

Oponentský posudek k diplomové práci „Teoretický popis tuhých roztoků nitridů a boridů přechodových kovů“ Martina Matase

Jak v posledních desetiletích narostla výpočetní síla počítačů, tak se z počítačové fyziky vyvinul svébytný obor vedle teoretické a experimentální fyziky. V ideálním případě všechny tři tyto disciplíny se vzájemně doplňují a interagují, čímž fyzika jako celek postupuje k novým výsledkům. Práce Martina Matase je hodnotný příspěvek k této interakci v oblasti nových unikátních tenkovrstvých materiálů kombinujících lehké prvky z hlavní skupiny v periodické tabulce s přechodovými kovy z d-skupiny a poslední dobou dokonce z f-skupiny.

Práce je přehledně strukturovaná do kapitol. Po stručném a výstižném shrnutí celé práce v kapitole 1. Úvod následuje též úvodní kapitola 2. Současný stav problematiky. V ní Martin nejprve přehledně popsal krystalické struktury jedno- a dvou-prvkových materiálů do míry potřebné pro získání vlastních výsledků práce. Pak dobře shrnul vlastnosti materiálů skupiny SiBCN a jejich změny po přidání jednoho nebo dokonce dvou přechodových kovů, zejména korelace změny vodivosti se změnami ostatních veličin. Na konci této kapitoly stručně popsal, jaké všechny informace se dají získat z vypočtené energie základního stavu materiálu, a zavedl soustavu atomových jednotek vhodných pro tyto výpočty a vyjádření výsledků.

Kapitola 4. Metody zpracování, následující po vypsání Cílech diplomové práce, bezprostředně navazuje na poslední sekci 2. kapitoly, tj. sekci 2.3. obsahující první stručný popis počítačového modelování pevných látek a dále jej rozvíjí. Ukazuje konkrétně, jak závislost energie základního stavu na objemu je bližší Birchově rovnici než parabole a dá mřížkovou konstantu a objemový modul pružnosti, a jak závislost energie na dalších geometrických parametrech krystalické mřížky dá další složky tenzoru pružnosti. Obecné výroky Martin doplnil podrobnými rozbory konkrétních hodnot. Poté, co ukázal, jaké všechny informace je možné ze závislosti energie základního stavu na geometrických parametrech získat, se věnuje otázce, jak získat tu samotnou energii základního stavu a to pomocí funkcionálu hustoty (DFT), nejprve v principu a pak podává podrobnou studii parametrů pro DFT — výběr funkcionálu a pseudopotenciálů, pak cutoffů, počet k-pointů, rozmazání kolem Fermiho meze, zastavovací podmínka a množina objemů pro výpočet a to z hlediska konvergence a doby výpočtu. Je vidět, že si s parametry důkladně pohrál a zvládl výpočetní techniku. Poslední sekci této kapitoly věnoval pokročilejšímu výpočtu magnetických materiálů s nespárovanými spiny. Nejprve zjistil, že materiály obsahující přechodové kovy z d-skupiny jsou nemagnetické, tj. složitější magnetický výpočet s nespárovanými spiny stejně nakonec dokonverguje k nulovým magnetickým momentům, čímž potvrdil, že magnetický výpočet musí provádět jen pro materiály s f-elektrony, tj. konkrétně s holmiem. Na jedné straně zjistil, že pro výpočet existuje pouze norm-conserving pseudopotenciál vyžadující vyšší cutoffy, což prodlouží výpočet, ale na druhé straně že magnetický moment je dobrý indikátor přesnosti výpočtu, konkrétně že jeho pokles signalizuje sníženou přesnost.

V poslední kapitole 5. Výsledky a diskuse, jak říká už název, Martin předkládá a diskutuje výsledky, které po zvládnutí techniky získal na konkrétních materiálech. V kapitole je logická posloupnost jednoprvkové materiály-čisté nitridy-roztoky nitridů, přičemž podle očekávání jsou nejzajímavější výsledky pro roztoky: preference různých krystalických struktur pro různé roztoky, vliv teploty na

stabilitu, vliv složení na mřížkovou konstantu a mechanické vlastnosti a jejich chování a zejména nechování jako vážený průměr hodnot pro krajní čisté nitridy, a vliv rozložení atomů na stabilitu tuhého roztoku. Diboridy mi přišly trochu mimo hlavní příběh této logické posloupnosti vedoucí až ke srovnání s experimentem v poslední sekci této kapitoly, které ukázalo hezkou shodu trendů experimentálních optických a transportních měření a vypočtených hodnot formovací energie. Martin shrnul celou práci v kapitole 6. Závěr.

