



## **Středoškolská technika 2022**

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT**

### **Elektrické a optické vlastnosti modifikací karbidu molybdenu a jejich izomerů**

**Šimon Černý**

Wichterlovo gymnasium  
Čs. Exilu 669, Ostrava-Poruba

# Poděkování

V první řadě velmi děkuji Mgr. Františkovi Karlickému, Ph.D. za představení dvoudimenziolálního světa a za péči, které se mi pod jeho vedením dostávalo. Dále bych rád poděkoval kantorům a kamarádům za pomocnou ruku, kterou mi poskytli, a za vyjádřenou podporu.

# Anotace

V této práci představím MXeny, tj. nový typ dvoudimenzionálních materiálů. Zaměřím se na modifikace karbidu molybdenu a jejich izomery. Konkrétně na jejich doposud buďto pouze velmi předběžně či zcela nepopsané elektrické a optické vlastnosti. Popíši je na kvalitativně lepší úrovni oproti veškeré dostupné literatuře, čímž definitivně rozhodnu, zdali se bude jednat o elektricky vodivé, či nevodivé materiály. Ústředním výstupem budou hodnoty zakázaných pásů. Ty nejprve určím užitím metody Perdew-Burke-Ernzerhof, tzv. PBE, poté přesnější hybridní metodou, tzv. HSE06, a na závěr exaktní mnohočásticovou metodou GW. Zjistím přesné hodnoty mřížkových konstant a energetické hodnoty isomerů, čímž přispěji k všeobecnému rozvoji 2D světa. Nakonec se budu soustředit na přesný popis optických vlastností materiálů pomocí Bethe-Salpeterovy rovnice, tzv. BSE, která zahrnuje excitony. Data zpracuji do podoby grafů a tabulek a následně interpretuji. Ze získaných poznatků vyvodím možné praktické aplikace.

## Klíčová slova

2D materiály; MXeny, Karbid molybdenu; Elektronické vlastnosti; Optické vlastnosti

## Annotation

In this work, I introduce MXenes, a new type of single-layer material. I focus on modifications of carbide molybdenum and their isomers. More specifically, on their up to now preliminary or even completely undescribed electronic and optical properties. In comparison to all available sources, I describe them on a substantially higher level and consequently determine whether the materials lead the electric current or not. The key outcome will have the form of values of band gaps calculated by means of the Perdew-Burke-Ernzerhof method, also known as PBE, by means of the hybrid method, also known as HSE06, and finally by means of the many-body perturbation method GW. I find exact values of lattice constant and energetic levels of isomers, thereby contributing to the general development of the single-layer world. In the end, I focus on exact description of optical properties by means of the Bethe-Salpeter equation, BSE, that includes excitons. I reflect all data in graphs and charts and interpret them. I suggest potential practical application of gained pieces of knowledge.

## Keywords

Single-layer materials, MXenes, Molybdenum carbide, Electronic properties, Optical properties

# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2 Teoretické představení MXenů</b>	<b>3</b>
2.1 Obecná charakteristika .....	3
2.2 MXeny v experimentech .....	4
2.3 Karbid molybdenu .....	6
<b>3 Metodika</b>	<b>8</b>
3.1 Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro elektrony .....	8
3.2 Funkcionály hustoty .....	10
3.3 Hybridní funkcionály .....	10
3.4 Metoda GW .....	11
3.5 Myšlenkový postup .....	11
3.6 Optické vlastnosti .....	13
<b>4 Použité programy</b>	<b>15</b>
4.1 VASP.....	15
4.2 VESTA.....	16
<b>5 Výsledky</b>	<b>17</b>
5.1 Korektura mřížkových konstant.....	17
5.2 Grafy.....	18
5.2.1 Grafy pro normální materiály .....	18
5.2.2 Grafy pro izomery materiálů .....	19
5.3 Tabulky.....	20
5.3.1 Tabulky pro normální materiály .....	20
5.3.2 Tabulky pro izomery materiálů .....	21
5.4 Optické vlastnosti .....	22
5.5 Porovnání energetických úrovní.....	23
<b>6 Interpretace výsledků</b>	<b>24</b>
<b>7 Závěr</b>	<b>26</b>
<b>Reference</b>	<b>27</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>30</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>31</b>

# 1 Úvod

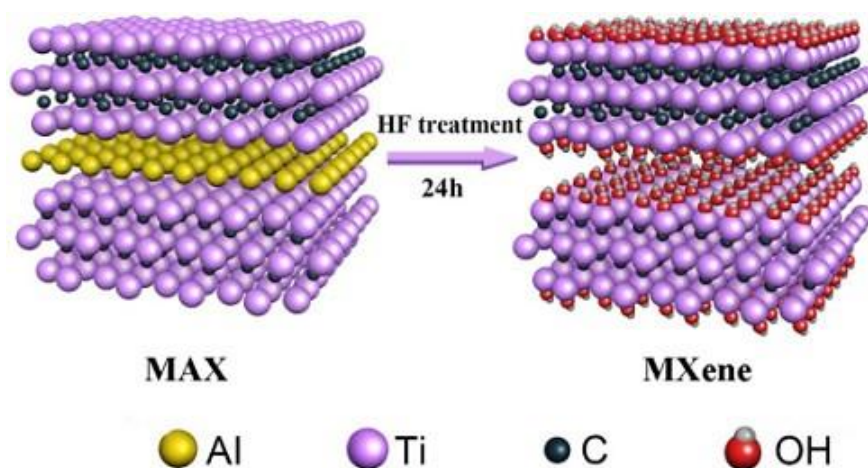
O nástupu dvoudimenzionálních materiálů do světa průmyslu a elektroniky se mluví již dlouhá leta. Není tomu divu, poněvadž se stále jedná o čerstvou vědeckotechnologickou novinku, jejíž potenciál je nedozírný a stále nabízí nové, někdy až kontraintuitivní, vlastnosti. Bylo by ochuzující spojovat dvoudimenzionální svět pouze s grafenem, i přesto že se jedná o nekorunovaného krále. Od roku 2011 se totiž o post materiálu číslo jedna hlásí zástupci z nové skupiny anorganických sloučenin – MXenů. Právě těm jsem se v rámci své Středoškolské odborné činnosti rozhodl věnovat, jelikož nabízí bohatou škálu zástupců s odlišnými vlastnostmi, a dle mého mínění se jí nedostává patřičné pozornosti. Navzdory tomu, že většina zástupců je zatím pouze namodelována na počítačích, existuje řada materiálů, které jsou již experimentálně vytvořeny, mezi ně patří mimo jiné karbid molybdenu. Cílem práce bude zaměřit se právě na karbid molybdenu, jeho modifikace a jejich izomery. Budu zkoumat doposud neadekvátně popsané či zcela nepopsané elektrické a optické vlastnosti, jak u modifikací, tak i u jejich izomerů. Ústředním výstupem budou hodnoty tzv. zakázaných pásů a jejich lokalizace v prostoru. Výsledků bude dosaženo numerickým řešením Schrödingerovy rovnice užitím teorie funkcionálu hustoty, zprvu velmi zjednodušenou metodou PBE, poté sofistikovanější HSE06 a nakonec nejpresnější GW. V dnešní době řada firem a průmyslových podniků hledá způsoby, jak zefektivnit výrobu, proto navrhuji implementaci k možným praktickým aplikacím. Patrně největší přínos své práce vidím v možném ulehčení finanční náročnosti, protože náklady na experimenty jsou zatěžující, a provedené výpočty budou moct ušetřit peníze i čas. Taktéž upřesním známé či poskytnu zcela nové informace, jež pomohou vědcům, kteří se rozhodnou studovat karbid molybdenu. Práce jim zodpoví otázky ohledně elektrických vlastností na všech úrovních. Navíc budu schopen ze znalosti zakázaného pásu přesně určit, o jak dobrý elektrický vodič, polovodič či izolant se jedná, a také determinuji, který izomer se bude pravděpodobněji vyskytovat, protože vypočítám jejich energii určující jejich stabilitu. Opravím a jednoznačně určím hodnoty mřížkové konstanty všech materiálů této práce. Vypočítám optické vlastnosti, které posunou materiály k využití ve fotovoltaice či zcela zavřou tyto pomyslné dveře. Mimo to také určím polohu excitonů, všechny optické vlastnosti zanesu do grafů a tabulek a následně interpretuji. V neposlední řadě si přeji, aby práce sloužila k osvětě dvoudimenzionálních materiálů, protože se jedná o nádherný svět.

## 2 Teoretické představení MXenů

### 2.1 Obecná charakteristika

MXeny byly poprvé popsány v publikaci "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $Ti_3AlC_3$ " [1] v roce 2011 skupinou vědců pod vedením Y. Gogotsiho a M. W. Barsouma. Jedná se o dvoudimenzionální anorganické sloučeniny vždy tvořené atomy uhlíku či dusíku, atomy prvku z III. nebo IV. A skupiny periodické soustavy prvků a přechodným kovem. Dříve panovala představa, že konstelace těchto tří prvků vychází ze vzorce MAX fáze  $M_{n+1}AX_n$ , o ní více v následujícím odstavci. Nicméně bylo vypořádáno, že MXeny založené na vzorci  $M_nAX_n$  skýtají lepší termoelektrické vlastnosti a jejich výskyt je častější [2]. První objevený MXen  $Ti_3AlC_3$  dokazuje platnost. Mnoho MXenů vzniká chemickou úpravou sloučenin MAX fáze, viz obrázek 2, tak, že výsledný MXen má se řídit vzorcem  $M_nXT_n$ . Písmenem  $M$  jsou značeny přechodné kovy,  $A$  prvky ležící ve III. nebo IV. A skupině, písmeno  $X$  značí buďto uhlík nebo dusík a funkcionalizační prvek či skupina, více ve třetím odstavci, je  $T$ .

