Baroni, “Quantum espresso toward the exascale,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 15, p. 154105, 2020.
- [2] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, “An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions,” *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 8, pp. 2309–2310, 2014.
- [3] L. Wang, Y. Shi, M. Liu, A. Zhang, Y.-L. Hong, R. Li, Q. Gao, M. Chen, W. Ren, H.-M. Cheng, Y. Li, and X.-Q. Chen, “Intercalated architecture of MA2z4 family layered van der waals materials with emerging topological, magnetic and superconducting properties,” *Nature Communications*, vol. 12, Apr. 2021.
- [4] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, Aug 2013.