Martin v práci citoval značné množství literatury, jak staré tak nové. Práci napsal téměř bez překlepů a gramatických chyb s dobrým slohem, občas dokonce trochu poetickým (což není výtka). Důsledně dodržoval notaci označení veličin kurzívou, což usnadňuje čtení. V příloze jsou některé možné drobné překlepy a možné drobné nepřesnosti, které jsem našel, a zejména poznámky a otázky, co mě při čtení tohoto zajímavého textu napadaly, hlavně asi kvůli mé omezené znalosti oboru, což ovšem může být případ taky pro další čtenáře. Pro obhajobu jsem vybral tyto tři otázky:

Na str. 40, Obr. 22 (a), proč je prudký nárůst výpočetního času pod hodnotou zastavovací podmínky kolem 10^{-7} Ry/8at?

Na str. 60, proč je $x = 0,5$ intuitivní zrovna pro roztok $\text{Hf}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}$ a jak blízko je průsečík této hodnotě?

Na str. 62, proč více valenčních elektronů dá nelinearitu? Proč u hexagonálního nitridu na str. 66 je to naopak, navíc pro jinou veličinu?

Celkově práce splnila všechny cíle, takže ji doporučuji k obhajobě a po obhájení navrhuju známku výborně.

V Plzni 14. 6. 2018

Šimon Kos

Šimon Kos

Příloha: možné drobné překlepy, možné drobné nepřesnosti, poznámky a otázky k textu:

- str. 2: „Relevantními prototypy nitridů studovaných kovů jsou kubický NaCl, hexagonální WC a hexagonální NiAs.“ Má být „prototypy struktur“
 - str. 3: „Primitivní buňka však tvoří kolmý hranol s kosočtvercovou podstavou, který obsahuje pouhé dva atomy a...“ Proč nejsou všechny atomy v hcp ekvivalentní?
 - str. 4: Proč vypadá asymetricky pohled na hcp ve směru 100?
 - str. 5: Sjednotit názvosloví jednoprvkový-dvoupvrkový, nebo unární-binární?
„Obrázek 4 zachycuje kubickou krystalickou mřížku, jejímž relevantním prototypem je chlorid sodný (NaCl) a která se jako prostorová grupa označuje $Fm\bar{3}m$.“ Má být „jejíž prostorová grupa se označuje...“
 - str. 7, obr. 5a: pravidelná struktura už není kubická nýbrž tetragonální?
„...díky rozdílnosti poloměrů atomů různých prvků má ale struktur WC nižší poměr mřížkových konstant c/a .“ má být „nižší...než pro jeden prvek“
 - možná dobré v posloupnostech typu A-B-A-B-A dát pomlčky taky před a za, jako že to je vyřazeno z nekonečné periodické posloupnosti
 - str. 8: NiAs má stejnou prostorovou grupu jako hcp?
 - str. 10: mřížky v neekvivalentních rovinách v diboridech jsou vzájemně duální
 - str. 13: „Zvýšení tvrdosti a snížení vnitřního pnutí lze dosáhnout též zvýšením záporného předpětí na substrátu [22].“ Nemá být zvýšení vnitřního pnutí?
„...tepelná vodivost přináší množství výhod, jakými jsou odolnost proti tepelnému rázu nebo vyšší tepelná emisivita.“ Jak emisivita souvisí s tepelnou vodivostí? Nebo chceš říct efusivita?
 - str. 14: „Vrstvy HfSiBCN připravené na keramické a skleněné substráty pomocí...“ má být „...připravené na ... substrátech pomocí...“ nebo „...nanesené na ... substráty pomocí...“?
„...ale též značným vnitřním pnutím. Přidání...příčemž vnitřní pnutí ztelně odpadne. Další zvýšení...ale vnitřní pnutí je v nich již nízké...“ bylo by dobré dát hodnoty pnutí.