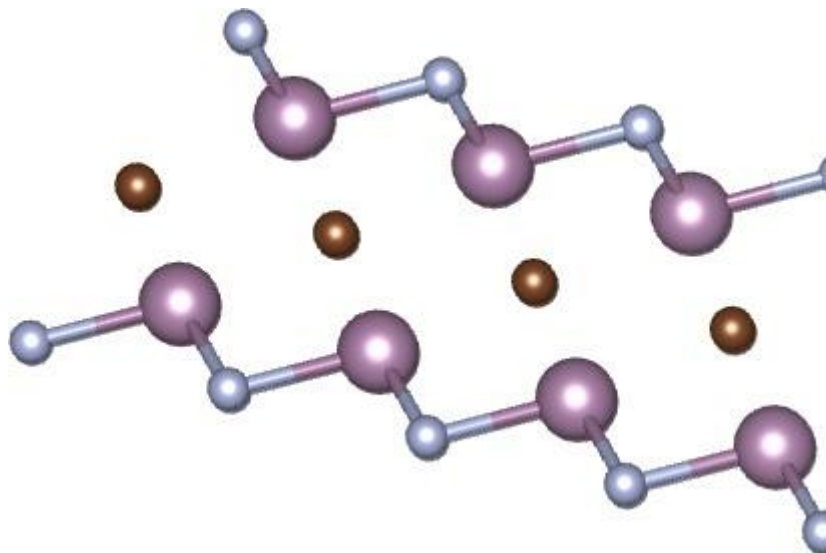
MXeny jsou ovlivněny tzv. MAX fází. Jedná se o již zmíněný vzorec  $M_{n+1}AX_n$ , kde  $n$  může nabývat hodnot 1 – 3 [1]. Materiály chovající se podle tohoto vzorce se vyskytují ve vrstvách. K roku 2019 bylo experimentálně vytvořeno 30 materiálů tohoto typu [3]. K dalším poznatkům se řadí možnost existence izomerů, těm se budeme více věnovat v následujícím odstavci. Pro ještě bližší představu struktury MXenů přikládáme modelový obrázek ze studie "Hybrid energy storage mechanisms for sulfur-decorated  $Ti_3C_2$  MXene anode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries.[4]"



Obrázek 1: Model MAX fáze [4]

Již v první publikaci byla MXenům přisuzována vlastnost, že změna prvku na povrchu, tomu říkáme funkcionalizace, může vyvolat drobné nuance v hodnotě zakázaného pásu

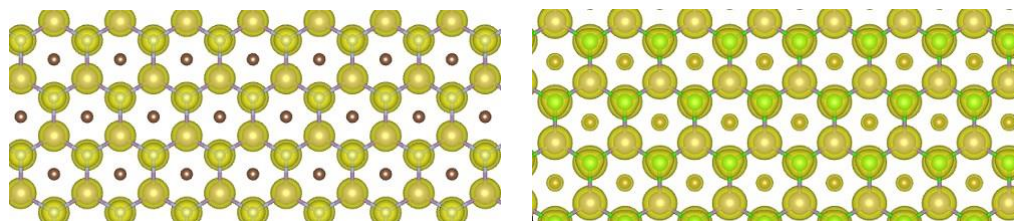
[1]. Prvkem na povrchu bývá fluor, chlor, kyslík, či hydroxilová skupina. Výsledkem je modifikace původního materiálu. Pro jasnější představu funkcionalizace přikládáme obrázek, který je přímo spjat s prací. Karbid titanu funkcionalizujeme fluorem v podobě světle fialové kuličky.



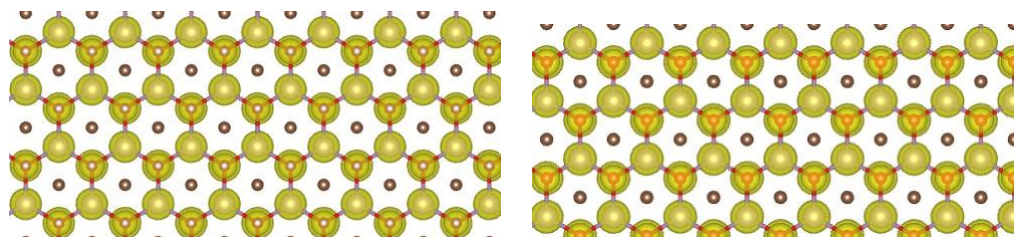
Obrázek 2: Karbid titanu funkcionalizován fluorem, světle fialová kulička

## 2.2 MXeny v experimentech

Již známe základní informace a charakteristiky MXenů. Další důležitou znalostí je fakt, že jsou připravovány experimentálně v laboratořích po mnoha místech na světě. Nejedná se tudíž o žádné materiály vytvořené pouze umělou modelací na počítačích. Po prvních úspěšných syntézách karbidu titanu [1] [5] se rozjela řada experimentů a studií, které přinesly nadějně výsledky. Bylo potvrzeno, že  $\text{Nb}_2\text{CS}_2$  je při teplotě 6.4 K supravodivý [6]. Na základě zjištění vědecké skupiny kolem Z. Zhoua [7] víme, že MXeny mohou disponovat vysokou kationtovou výměnnou kapacitou, čehož využil Y. Xiaoa et al při zkoumání potenciálního využití  $\text{Ti}_2\text{CT}_2$  (T značí kyslík či síru) pro Na-ion baterie [8]. V práci mimo jiné potvrdili schopnost materiálů měnit své elektrické vlastnosti skrz funkcionalizaci. Vědci především poukázali na MXeny jakožto vhodné elektrody pro Na-ion baterie. V naší práci se pokusíme vypočítat něco podobného pro  $\text{Mo}_2\text{CT}_2$ , kdy T symbolizuje O, Cl, F nebo OH. Pro bližší představu přikládám modely každého jednoho materiálu. Krom již zmíněného použití využití v bateriích mohou MXeny sloužit také jako senzory amoniaku [9].



Obrázek 3: Vlevo monovrstva s elektronovou hustotou  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ ; vpravo monovrstva s elektronovou hustotou  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$



Obrázek 4: Vlevo monovrstva s elektronovou hustotou  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ ; vpravo monovrstva s elektronovou hustotou  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$

Jak vyplynulo z předcházejících slov, MXeny nabízí největší potenciál v elektrotechnice, avšak tento odstavec dedikují jejich přínosu do biomedicíny, poněvadž experimenty ukázaly, že aplikace zasahuje i do tohoto, elektronice vzdáleného, odvětví. Experimentálním testováním se zjistilo, že tyto anorganické 2D struktury mají nečekané účinky. Společným zkoumáním s bakteriemi *Escherichia Coli* a *Bacillus subtilis* byl prokázán antibakteriální vliv  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Jeho účinnost činí  $97.70 \pm 2.87\%$  resp.  $97.04 \pm 2.91\%$  [10]. Potvrzením, že škála potenciálních aplikací je i v biomedicíně pestrá nám nabízí pilotní studie z března 2021. Ukazuje, že MXeny mohou pomoci v boji s respiračními onemocněními, např. SARS-CoV-2 [11]. Díky vlastnostem jako je chemická stabilita, hydrofilie, vysoká adsorpční aktivita a celková velikost povrchu mohou taktéž pomoci s antibakteriální rezistivitou, zmiňuje studie z listopadu 2021 [12].

Mimo fakt, že MXeny jsou živým a perspektivním oborem, patří mezi jejich přednosti i estetická hodnota. Potěšením pro oko je projekt NanoArtography [13], jež zastřešuje zmiňovaný prof. Y. Gogotsi. V listopadu roku 2021 vyhrál právě karbid titanu, obrázek 8 přikládám jako důkaz krásy MXenů.





Obrázek 5: Krása MXenu  $Ti_3CN$  z projektu NanoArtography [13]

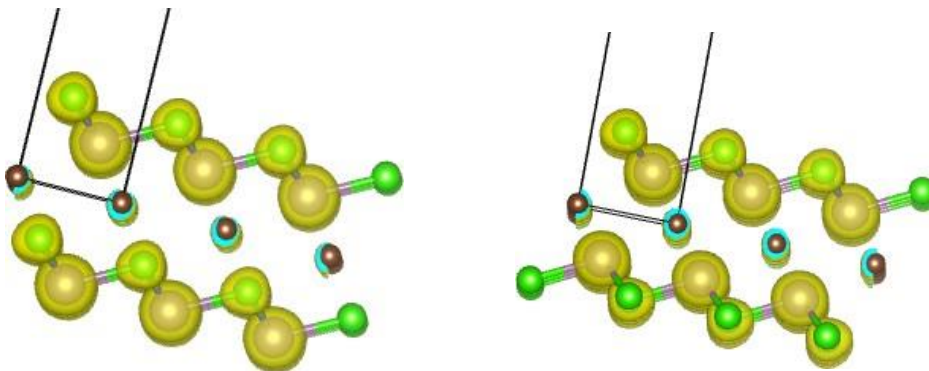
### 2.3 Karbid molybdenu

Karbid molybdenu je známý a již experimentálně připravovaný zástupce MXenů. Naštěstí se jemu, ani jeho modifikacím, nedostává takové pozornosti, jako karbidu titanu a jeho modifikacím. Karbid molybdenu je možno připravit experimentálně a nejedná se tudíž pouze o teoretický materiál. Dokonce díky studii [14] víme, že nanočástice  $Mo_2C$  se syntetizují a následně využívají pro elektrochemickou aplikaci. Z předchozí kapitoly víme, že MXeny mohou figurovat i v medicíně. Ne jinak tomu je u karbidu molybdenu. Podle studie z roku 2020 [15] je možné karbid molybdenu využít pro detekci biomolekul ve fyziologických tekutinách, například krve, moči či potu.

Naše perspektiva je jasná, popsat elektrické vlastnosti modifikací karbidu molybdenu a jejich izomerů co nejdetailněji, poněvadž zatím byly popsány jen v jedné studii a pouze metodou PBE [16], která je zcela nedostačující, více o ní v následující kapitole 3.2. Ze studie vyplynulo, že zakázaný pás pro  $Mo_2CF_2$  je 0.25 eV,  $Mo_2CCl_2$  je 0.05 eV,  $Mo_2C(OH)_2$  0.1 eV,  $Mo_2CO_2$  0.0 eV [16]. Za další kritický nedostatek považujeme neuvedení, zdali se jedná o přímý či nepřímý zakázaný pás.

V předchozím textu bylo zmíněno, že MXeny mohou tvořit izomery. Obrázky 6 pod textem pomohou k snazší představě izomerie; doporučuji čtenáři se za tímto účelem soustředit na „prohození malých a velkých atomů“. Tomu se odborně říká změna struktury atomů v molekule. V práci jsem se u každého materiálu zabýval dvěma možnými izomery, respektive běžnou a izomerní strukturou. Struktura atomů se konkrétně liší na pozici uspořádání funkcionalizačních atomů, tj. kyslík, fluor, chlor, nebo skupiny atomů, tj. hydroxidová skupina. Tato informace přirozeně vede k následující myšlence. Vlivem

změny materiálu, ať již větší či menší, se musí změnit i jeho vlastnosti. A právě změnu elektrických vlastností zachycuje tato práce. Abychom však věděli, jak k tomuto poznání dojít, musím vysvětlit cestu, která nás k němu povede, tomu se věnuje následující kapitola 3 Metodika. Samotné výsledky a jejich interpretaci si řekneme v kapitole 5 Výsledky.



Obrázek 6: Vlevo izomer  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$

## 3 Metodika

Poněvadž nepovažuji za stěžejní část práce detailní popis teorie funkcionálu hustoty (*Density-functional theory, DFT*), ani její metody, zvolím proto pouze krátký a pro účely práce zcela postačující popis a vysvětlení teorie problematiky. Jasně poukážu na markantní rozdíly v kvalitě jednotlivých metod. Podkapitulu Myšlenkový postup 3.5 zaměřím na zodpovězení otázky *jak* budeme při práci a postupu přemýšlet. Popíši myšlenkové pochody nutné pro výpočet elektronové hustoty dvoudimenzionálních materiálů a na ni navazující pásové struktury. První podkapitoly přesto věnuji teoretickému úvodu, protože následující informace budou klíčové pro pochopení celého postupu. Věřím, že tento přístup přinese více porozumění tématu než encyklopedický popis.

### 3.1 Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro elektrony

Schrödingerova rovnice je ústřední rovnicí v kvantové fyzice, protože popisuje vlastnosti (nejen) subatomárních částic. Z prvního postulátu kvantové mechaniky víme, že znalost jejího řešení – vlnové funkce  $\psi$  – je klíčová pro kompletní popis stavu tělesa. Abychom mohli stanovit elektrické vlastnosti našich materiálů potřebujeme znát minimálně chování jejich valenčních elektronů. Valenční elektrony lze popsat následujícím tvarem stacionární Schrödingerovy rovnice

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne})\psi(x_1, \dots, x_n) = E\psi(x_1, \dots, x_n). \quad (1)$$

*Stacionární* proto, že nezaznamenává změnu v čase. Písmeno  $E$  symbolizuje celkovou energii systému,  $T$  označuje kinetickou část energie. Hodnoty  $V$  značí potenciální energii v důsledku coulombovských interakcí mezi jádrem-elektrony či elektrony-elektrony. Vlnová funkce  $\psi$  je obecným řešením, avšak nás zajímá řešení pro konkrétní elektrony – valenční, které si označíme za neznáme  $x_1, \dots, x_n$ , takže výsledkem v našem případě bude  $\psi_{x_1, \dots, x_n}$

U materiálů  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$  a jejich izomerů budeme počítat s 46 valenčními elektrony, nejvyšší hodnoty budou  $x_{46}$ ,  $y_{46}$  a  $z_{46}$ . Každý elektron můžeme reprezentovat třísočkovým vektorem, z toho plyne, že vlnová funkce bude mít dohromady 138 parametrů. To zaznamenává rovnice (8), umístěná níže. Výjimku tvoří  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ , mající pouze 44 valenčních elektronů, a tudíž 132 proměnných. Tedy nejvyšší index u  $x$  bude  $x_{44}$ , obdobně u  $y$  a  $z$ .

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_{46}, y_{46}, z_{46}). \quad (2)$$

V obou případech se jedná o velmi náročný výpočetní problém. V důsledku této obtížnosti na hraně realizovatelnosti, byly vynalezeny metody, které více či méně tuto

parciální diferenciální rovnici druhého řádu řeší aproximativně. Zprvu jsem používal jednoelektronovou aproximaci (6), to znamená, že zanedbáme vzájemné interakce mezi jádru  $V_{NN}$ , elektrony  $V_{x_1, \dots, x_n, x_1, \dots, x_n}$  a jádrem-elektrony  $V_{N x_1, \dots, x_n}$ . Budeme předpokládat působení stejného, průměrného potenciálu na každý jeden elektron. Vlastnosti všech 46, resp. 44, valenčních elektronů aproximujeme na vlastnosti jednoho a zbylých 45, resp. 43, elektronů považujeme za identické k prvnímu. Ostatní vlivy a parametry v prvním výpočtu zcela zanedbáme. Zjednodušeně řečeno, vlastnosti všech valenčních elektronů vztáhneme pouze na jeden jediný valenční elektron.

$$\psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2) \cdot \dots \cdot \psi_{46}(x_{46}, y_{46}, z_{46}). \quad (3)$$

Stacionární Schrödingerova rovnice pro elektrony tedy bude mít tvar

$$[T(x, y, z) + V_S(x, y, z)]\psi(x, y, z) = \epsilon\psi(x, y, z), \quad (4)$$

kde  $\psi$  opět značí vlnovou funkci,  $T$  kinetickou energii,  $V$  potenciální energii, přesněji se středním potenciálem, což znázorňuje spodní index  $S$ , a nový symbol  $\epsilon$  označuje energii jednoho elektronu.

Kvůli nepřesnostem této aproximace či na druhé straně enormní náročnosti výpočtu plnohodnotné Schrödingerovy rovnice používáme pro praktické výpočty elektronovou hustotu. Vztah mezi druhou mocninou vlnové funkce a hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronů je notoricky známý. Vystihuje jej rovnice (5).

$$|\psi^2(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)| = \rho(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n). \quad (5)$$

Všechny výše zmíněné okolnosti mě vedly k užívání teorie funkcionálu hustoty (*density functional theory, DFT*). Jednotlivé rozdíly v metodách funkcionálu si popíšeme v následujících podkapitolách. Výsledkem výpočtů podle teorie funkcionálu hustoty budou elektronové hustoty a energetické úrovně elektronů u materiálů. Mezi její majoritní

výhody se řadí zahrnutí elektronové korelace neboli korelační energie. Jedná se o samostatnou interakci mezi jednotlivými elektrony. DFT si vybíráme, poněvadž se jedná o příjemný kompromis mezi časovou a výpočetní náročností a přesností. Časová přijatelnost je zapříčiněna kalkulací pouze se třemi neznámými hodnotami. V porovnání se Schrödingerovou rovnicí, viz výše, je příčina časové úspory patrná.

## 3.2 Funkcionály hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (*DFT, Density Functional Theory*) je výpočetní kvantově mechanická metoda zkoumající elektronovou hustotu. Pomocí této teorie budu schopni stanovit vlastnosti použitím funkcionálu hustoty. Slovo *funkcionál* si dovoluji objasnit jako funkci, kterou přiřadíme jiné funkci. Smyslem teorie funkcionálu hustoty je vyhnout se přímému řešení elektronové Schrodingerovy rovnice. Teorie se zakládá na dvou teoremech. První Kohnův-Hohenbergův teorém říká, že funkcionál hustoty existuje a následkem je, že elektronová energie je funkcionálem elektronové hustoty. Matematicky zaznačeno v rovnici

$$E_{el} = E_{el}[\rho]. \quad (6)$$

Druhý teorém se týká principu postupu při hledání správné hustoty. Výslednou hustotou je hustota s minimální energií.

Metoda Perdew–Burke–Ernzerhof (*PBE*) je zřejmě nejznámější a ve fyzice nejpoužívanější formou funkcionálu hustoty. Patrně i proto, že výpočetnímu clusteru Přírodovědecké fakulty OU výpočet trvá řádově jednotky minut. Nutno zmínit, že tato výhoda je způsobena nepočítáním elektronové korelace, což pochopitelně vede k řadě nedostatků a nepřesností. Problém týkající se pásové struktury, o ní více v 3.5, srší z této metody je očividný. Metoda systematicky, řádově několikanásobně, podceňuje zakázané pásy, s čímž je nutno počítat a dbát na to při stanovování výsledků. Samotná elektronová korelace avšak nemá vliv na geometrickou strukturu, kterou tedy bereme jako správnou.

Shrnutě, i přes její silný handicap v absenci elektronové korelace a zjednodušování problematiky, stále jde o metodu, která nám s jistotou řekne, zdali se budeme bavit o elektricky vodivém či nevodivém materiálu. Holistickým pohledem na věc jde o velký úspěch. Zjistíme správnou geometrickou strukturu materiálu a dostaneme i náznak jak elektricky vodivý materiál studujeme. Část výpočtů je použitelná pro pokročilejší hybridní i mnohočásticové metody, čehož následně využijeme. Avšak, jak již víme z výsledků pokročilejších metod, musíme být ostražití ohledně hodnot zakázaných pásů.

Další zjištěné hodnoty se liší až několikanásobně krát. Proto výsledky této metody nemůžeme považovat za finální, pouze nás nasměřují k pokročilejším metodám.

## 3.3 Hybridní funkcionály

Mezi pokročilejší metody výpočtu se řadí hybridní metody, například mnou používaná metoda Heyd–Scuseria–Ernzerhof (*HSE*). Ta se dělí na HSE03 a HSE06, kdy HSE06 je

přesnější, a proto v práci použita. V obou případech se však jedná o efektivní alternativu k běžným funkcionálům hustoty. Hybridní značí, že funkcionál je jistou kombinací dvou postupů. HSE06 je tzv. dvojitě hybridní funkcionál, spojí funkcionál hustoty a přesný popis výměnných interakcí. Od každého si vezme trochu, čímž není tak náročný, avšak je mnohem přesnější, než běžný funkcionál hustoty.

### 3.4 Metoda GW

Mnohočásticová poruchová metoda GW opravuje a upřesňuje výsledky jednočásticové funkcionály. Konkrétně opraví jednoelektronové energie  $\epsilon$  z rovnice (4). Její aproximace jsou prokazatelně nejpresnější a nejvíce korelují s experimentálně naměřenými hodnotami, proto tyto výsledky pokládáme za nejrepresentativnější a nejspolehlivější. Nicméně stále se týká o zjednodušení, což je nutno mít na paměti. Metoda GW a její zjednodušení přibližně ukazuje rovnice (7)

$$V \approx iGW, \quad (7)$$

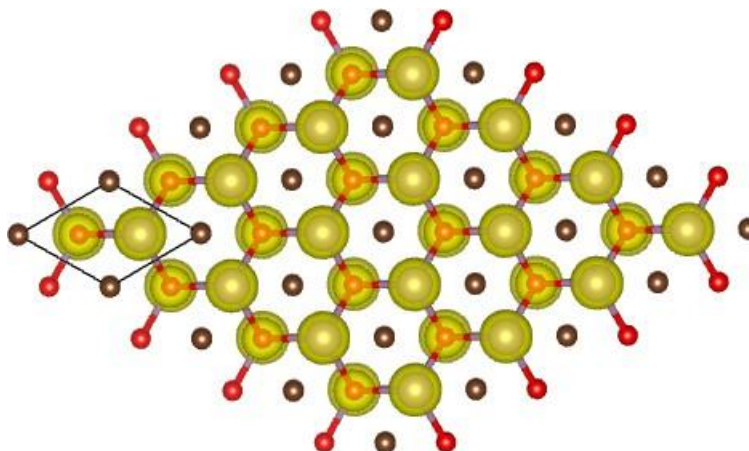
Kdy  $i$  je imaginární jednotka,  $G$  značí Greenovou funkci, která převádí křivkový integrál druhého druhu na dvojný integrál funkce. Stačí chápat pouze tak, že nám tím ulehčuje práci a snižuje časovou i výpočetní náročnost.  $W$  symbolizuje Coloumbovy interakce elektrostatických sil.