„...vede na extinkční koeficient $k_{550} = \dots$ “ bylo by dobré zavést tuto veličinu a její spodní index. Říct, z jakých hodnot klesly na tyhle hodnoty.
 - str. 15: „V poslední době začala být experimentální pozornost věnována také senárním materiálům HfM^2SiBCN , obsahujícím dva různé kovové prvky.“ Dát nějakou citaci nebo říct, proč citace není, jako že to je tak nové, že to ještě nebylo publikováno?
 - str. 17: diskuse směrové závislosti Youngova modulu — říct, že v AlN jsou vazby sp^3
„...převážně iontové vazby v AlN jsou slabší než vazby v TiN, obsahující i kovalentní složku,...“ lepší říct, že jsou více kovalentní, protože trochu kovalentní jsou i ty vazby v AlN?
„...směšovací energie (popř. entalpie) tuhého roztoku...“ kdy je důležitý člen s tlakem? Jak by vypadala formule pro entalpii?
 - str. 18: definice směšovací energie — komponenty jsou ve standardním stavu
„...AlN krystalizuje v šesterečné, tzv. wurtzitové struktuře, jejímž...“ čárka má být před „struktuře“
„V práci je dále vypočítána směšovací entalpie kubického $Ti_{1-x}Al_xN$...“ říct v jaké práci?
 - str. 19: proč velký objemový rozdíl ScN a AlN vede na dokonale symetrickou směšovací energii?
„Na její symetrii má vliv magnetismus atomů chromu a rozštěpení jednoho z jejich elektronových stavů na stav se spinem nahoru a stav se spinem dolů.“ Magnetismus a rozštěpení je totéž?
 - str. 21: značení V_0 vs. V_1 v Obr. 9? Též v rovnici (2) buď dát index 0 taky k B, nebo ho nedat k V?
Chybí tečka za rovnicí (2) a též na dalších místech v textu, kde věta končí rovnicí.
- Vidím, že dosazení (3) do (2) dá B_0 . Vyjde z (3) taky, že $\left. \frac{V_0 \frac{d^3 E}{dV^3}}{dV^2} \right|_{V=V_0} = B'$? Nebo se v (2) derivuje taky V_0 , které násobí druhou derivaci
- $$\left. \frac{d}{dV} \left(V \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \right|_{V=V_0} = B'?$$
- Odkud se bere mocnina 2/3?
- dávat k „viz“ stejný pád: str. 17 „pro jejich metodologii viz kapitolu 4“, str. 22 „viz sekce 4.3, resp. 4.4“—tady navíc stojatě, když popisek obrázku je ležatě
 - str. 22: Obr. 9 nafilovaná parabola nesouhlasí právě blízko nejdůležitějšího bodu, tj. minima, kde by měla z definice V_0 a B v parabolické závislosti?
Když v popisku obrázku tady a dál jsou jednotky stojatě, tak by měly být stojatě i numerické hodnoty a značky prvků?
„Pro zisk křivky $E(V)$...“ lepší říct získání?
Velké hodnoty energií v Obr. 9,10? Které všechny elektrony se do nich počítají?
Proč na Obr. 10b neleží křivky na sobě?
 - str. 23: mění se v Obr. 12 kromě objemu taky tvar?
 - str. 24: derivace v deformačním tenzoru mají být parciální?
 - str. 27: přesnost v rovnicích (13b) a (13c) kvadratická, kdežto v (13a) jenom lineární?
 - str. 28: hamiltonián značit ležatým H?
vztah mezi r v (14) a r_1, r_2, \dots dál v textu?
Někdy se dělá řešení bez B-O aproximace, a i v ní je možno pak jádra popisovat kvantově pro fonony.
Ulítlá čárka na spodku stránky.