Časová i výkonnostní náročnost bude předpokladatelně mnohokrát vyšší. Jeden výpočet trval už několik desítek hodin a vyžadoval až 1 TB RAM.

### 3.5 Myšlenkový postup

Dvoudimenzionální materiály, tedy i naše MXeny, jsou hexagonální periodické materiály. To znamená, že se u nich vždy periodicky opakuje jeden hexagonální vzorec. V práci jsme vzorce již spatřili na předchozích stránkách na obrázcích 7 3.

Jak u velkých problémů bývá vhodné, rozdělení na menší podproblémy výrazně sníží náročnost jejich řešení, což je postup, který se užívá i zde. Nekonečnou rovinu, tak si totiž představujeme ideální 2D materiál, si zjednodušíme na základní, nejmenší buňku. Tím objevíme chtěný, opakující se vzorec. Konkrétně tzv. výpočetní buňku. Výpočetní buňka je základní jednotkou všech periodických materiálů. Na obrázku 7 jsme spatřili hexagonální vzorec v monovrstvě karbidu molybdenu funkcionalizované flórem a výpočetní buňku.

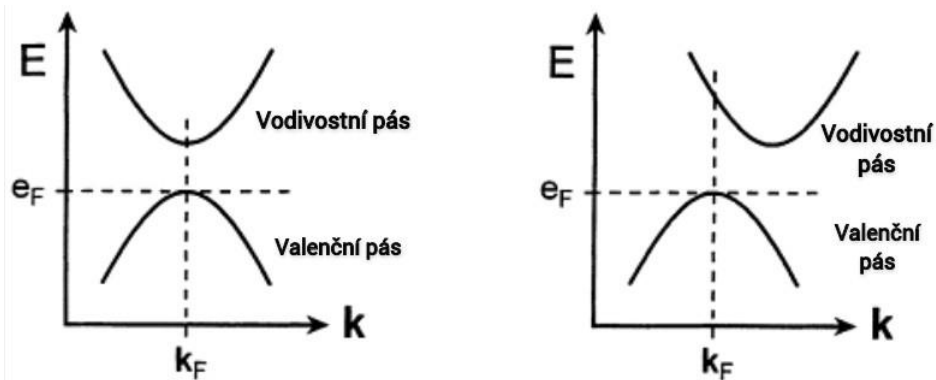


Obrázek 7: Výpočetní buňka  $\text{Mo}_2\text{CF}_2\text{v}$  programu VESTA

Postup je zcela logický, poněvadž z podkapitoly Řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro elektrony 3.1 víme, že výpočet všech neznámých je velmi obtížný. Proto myšlenka počítat všechny periodické buňky, kór když jsou identické, je zavrženíhodná. První výpočet provedeme na výpočetní buňce, od něj se budou odvíjet další kroky a výpočty. Tímto stanovíme první hodnoty elektronové hustoty a energetických hladin.

V tomto odstavci popíši stanovení vodivosti z grafu, neboť tuto dovednost budeme potřebovat později, popíši vznik zakázaného pásu a objasním rozdíl mezi přímým a nepřímým zakázaným pás. Prvně si však musíme říci, co pásová struktura znamená, poněvadž z ní zakázaný pás vychází. Jednou větou, je to soubor energetických hodnot elektronů. Elektronová pásová struktura je důsledkem těsné vazby mezi atomy molekule, kdy na sebe atomy vzájemně působí a ovlivňují se. Vzniká sjednocením energetických hladin atomů do tzv. pásů, proto pásová struktura. Pokud se pásy neprotínají – existují mezi nimi hodnoty, kterých elektrony nedosahují – mluvíme o zakázaném pásu. Ten chápeme jako nepovolené energetické hodnoty mezi elektrony valenční vrstvy – tedy poslední elektrony obsazené – a vodivostní vrstvy – tedy první elektrony neobsazené. Poněvadž se pásy mohou protínat či udržovat mezi sebou vzdálenost, a tím zaujímat mnoho tvarů, vznikají vodiče, polovodiče či izolanty mnoha typů. V případě, kdy se křivky protnou, což značí, že valenční a vodivostní vrstvy splývají, je materiál označován jako kov. Pokud se vrstvy dotýkají, tj. zakázaný pás se rovná 0, je materiál elektricky vodivý, příkladem je grafen. Ve zbylých případech, kdy se křivky neprotínají, není úzus jednoznačný. Záleží na vzdálenosti mezi energetickými hladinami valenční a vodivostní vrstvy. Můžeme uvažovat, že čím větší vzdálenost, tím větší energetická náročnost pro excitaci, a tím spíše bude látka elektrickým izolantem.

Literatura neuvádí žádnou exaktní hodnotu, od čí do které se materiál dá nazývat polovodičem. Proto jsme se rozhodli řídit doposavad známým a nejčastěji používaným polovodičem – křemíkem. Hodnoty při 0 K u nepřímého zakázaného pásu podle PBE činí 0.66 eV a podle HSE06 1.20 eV [17]. Přímost či nepřímost zakázaného pásu jasně popisuje následující obrázek 8. Obecně platí, že přímý zakázaný pás bývá větší než nepřímý. Proto je vždy nutno zmiňovat, o který se jedná. Pověštinou se však jako uvádí ten s nižší hodnotou, tedy nepřímý.



Obrázek 8: Model přímého a nepřímého zakázaného pásu [18]

### 3.6 Optické vlastnosti

Efektivitu fotovoltaického článku určuje v tomto pořadí šest segmentů – sluneční záření, absorpce světla, excitace elektronů a děr, pohyb nosičů a difuze, separace nábojů a jejich odvedení. Pomocí výpočtů objasním druhý a třetí úsek – absorpci elektromagnetického záření a excitaci elektronů a děr, tzv. excitonů – tím určím, zdali je materiál vhodný k dalšímu studiu s potenciálním využitím ve fotovoltaice, více v 6. Prvně si však dovoluji říct, co to exciton je. Exciton je kvazičástice, vznikající tak, že v polovodičích při pohlcení energie nevzniká vždy volný elektron a díra, ale někdy dojde i ke vzniku vázaného stavu elektronu s dírou, a tím je exciton.

Důkaz jejich existence lze spatřit na grafech, kde se vyskytují jako úzké, vysoké čáry pod hodnotou zakázaného pásu. Výpočtem optické energie  $E_{opt}$  určím, kde se přesně nachází. Pomocí vztahu

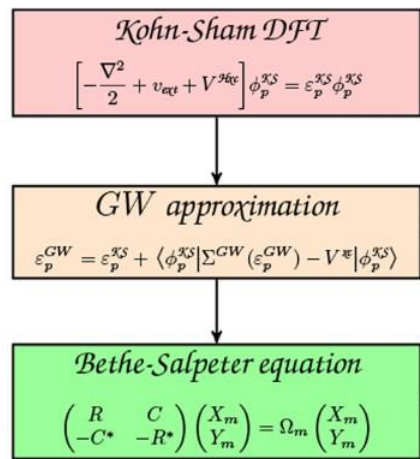
$$E_g - E_{opt} = E_v \quad (8)$$

následně získám hodnotu vazebné energie excitonu  $E_v$ .

Absorpci elektromagnetického spektra získám úpravou souboru INCAR, více 4.1, a výpočtem Betheho-Salpeterovy rovnice (BSE). Její znění je na obrázku 10, kde jde i krásně

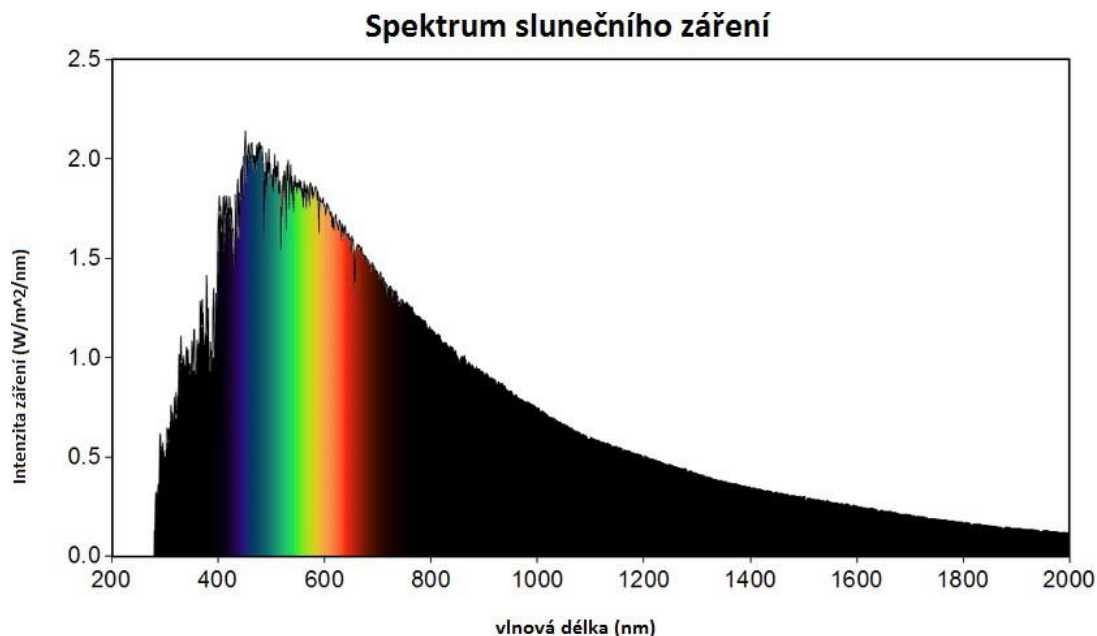


vidět postup od funkcionálu hustoty přes mnohočasticovou poruchovou metodu až k nejnáročnější části mé práce – Betheho-Salpeterově rovnici, obrázek převzat z článku [19]. Výsledky zanesu do grafů 18 a interpretuji 6.



Obrázek 9: Postup od DFT přes GW k BSE, převzato z [19]

Pro interpretaci a pochopení optických vlastností si dovoluji přiložit obrázek [20], který reprezentuje spektrum dopadajícího elektromagnetického záření ze Slunce. Pro možné následné využití ve fotovoltaických člancích je nutné, at' materiály této práce disponují absorpcí světla ve vlnových délkách 300 - 740 nm.



Obrázek 10: Spektrum elektromagnetického záření, převzato z [20]

Výpočtem ve VASPU, viz 4.1, získám komplexní permitivitu  $\epsilon(E)$  následujícího tvaru

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E), \quad (9)$$

kteřá je závislá na energii dopadajícího fotonu. Dále tuto veličinu přepočítám na absorpenci  $A(E)$

$$A(E) = 1 - \exp(-\epsilon_2(E)EL_z/\hbar c). \quad (10)$$

Ve výsledcích ji budu uvádět vždy v procentech.

## 4 Použité programy

### 4.1 VASP

Výpočty probíhaly programem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), což je software modelující materiály na atomové škály. *Ab initio* (od počátku, lat.) znamená, že výpočty stavíme pouze na základě fyzikálních konstant. Využitím je například výpočet elektronové struktury, na kterou jsem se zaměřil. Všechny výpočty, tj. PBE, HSE06 i GW, jsem počítal ve VASPU. Výsledky jsou mimo jiné elektronová hustota a energetické úrovně materiálů.

Z kapitoly 3.5 víme, že výpočetní buňka je klíčová pro náš výpočet. V souboru POSCAR, ukázka na obrázku 11, jsem ji definoval pomocí mřížkové konstanty (2. řádek), mřížkových vektorů (3. až 5. řádek), počtem atomů (7. řádek) a jejich lokalizací (9. až 13. řádek). Výpočetní software počítá pouze s valenčními elektrony, nicméně vnitřní elektrony nelze ignorovat, jsou definovány pomocí tzv. pseudopotenciálů a zaznačeny souborem POTCAR. Důležitý soubor je KPOINTS, popisující, jak kvalitně bude výpočetní buňka reprezentována v prostoru. Klíčový je soubor INCAR, tvořený sadou příkazů, kterými počítači specifikujeme naše požadavky pro výpočet. Díky tomu jsem byl schopen výpočty optimalizovat, tj. zpřesnit, či nastavit parametry pro pokročilé metody. Můžeme tvrdit, že tímto způsobem komunikujeme s počítačem, a zpřisňujeme parametry výpočtu.

```

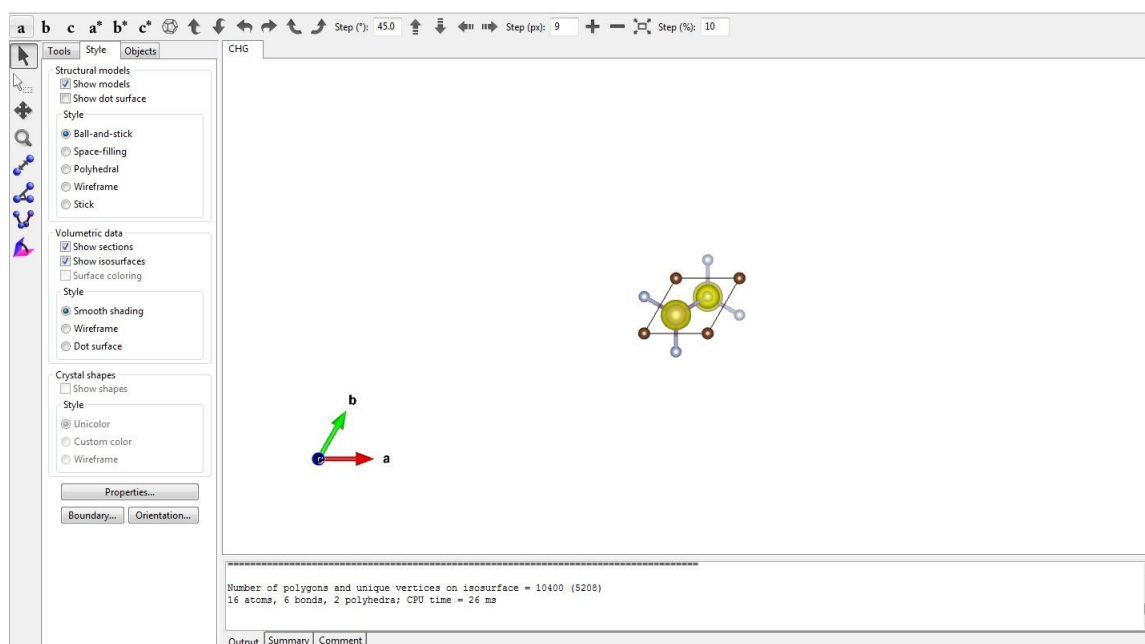
poscar for Mo2CF2
3.2750000000000000
0.4639968074563235 0.8036659724125093 -0.0000000000000000
-0.4639968074563235 0.8036659724125093 -0.0000000000000001
-0.0000000000000004 0.0000000000000003 7.6593251722233893
Mo C F
2 1 2
Direct
0.66666666666666714 0.66666666666666714 0.8606434492389325
0.66666666666666714 0.66666666666666714 0.0677639926650242
0.00000000000000000 -0.00000000000000000 0.0307602802969281
0.33333333333333286 0.33333333333333286 0.1262689690030339
0.33333333333333002 0.33333333333333002 0.9145633087960814

```

Obrázek 11: Soubor POSCAR pro izomer  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$  v programu VASP

## 4.2 VESTA

Často si přejeme výsledky elektronové hustoty přímo spatřit na vlastní, pač se jedná o krásné obrázky, byl zájem o vytvoření 3D vizualizačního programu. Tuto poptávku uspokojil program Visualization for Electronic and Struktural Analysis, již několikrát zmiňovaná VESTA. Všechny mnou vymodelované obrázky této práci pochází právě z VESTY. Kromě zmiňovaného vykreslení elektronové hustoty slouží dále jako korektura krystalové morfologie. Díky ní jsem byl schopen přeměřit řadu hodnot, např. mřížkovou konstantu. Dále můžeme měřit ve strukturách materiálů úhly a vzdálenosti atomů, zobrazovat elektronovou hustotu a volumetrická data. Z této možnosti budeme vycházet v následujícím textu 5.1.

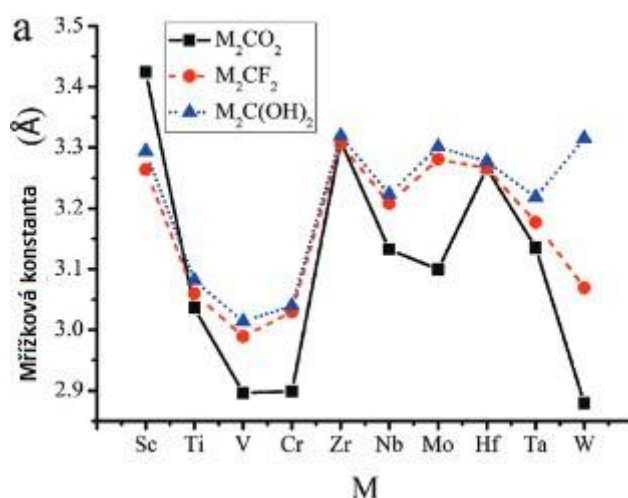


Obrázek 12: Ukázka uživatelského rozhraní programu VESTA

## 5 Výsledky

### 5.1 Korektura mřížkových konstant

Z kapitoly 4.1 VASP víme, že pro stanovení výpočetní buňky, na níž stojí výpočet, musíme znát mimo jiné mřížkovou konstantu. Na počátku práce jsem pro hodnoty mřížkové konstanty vycházel z článku od X. Zha et al [21]. Článek avšak nezmiňuje přesné hodnoty mřížkových konstant, pouze uvádí graf z kterého se dají vyčíst, což není exaktní. Graf je na obrázku 13.



Obrázek 13: Graf mřížkových konstant podle X. Zha et al [21]

Soudím, že pro takto významné materiály jako jsou modifikace karbidu molybdenu a jejich izomery by měly být mřížkové konstanty zcela jasné. Proto jsem během výpočtů provedl optimalizaci, čemuž rozumějme zpřísnění požadavků pro výpočet souboru INCAR, opět viz kapitola 4.1 VASP. Jejím výsledkem byly mnohem přesnější hodnoty mřížkových konstant. Optimalizované mřížkové konstanty zaznamenávám do tabulky 1. Výpočty, které budu prezentovat, jsou samozřejmě postaveny na správných mřížkových konstantách.

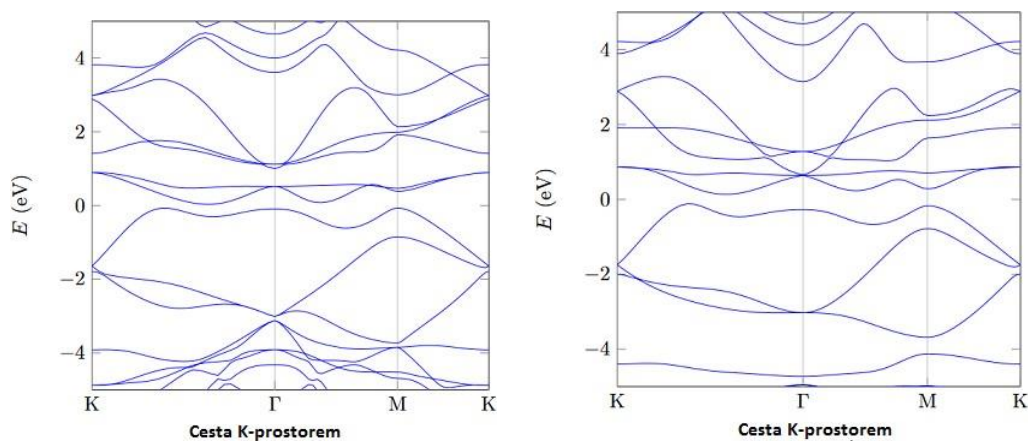
Tabulka 1: Přesné mřížkové konstanty pro materiály a jejich izomery

	Materiál [Å]	Izomer [Å]
$Mo_2CF_2$	3.250	3.275
$Mo_2CO_2$	3.099	3.099
$Mo_2CCl_2$	3.275	3.275
$Mo_2C(OH)_2$	3.292	3.299