- str. 29: Z jednoelektronových funkcí vždycky bude determinant, ale mnohočástečková funkce z jednočástečkových vůbec nemusí být složena? DFT není determinant — má v principu korelace (proto correlation kromě exchange)?
Místo funkce říkat funkcionál funkce?
Hustota se dostane z mnohočástečkové vlnové funkce integrováním přes všechny proměnné až na jednu?
„Teorie funkcionálu hustoty tak ve výsledky spočívá v řešení N Kohnových-Shamových rovnic,...“ má být „ve výsledku“? Navíc převedení hustoty na jednočástečkové vlnové funkce je až další krok?
- str. 30: rozvoj hustoty obsahuje pouze vektory reciproké mříže?
Když označuješ cutoff hustoty ρ_{cut} , tak měl bys označovat cutoff vlnové funkce ψ_{cut} ?
- str. 31: „Potenciál jader (a nevalenčních elektronů) $V(r)$ se v rovnicích (15) nahrazuje tzv. pseudopotenciály.“ Je to hlavně nevalenčních elektronů?
Proč norm-conserving pseudopotenciály mají vyšší cutoff?
U hafnia a tantalu to není nižší slupka ale f-podslupka z téže slupky?
- str. 32: „Kohn-Shamovy rovnice (15) mají implicitní tvar,...“ jsou nelineární?
„Obrázek 14 vyšetřuje konvergenci mřížkové konstanty uvedených nitridů...“ jenom těch čistých „(konkrétně v obou případech PBE)“ čím se teda liší?
„Hodnota zvoleného energetického cutoffu vedoucího na zkonvergovanou a_0 a pozorovaná nižší hodnota a_0 pro LDA jsou v souladu s výsledky výpočtů dohledatelnými v literatuře [41].“ Lepší vypočtená než pozorovaná? Dá se nějak kvalitativně pochopit, proč LDA dá menší mřížkovou konstantu? A proč takováhle hodnota cutoffu?
- str. 33: popis k Obr. 14 a dalším — 6 k-pointů v každém směru znamená celkově 6x6x6 k-pointů?
- str. 34: Obr. 17 (b), má smysl průměrovat přes různé objemy? V popisku možná dobré říct, přes co se průměruje.
- str. 35: roste čas s mřížkovou konstantou, když všechno se mřížkovou konstantou škáluje?
- str. 36: proč je cutoff hustoty výrazně větší než čtyřnásobek cutoffu vlnové funkce?
- str. 37: „Dalším významným parametrem kvantových modelů je šířka a způsob rozmazání elektronových stavů kolem Fermiho meze,...“ má být „výpočtů“ spíš než „modelů“? DFT dá jen základní stav? A to nejen kvůli nepohyblivým atomům na další stránce?
- str. 38: „Pro větší degauss, např. 0,5 eV, lze pozorovat mírně rychlejší konvergenci s počtem k-pointů než pro menší rozmazání, např. 0,05 eV... Dále lze pozorovat, že pro 1 a 2 k-pointy formovací energie roste se šířkou rozmazání, zatímco pro vyšší počty k-pointů je trend opačný.“ Dá se pochopit proč?
- str. 39: „Iterativní self-konzistentní výpočet vlnové funkce probíhá až do splnění zastavovací podmínky. Tou je maximální povolená velikost odhadované odchylky celkové energie simulační buňky od přesné hodnoty.“ Má být vlnových funkcí? Přesnou hodnotu neznáme?
„zdroj B a a_0 “ co to znamená?
Zastavovací podmínka 10^{-8} Ry — znamená to, že s takovouhle přesností jsou spočítané energie?
- str. 42: eliminace okrajových podmínek — znamená Dirichlet?
- str. 43: „Hustota nespárovaných spinů (magnetický moment)...“ rozdíl hustot nespárovaných spinů krát gyromagnetický podíl? Je zvlášť hustota stavů pro spin up a spin down, nebo hustota stavů pro spárované a hustota pro přebytečné? Podle předchozí věty to spíš vypadá, že jsou zvlášť: „Program pw.x umožňuje provést také výpočet s nespárovanými spiny, to jest s dvojnásobným počtem jednoelektronových stavů.“
Je taky možná ferrimagnetická konfigurace?
„Pro materiály... bylo prokázáno, že výpočet s úvodním rozložením spinů kovových prvků odpovídajícím ferromagnetické konfiguraci konverguje ke stejným výsledkům...jako nemagnetický...“ Prokázal jsi to, nebo někdo v literatuře?
„Úvodní magnetizace byla totiž během self-konzistentního výpočtu odstraněna...“ Takhle to zní, jako by ji někdo odstranil rukama— problém s trpným rodem.
„Dále v práci se tak pro materiály složené z těchto prvků, jakož i pro diboridy kovů předpokládají spárované spiny a nulová magnetizace.“ Má být čárka za „kovů“?
„Experimentálně jsou tyto kovy považovány za paramagnetické, což odpovídá nespárovaným, ale náhodně rozloženým spinům...“
spárované spiny taky tvoří paramagnet?
Jak se spáruje lichý počet elektronů?
- str. 44: proč nárůst odhadované nepřesnosti ukazuje lokální minimum? Je lokální v jakých proměnných? Proč jsou energie různě kvalitně nalezené pro různé objemy?
smysl střední hodnoty energie přes různé objemy? Tím se možná zvětšuje jmenovatel v (17) a tudíž se zvětšuje r ?
- str. 45: „...méně správné parametry E_0 , a_0 a B a horší B' .“ V čem je B' jiné než ostatní parametry?
- str. 46: Obr. 26, kolik je cutoff hustoty?
- str. 47: „Obrázek 27 pomocí tradiční konvergence rovnovážné energie...“ co je tradiční a netradiční konvergence?
„...ani nemagnetický, ani ferromagnetický...“ má být čárka?
Tab. 8: energie okolo -1150eV/atom, kdežto v Obr. 28 (a) kolem -675eV/8 atomů? Dá se pochopit, proč pro ferromagnet je systematicky větší a_0 ?
- str. 48: „...úvodní odhad, tvořící vstup do self-konzistentního výpočtu, lokalizoval nespárované spiny pokusně na atomy hafnia.“ Jsou spiny lokalizované? Z nesprávného počátečního rozložení se nedá dojít ke správnému?
- str. 49: „...na rozdíl od případů zobrazených v obrázcích 26, 28 nebo 29a zde v rámci každé ze skupin magnetizace s rostoucím objemem neroste, ale klesá.“ Jak je vidět v Obr. 26, 28 závislost magnetizace na objemu? Dá se ta závislost nějak pochopit? Magnetizace klesá s objemem taky na Obr. 30(a)?
- str. 50: v Obr. 29(a) magnetizace je na 3 at. Ho, i když je vlastně na Hf? Nebo na konci je na Ho taky?