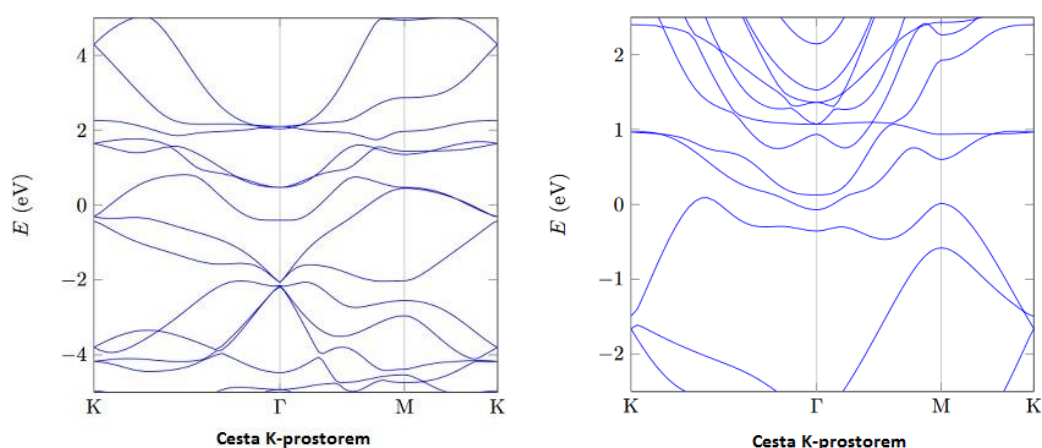
## 5.2 Grafy

Grafy slouží primárně k vizualizaci, kde se daný zakázaný pás nachází, a k odhadu jeho velikosti. Z předchozí kapitoly Myšlenkový postup 3.5 jsme již schopni z grafu odhadnout, zdali se jedná o elektrický vodič, polovodič či izolant. U nevodivého materiálu dokonce budeme schopni odhadnout, jestli je materiál polovodič či spíše izolant. Notabene, stále jde pouze o náš odhad. K jasným a přesným výsledkům budeme potřebovat numerická data v sekci 5.3.

### 5.2.1 Grafy pro normální materiály

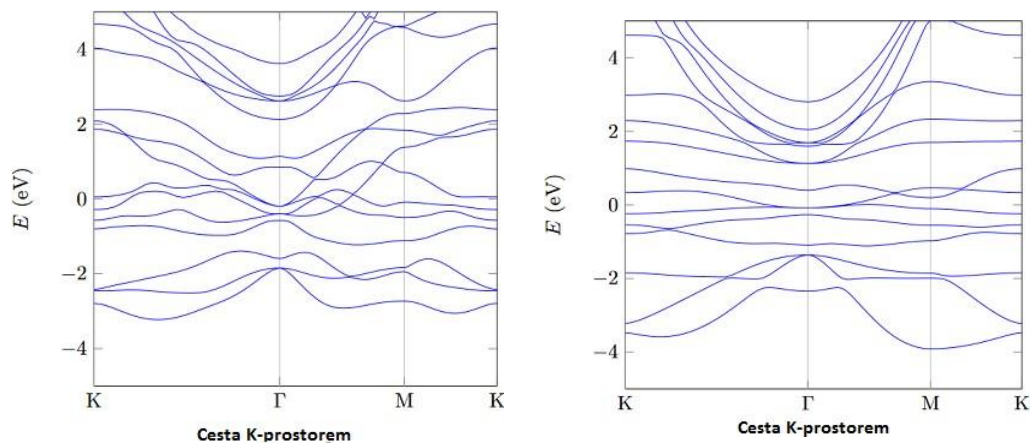


Obrázek 14: Vlevo graf pásové struktury pro  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$

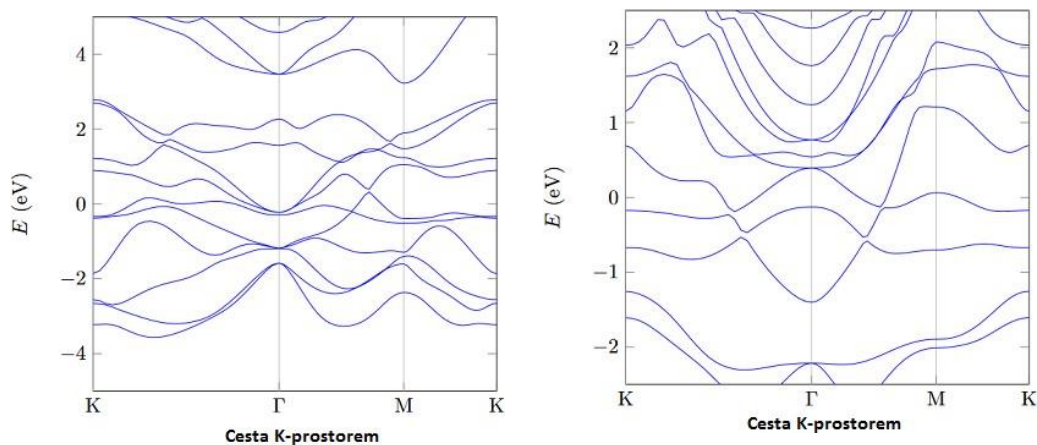


Obrázek 15: Vlevo graf pásové struktury pro  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$

## 5.2.2 Grafy pro izomery materiálů



Obrázek 16: Vlevo graf pásové struktury pro izomer  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro izomer  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$



Obrázek 17: Vlevo graf pásové struktury pro izomer  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro izomer  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$

## 5.3 Tabulky

Jak víme z podkapitoly 5.2 Grafy, k přesné identifikaci hodnoty zakázaného pásu potřebujeme numerická data. Ta jsem pro přehlednost rozdělil podle toho, zdali se jedná o přímý či nepřímý zakázaný pás. Dále uvedu jejich lokalizaci a pro zajímavost zmíním optimalizovanou mřížkovou konstantu.

### 5.3.1 Tabulky pro normální materiály

Tabulka 2: Přímé zakázané pásy pásů podle metody PBE

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.405	$(\frac{1}{16}, \frac{3}{16}, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.298	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	0.102	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$

Tabulka 3: Přímé zakázané pásy pásů podle metody HSE06

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.919	$(-\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.798	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	1.049	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$

Tabulka 4: Přímé zakázané pásy pásů podle metody GW

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.939	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.531	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	0.557	$(0, 0, 0)$

Tabulka 5: Nepřímé zakázané pásy podle metody PBE

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.295	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0) - (\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.097	$(\frac{1}{2}, 0, 0) - (\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	0.144	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0) - (0, 0, 0)$

Tabulka 6: Nepřímé zakázané pásy podle metody HSE06

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.883	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0) - (\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.668	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0) - (\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	0.505	$(0, 0, 0) - (\frac{3}{8}, \frac{3}{16}, 0)$

Tabulka 7: Nepřímé zakázané pásy podle metody GW

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.250	0.886	$(\frac{1}{3}, \frac{3}{16}, 0) - (\frac{1}{16}, \frac{3}{16}, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.524	$(\frac{3}{16}, 0, 0) - (\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.292	0.479	$(0, 0, 0) - (\frac{1}{16}, \frac{3}{16}, 0)$

### 5.3.2 Tabulky pro izomery materiálů

Tabulka 8: Přímé zakázané pásy podle metody PBE

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.275	0.000007	(0, 0, 0)
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	0.000016	(0, 0, 0)
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.299	0.003	$(\frac{3}{16}, 0, 0)$

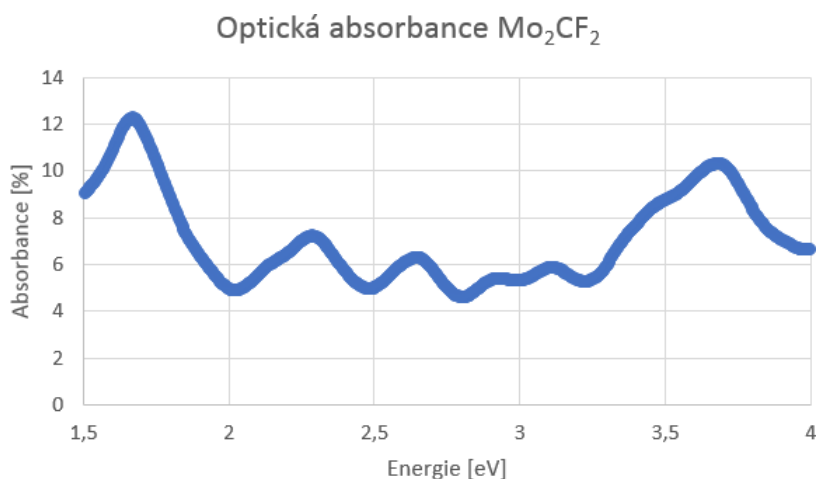
Tabulka 9: Nepřímé zakázané pásy podle metody PBE

	Mřížková konstanta [Å]	Zakázaný pás [eV]	Lokalizace
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	3.275	1.060	$(\frac{1}{2}, 0, 0) - (0, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3.099	-	-
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	3.275	1.243	$(0, 0, 0) - (\frac{1}{2}, 0, 0)$
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	3.299	0.337	$(\frac{3}{16}, 0, 0) - (\frac{1}{16}, \frac{3}{16}, 0)$

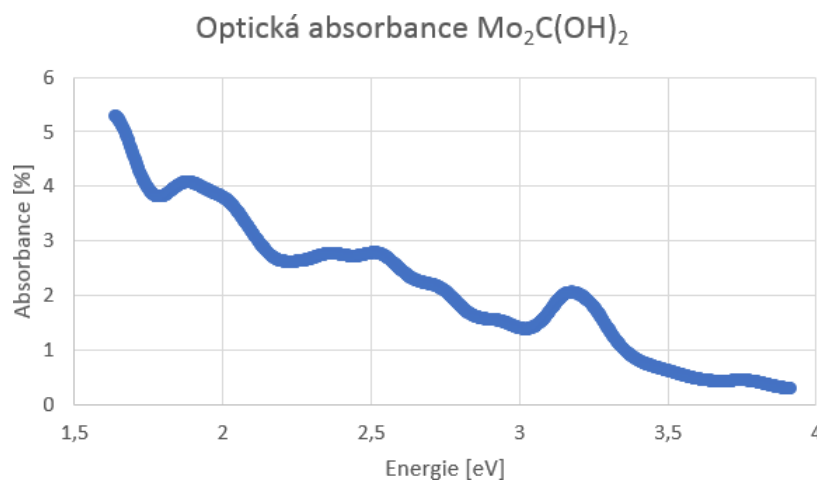


## 5.4 Optické vlastnosti

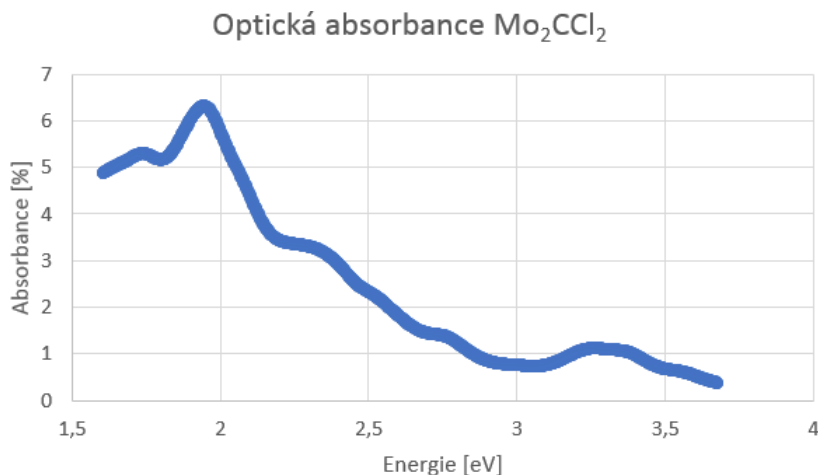
Po zjištění elektrických vlastností přejdeme na druhou část práce – optické vlastnosti. Jejich znalostí budeme schopni charakterizovat materiál, co se týče odezvy na dopadající elektromagnetické záření v celém jeho spektru. Z několika zdrojů [22] [23] [24] víme, že MXeny mají velký potenciál ve fotovoltaice, proto se zaměříme pouze na spektrum viditelného světla, to jsou vlnové délky v rozmezí od 380 nm do 740 nm. Tento interval není jednoznačný, různé zdroje uvádí rozdílné hodnoty; abychom pokryli veškeré možné vlnové délky viditelného spektra, budeme brát rozmezí od 300 nm do 800 nm. Využijeme přímé úměry mezi vlnovou délkou o nanometrech a energií záření v elektronvoltech, proto na grafu na ose x budete moct spatřit eV. Přepočít je veskrz takový, že hodnoty 1.5 – 4 eV ohraničují viditelné spektrum elektromagnetického záření.



Obrázek 18: Graf optických vlastností  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$



Obrázek 19: Graf optických vlastností  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$



Obrázek 20: Graf optických vlastností Mo<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>

Z grafů vyplývá, že absorbance elektromagnetického záření je největší ve spektru viditelného světla.

Ze znalosti energie nepřímého zakázaného pásu  $E_g$  (podle metody GW) a nově zjištěných hodnot optického zakázaného pásu  $E_{opt}$  jsem schopen vypočítat vazebnou energii excitonu  $E_v$ , veškeré hodnoty v tabulce jsou uváděny v elektronvoltech [eV].

Tabulka 10: Tabulka energií zakázaného pásu, zakázaného optického pásu a vazebné energie excitonů

	Energie zakázaného pásu $E_g$ [eV]	Energie zakázaného optického pásu $E_{opt}$ [eV]	Vazebná energie $E_v$ [eV]
Mo <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	0.886	0.616	0.270
Mo <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	0.522	0.126	0.396
Mo <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub>	0.479	0.255	0.224

## 5.5 Porovnání energetických úrovní

Na začátku práce jsem si stanovil za cíl určit, který typ materiálu se bude vyskytovat častěji. Z principu minimální energie, který nám říká, že stavu ekvilibria dosáhne spíše těleso s nižší energií, totiž víme, že látky s nižší energií disponují větší pravděpodobností výskytu. Energie pro běžné materiály a jejich izomery jsou zaznamenány tabulce 11.

Tímto jsem určil, který materiál se bude vyskytovat pravděpodobněji. Zjistil jsem, že běžné materiály mají mnohem větší predispozici k existenci na rozdíl od jejich izomerů.

Tabulka 11: Porovnání energií materiálů

	Energie běžného [eV]	Energie izomeru [eV]	$ \Delta E $
$\text{Mo}_2\text{CF}_2$	-41.576	-37.017	4.559
$\text{Mo}_2\text{CO}_2$	-47.093	-34.072	13.021
$\text{Mo}_2\text{CCl}_2$	-38.402	-34.063	4.339
$\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$	-53.623	-50.104	3.519

Spatříme, že rozdíl energií bývá kolem 10 %. Výjimku tvoří  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ , kdy rozdílnost tvoří více než 25 %.

## 6 Interpretace výsledků

Na začátku práce jsem stanovil za cíl přijít s možnými praktickými aplikacemi a nyní, když mám data z několika různých metod a znám dokonce nejpřesnější možné výsledky, které teoretické modely mohou poskytnout, mohu data interpretovat a posunout směrem k aplikacím. Velmi brzo, přesněji ihned z nejjednodušších výpočtů, jsem zjistil, že izomery materiálů jsou vodiči, poněvadž jejich zakázané pásy jsou takřka nulové. Paradoxem u izomerů je větší hodnota nepřímého zakázaného pásu než přímého. To je v přímém rozporu s dosavadní znalostí u běžných materiálů. Tento paradox a změna hodnoty zakázaného pásu, v tomto případě dokonce celého typu elektrické vlastnosti materiálu, spolu vedou k obezřetnosti, protože výsledek je opakem mého očekávání založeného na teorii. Přes fakt, že jsou izomery energeticky nevýhodné a v přírodě se tudíž nebudou vyskytovat v takovém množství, je tu možnost vzniku při laboratorní výrobě, proto je nutno s nimi počítat. Bylo by vhodné, kdyby se ve studiu izomerů nadále pokračovalo, protože, co se týká složení, jde o totožné materiály, ale jejich vlastnosti jsou drasticky jiné, což je minimálně pozoruhodné.

V podkapitole Karbid molybdenu 2.3 jsem zmínil myšlenku „Vlivem změny materiálu, ať již větší či menší, se musí změnit i jeho vlastnosti“. Tuto úvodní hypotézu se mi podařilo prokázat, což dokazují výsledné tabulky. Z nejspolehlivější metody – mnohočásticové poruchové metody, konkrétně GW –, kdy v této práci uvádím její výsledky jako jediný autor v dostupné literatuře, vyplývá, že  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$  a  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$  jsou polovodiči. Tvar grafu pásové struktury 15 napovídá, že  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$  bude přesněji polokov, což by potvrzovalo předcházející studii [16], avšak na určení jsem se v práci nezaměřil, tudíž tuto domněnku nemohu jednoznačně prohlásit za fakt. Jak bylo patrné již od nejzákladnější metody – funkcionálu hustoty, konkrétně PBE –  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$  bude ideálním vodičem, poněvadž valenční a vodivostní vrstva se překrývá, jasně patrné na grafu 15, z tvaru grafu pásové struktury můžeme dokonce stanovit, že se jedná o mate-

riál s kovovým charakterem. První tři zmíněné materiály jsou jasnými adepty na praktické využití v bateriích či fotovoltaice. Bližší nastínění nám přinesou optické vlastnosti v následujícím odstavci.

Než materiály budou moci vstoupit do průmyslu či se dostat na naše střechy do fotovoltaických panelů, čeká je ještě dlouhá cesta. Musí nadále splňovat vhodné parametry o pohybu nosičů a difuze, separaci nábojů a jejich odvedení, proto je nutné pokračo-

vat ve studiu a převést práci k experimentálnímu testování. Všechny však mají skvěle našlápnuto, první třetinu cesty urazily na výbornou, splňují požadavky na elektrické i optické vlastnosti, a proto je hodnotím jako velmi perspektivní materiály, kterým se již bude dostávat větší pozornosti. Hlavní část pohlceného spektra leží ve vlnových délkách viditelného světla, což je přímo fascinující zpráva, protože právě proto jsou skvělými adepty na účast ve fotovoltaických článcích.

## 7 Závěr

Potvrdil jsem úvodní hypotézu, že funkcionalizace materiálu změni elektronické i optické vlastnosti. Dokonce se přímým ukázalo, že  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$  s nepřímým zakázaným pásem 0.886 eV,  $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$  s hodnotou stejného zakázané pásu 0.522 eV a  $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$  s identickým zakázaným pásem v hodnotě 0.479 eV, čímž je tedy jednoznačně pro-

hlašuji za polovodiče mající schopnosti absorbovat elektromagnetické záření ve vlnových délkách viditelného světla disponují obrovským potenciálem pro následné praktické aplikace, primárně ve sféře fotovoltaiky. Jako nejlepší kandidát vychází  $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ . Naopak  $\text{Mo}_2\text{CO}_2$  je skvělým vodičem s možností adaptace v bateriích. Izomery všech zkoumaných materiálů jsou vodiči, protože jejich zakázaný pás je nulový, k tomu jsou energeticky nevýhodné, takže jejich výskyt je nepravděpodobný. V práci se budu pokračovat a to tím způsobem, že vypočtené vlastnosti se pokusím experimentálně ověřit, čímž materiály posunu blíže k aplikaci. V dnešních dnech jedním o dalším pokračováním již i ve spolupráci s Technickou univerzitou Báňskou v Ostravě.

V rámci práce jsem představil MXeny z pohledu charakteristických vlastností a dosažených zkušeností v experimentech. Díky kvalitativně přesnějším výpočtům zakázaných pásů spolu s jejich lokalizací a výskytu excitonů spolu s absorpcí elektromagnetického záření přispějí k lepšímu popisu elektrických a optických vlastností. Na základě ústředních výsledků jsme schopni jednoznačně tvrdit, že, co se týká zkoumaných vlastností, jde o perspektivní materiály, proto prohlašuji, že práce splnila svůj cíl s nadějnými výsledky do budoucna. Mimo primární cíl přispívá práce ke všeobecnému poznání skrz korekci hodnot mřížkových konstant a první výpočet energetických hodnot materiálů a jejich izomerů. Navázal jsem determinováním materiálů skýtající vyšší pravděpodobnost existence, usnadněním studia budoucím pokračovatelům a nabídnutím možnosti praktických aplikací. V neposlední řadě si přeji, ať text přiblíží krásy nanosvěta.

V době, kdy vědecký pokrok čím dál častěji směřuje mimo hranice naší planety směrem do ostatních slunečních soustav a k hledání jiných forem života, je třeba se se stejným zájmem dívat také na opačnou stranu měřítka. Nanosvět totiž skýtá i po více než 60 letech od vizionářské přednášky Richarda Feynmana, která předpověděla tento vědecký směr, nezměrné množství neprozkoumaných cest, kterými se lze vydat. Pevně věřím, že jsem v práci nastínil jednu z nich, a to využití perspektivních elektrických a optických vlastností MXenů, které se posledních 10 let dravě dostávají do popředí nanomateriálového výzkumu.