V Obr. 30 (a) je magnetizace na 3 at. Ho, kdežto v (b) je na 2 at. Ho?

•str. 51: možná by stálo za to podrobněji v úvodu k 5. kapitole napsat, co bude v které sekci

„výsledky získané s různými parametry výpočtu“ myslíš s jinými (než optimálními)?

•str. 52: „Získanými body $E(V)$ byla proložena Birchova rovnice...“ dá se rovnice proložit body? (též na předchozí stránce proložení vztahu daty).

„Y, Hf a Ho krystalizují v šesterečné těsně uspořádané struktuře (hcp, viz obr. 2)“ u těchto odkazů daleko dozadu by možná bylo užitečné číslo stránky.

•str. 53: kolik je cutoff hustoty? Proč je cutoff vlnové funkce větší než pro přechodové kovy? Kvůli komplikované krystalové struktuře?

•str. 54: proč jsou buňky osmiatomové?

Monotónní závislosti mezi sloupci, i když se skáče mezi řádky?

•str. 55: narušení Bornova kritéria stability — dá se z toho říct, jakým způsobem by zkolaboval? Říct, že ten kolaps je tím pádem spinodální ze str. 18?

„Důsledkem záporného C_{44} jsou však sice zde formálně vypočítané, ale reálný význam spíše postrádající mechanické vlastnosti...“ důsledkem jsou ty vlastnosti, nebo to, že postrádají reálný význam?

Nemá se formovací energie počítat vůči jednomu standardnímu stavu, tj. vůči ferromagnetu u holmia?

•str. 57: možná sjednotit terminologii šesterečný-hexagonální? A dříve krychlový-kubický?

Uspořádání mezi WC a NiAs strukturou různé pro různé sloupce — dá se pochopit?

•str. 59: „V panelu (a) lze nahlédnout, že kubický roztok $Hf_xY_{1-x}N$ je při zde použitím pravidelném rozložení atomů kovů pro jakékoli složení x nestabilní...“ Je to rozložení pravidelné u všech roztoků na Obr. 33? Jestli ano, tak by možná bylo dobře to říct explicitně na začátku sekce. „...tvorba onoho rozhraní však může být snazší.“ Snazší než co?

•str. 60: Započtení entropie — znamená to, že se atomy mohou pohybovat v materiálu?

Proč $\frac{1}{2}$ v entropii? Čekal bych

$$S = k \ln \frac{N!}{(Nx)!(N(1-x))!} \cong k \ln \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{Nx}{e}\right)^{Nx} \left(\frac{N(1-x)}{e}\right)^{N(1-x)}} = k \ln \frac{1}{x^{Nx}(1-x)^{N(1-x)}} = -kN(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

Energie se nemění s teplotou? Při započtení teploty dají se spočítat binární diagramy s mezemi míchání, eutektickými body apod.?

•str. 61: proč jiné uspořádání roztoků v Obr. 34 než 33? Proč rozpad na binární fáze mající stejnou strukturu a ne na standardní stavy?

•str. 62: můžou se obrázky něčím zabývat?

•str. 64: znamená něco zkratka SQS?

Zobrazeny obrázkem nebo na obrázku?

•str. 65: píše se o významnosti uspořádání v $Hf_{0,5}Mo_{0,5}N$, nejen o významnosti hodnoty 0,5?

Modul tuhosti — říct, že objemový?

•str. 66: co jsou inverzní body? Proč je relaxace u pravidelně uspořádaných roztoků méně důležitá než u kvazináhodně uspořádaných?

•str. 68: mění se c/a a co zůstává zafixované? Vytváří holmium taky diborid?

•str. 71: proč červené sloupce jsou nižší než zelené i pro extinkční koeficient i pro rezistivitu?

•pěkné porovnání s experimentem

•str. 72: monotónní chování formovací energie nitridů — diskutovat taky v textu u čistých (našel jsem jenom u roztoků)?