## Reference

1. NAGUIB, Michael; KURTOGLU, Murat; PRESSER, Volker; LU, Jun; NIU, Junjie; HEON, Min; HULTMAN, Lars; GOGOTSI, Yury; BARSOUM, Michel W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ . *Advanced Materials*. 2011, roč. 23, č. 37, s. 4248–4253. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
2. MA, Pin; FANG, Daliang; LIU, Yilin; SHANG, Yang; SHI, Yumeng; YANG, Hui Ying. MXene-Based Materials for Electrochemical Sodium-Ion Storage. *Advanced Science*. 2021, roč. 8, č. 11, s. 2003185. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202003185>.
3. GOGOTSI, Yury; ANASORI, Babak. The Rise of MXenes. *ACS Nano*. 2019, roč. 13, č. 8, s. 8491–8494. Dostupné z DOI: [10.1021/acsnano.9b06394](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394). PMID: 31454866.
4. SUN, Shuijing; XIE, Zhenlang; YAN, Yurong; WU, Songping. Hybrid energy storage mechanisms for sulfur-decorated  $Ti_3C_2$  MXene anode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2019, roč. 366, s. 460–467. ISSN 1385-8947. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.185>.
5. MEHDI AGHAEI, Sadegh; AASI, Aref; PANCHAPAKESAN, Balaji. Experimental and Theoretical Advances in MXene-Based Gas Sensors. *ACS Omega*. 2021, roč. 6, č. 4, s. 2450–2461. Dostupné z DOI: [10.1021/acsomega.0c05766](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766). PMID: 33553863.
6. KAMYSBAYEV, Vladislav; FILATOV, Alexander S.; HU, Huicheng; RUI, Xue; LAGUNAS, Francisco; WANG, Di; KLIE, Robert F.; TALAPIN, Dmitri V. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes. *Science*. 2020, roč. 369, č. 6506, s. 979–983. Dostupné z DOI: [10.1126/science.aba8311](https://doi.org/10.1126/science.aba8311).
7. TANG, Qing; ZHOU, Zhen; SHEN, Panwen. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of  $Ti_3C_2$  and  $Ti_3C_2X_2$  ( $X = F, OH$ ) Monolayer. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, roč. 134, č. 40, s. 16909–16916. Dostupné z DOI: [10.1021/ja308463r](https://doi.org/10.1021/ja308463r). PMID: 22989058.
8. XIAO, Yi; DING, Yingchun; CHENG, Hua; LU, Zhouguang. The potential application of 2D  $Ti_2CT_2$  ( $T=C, O$  and  $S$ ) monolayer MXenes as anodes for Na-ion batteries: A theoretical study. *Computational Materials Science*. 2019.

9. KHAKBAZ, Pedram; MOSHAYEDI, Milad; HAJIAN, Sajjad; SOLEIMANI, Maryam; NARAKATHU, Binu B.; BAZUIN, Bradley J.; POURFATH, Mahdi; ATASHBAR, Massood Z. Titanium Carbide MXene as NH<sub>3</sub> Sensor: Realistic First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019, roč. 123, č. 49, s. 29794–29803. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09823.
10. RASOOL, Kashif; HELAL, Mohamed; ALI, Adnan; REN, Chang E.; GOGOTSI, Yury; MAHMOUD, Khaled A. Antibacterial Activity of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene. *ACS Nano*. 2016, roč. 10, č. 3, s. 3674–3684. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.6b00181. PMID: 26909865.
11. UNAL, Mehmet Altay; BAYRAKDAR, Fatma; FUSCO, Laura; BESBINAR, Omur; SHUCK, Christopher E.; YALCIN, SÄLleyman; ERKEN, Mine Turktas; OZKUL, Aykut; GURCAN, Cansu; PANATLI, Oguzhan; SUMMAK, Gokce Yagmur; GOKCE, Cemile; ORECCHIONI, Marco; GAZZI, Arianna; VITALE, Flavia; SOMERS, Julia; DEMIR, Emek; YILDIZ, Serap Suzuk; NAZIR, Hasan; GRIVEL, Jean-Charles; BEDOGNETTI, Davide; CRISANTI, Andrea; AKCALI, Kamil Can; GOGOTSI, Yury; DELOGU, Lucia Gemma; YILMAZER, AÅşelya. 2D MXenes with antiviral and immunomodulatory properties: A pilot study against SARS-CoV-2. *Nano Today*. 2021, roč. 38, s. 101136. ISSN 1748-0132. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101136>.
12. KHATAMI, Mehrdad; IRAVANI, Parisa; SOUFI, Ghazaleh Jamalipour; IRAVANI, Siavash. MXenes for antimicrobial and antiviral applications: recent advances. *Materials Technology*. 2021, roč. 0, č. 0, s. 1–16. Dostupné z DOI: 10.1080/10667857.2021.2002587.
13. HANTANASIRISAKUL, Kanit. *Ti<sub>3</sub>CN Antelope Canyon* [<https://www.nanoartography.org/image-of-the-month>]. 2021.
14. HUSSAIN, Sajjad; ZAIDI, Shabi Abbas; VIKRAMAN, Dhanasekaran; KIM, Hyun-Seok; JUNG, Jongwan. Facile preparation of molybdenum carbide (Mo<sub>2</sub>C) nanoparticles and its effective utilization in electrochemical sensing of folic acid via imprinting. *Biosensors and Bioelectronics*. 2019, roč. 140, s. 111330. ISSN 0956-5663. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111330>.
15. ZRIBI, Rayhane; NERI, Giovanni. Mo-Based Layered Nanostructures for the Electrochemical Sensing of Biomolecules. *Sensors*. 2020, roč. 20, č. 18. ISSN 1424-8220. Dostupné z DOI: 10.3390/s20185404.
16. KHAZAEI, Mohammad; ARAI, Masao; SASAKI, Taizo; ESTILI, Mehdi; SAKKA, Yoshio. Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, roč. 16, s. 7841–7849. Dostupné z DOI: 10.1039/C4CP00467A.

17. WANG, Qianqian; XU, Bo; SUN, Jian; LIU, Hanyu; ZHAO, Zhisheng; YU, Dongli; FAN, Changzeng; HE, Julong. Direct Band Gap Silicon Allotropes. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, roč. 136, č. 28, s. 9826–9829. Dostupné z DOI: 10.1021/ja5035792. PMID: 24971657.
18. ABEDIN, Minhaz. *Direct Band-gap Semiconductor and indirect Band-gap Semiconductor* [[https://www.researchgate.net/figure/Direct-Band-gap-Semiconductor-and-indirect-Band-gap-Semiconductor19\\_fig3\\_304841273](https://www.researchgate.net/figure/Direct-Band-gap-Semiconductor-and-indirect-Band-gap-Semiconductor19_fig3_304841273)]. 2021.
19. BLASE, Xavier; DUCHEMIN, Ivan; JACQUEMIN, Denis; LOOS, Pierre-François. The Bethe–Salpeter Equation Formalism: From Physics to Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020, roč. 11, č. 17, s. 7371–7382. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01875. PMID: 32787315.
20. BAIRD, Christopher S. *Sunlight spectrum in space as a function of wavelength* [[https://www.researchgate.net/figure/Sunlight-spectrum-in-space-as-a-function-of-wavelength-Public-Domain-Image-image\\_fig22\\_334191348](https://www.researchgate.net/figure/Sunlight-spectrum-in-space-as-a-function-of-wavelength-Public-Domain-Image-image_fig22_334191348)]. 2018.
21. ZHA, Xian-Hu; LUO, Kan; LI, Qiuwu; HUANG, Qing; HE, Jian; WEN, Xiaodong; DU, Shiyu. Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes. *EPL (Europhysics Letters)*. 2015, roč. 111, č. 2, s. 26007. Dostupné z DOI: 10.1209/0295-5075/111/26007.
22. YIN, Lujie; LI, Yingtao; YAO, Xincheng; WANG, Yanzhou; JIA, Lin; LIU, Qiming; LI, Junshuai; LI, Yali. MXenes for Solar Cells. *Nano-Micro Letters*. 2021, roč. 13, s. 78. Dostupné z DOI: 10.1007/s40820-021-00604-8.
23. SINGH, Manjeet; SINGH, Ashish Kumar. Performance improvement of photovoltaic: Utilization of two-dimensional Ti3C2Tx MXene. *Surfaces and Interfaces*. 2021, roč. 27, s. 101566. ISSN 2468-0230. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101566>.
24. YU, LePing; BATI, Abdulaziz S. R.; GRACE, Tom S. L.; BATMUNKH, Munkhbayar; SHAPTER, Joseph G. Ti3C2Tx (MXene)-Silicon Heterojunction for Efficient Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials*. [B.r.], roč. 9, č. 31, s. 1901063. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201901063>.



## Seznam obrázků

1	MAX fáze .....	3
2	Karbid molybdenu s fluorem .....	4
3	Vlevo monovrstva s elektronovou hustotou $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ ; vpravo monovrstva s elektronovou hustotou $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ .....	5
4	Vlevo monovrstva s elektronovou hustotou $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ ; vpravo monovrstva s elektronovou hustotou $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ .....	5
5	$\text{Ti}_3\text{CN}$ .....	6
6	Vlevo izomer $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ .....	7
7	Výpočetní buňka $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ .....	12
8	Model přímého a nepřímého zakázaného pásu .....	13
9	Postup od DFT přes GW k BSE .....	14
10	Spektrum elektromagnetického záření .....	14
11	Soubor POSCAR .....	16
12	Soubor VESTA .....	16
13	Mřížkové konstanty .....	17
14	Vlevo graf pásové struktury pro $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ .....	18
15	Vlevo graf pásové struktury pro $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ .....	18
16	Vlevo graf pásové struktury pro izomer $\text{Mo}_2\text{CCl}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro izomer $\text{Mo}_2\text{CF}_2$ .....	19
17	Vlevo graf pásové struktury pro izomer $\text{Mo}_2\text{CO}_2$ ; vpravo graf pásové struktury pro izomer $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ .....	19
18	Optické vlastnosti .....	22
19	Optické vlastnosti .....	22
20	Optické vlastnosti .....	23

## Seznam tabulek

1	Přesné mřížkové konstanty pro materiály a jejich izomery .....	17
2	Přímé zakázané pásy, metoda PBE .....	20
3	Přímé zakázané pásy, metoda HSE06 .....	20
4	Přímé zakázané pásy, metoda GW .....	20
5	Nepřímé zakázané pásy, metoda PBE .....	20
6	Nepřímé zakázané pásy, metoda HSE06 .....	21
7	Nepřímé zakázané pásy, metoda GW .....	21
8	Přímé zakázané pásy u izomerů, metoda PBE .....	21
9	Nepřímé zakázané pásy u izomerů metodou PBE .....	21

10	Optické vlastnosti materiálů .....	23
11	Energie materiálů .....	24