

Δισδιάστατες Δομές Πυριτίου, Γερμανίου και Γραφενίου.



Ατσαλάκης Απόστολος
Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ Λεωνίδας Τσέτσερης
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Φεβρουάριος 2014

Ευχαριστίες

Για την υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθηγητή Λεωνίδα Τσέτσερη για την πολύτιμη βοήθειά του και την καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια, στοιχεία απαραίτητα για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής. Επίσης πρέπει να ευχαριστήσω τους διδακτορικούς Δημήτρη Καλτσά και την Ελευθερία Γκογκώση για την παρακολούθηση της διπλωματικής και την βοήθεια τους.

Περίληψη

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των δομών και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων για διάφορες δισδιάστατες δομές γραφενίου, πυριτίου και γερμανίου. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι λεγόμενες δομές siloxene, germonene και η αλληλεπίδραση του γραφενίου με τη λεγόμενη δομή silicene. Στην πράξη υπάρχουν πολλές δυνατές γεωμετρίες για αυτές τις δομές και έπρεπε να μελετηθούν οι πιο σταθερές. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με τη βοήθεια του λογισμικού VASP το οποίο βασίζεται στην θεωρία Density Functional Theory. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια επισκόπηση της θεωρίας και στα υπόλοιπα κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τις δομές που μελετήθηκαν.

Το θέμα της διπλωματικής εργασίας πηγάζει από το έντονο ενδιαφέρον που υπάρχει πρόσφατα για τις δισδιάστατες δομές Si και Ge, τα silicene και germanene. Το siloxene και το germonene είναι 2-D υλικά με σχήμα όπου τα άτομα Ge και Si είναι τοποθετημένα σε μια διάταξη που θυμίζει το σχήμα της κηρήθρας. Σε αυτό το πλέγμα έχουν εννωθεί άτομα H και OH. Στην παρούσα διπλωματική εργασία βγήκε ως συμπέρασμα πως η πιο σταθερή δομή είναι η λεγόμενη washboard τόσο για το siloxene όσο και για το germonene. Αξίζει να σημειωθεί πως σε προηγούμενες μελέτες είχε γίνει η υπόθεση πως η πιο σταθερή δομή είναι η λεγόμενη chair. Αυτό το συμπέρασμα των προηγούμενων μελετών είχε βγει ad hoc. Η washboard δομή είναι πιο σταθερή από την chair σύμφωνα με τους DFT υπολογισμούς που έγιναν. Επίσης, μελετήθηκαν οι σπές H και OH σε αυτά τα υλικά. Βγήκε ως συμπέρασμα πως προκύπτει μια πόλωση του spin και πως αυτά τα υλικά έχουν την τάση να διαμορφώνουν δύο σπές κοντά μεταξύ τους.

Αυτή η σταθερότητα οφείλεται στο γεγονός πως γίνονται δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα άτομα του υδροξυλίου. Τέλος, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών αυτών και βγήκε το συμπέρασμα πως το germonene και το siloxene είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό κενό 2.64 eV 3.20 eV αντίστοιχα.

Η διπλωματική εργασία τελειώνει με μια μελέτη για την αλληλεπίδραση του silicene με το γραφένιο. Υπάρχει ένα ενεργειακό όφελος όταν αυτά τα δύο υλικά δημιουργήσουν

δεσμό.

Abstract

The purpose of this thesis is the research of the electronic properties of certain silicon, germanium and graphene structures. Namely, the structures that were studied were the so-called siloxene, germoxene and the interaction of a graphene layer with silicane. There are many different ways that those structures could exist in nature. All calculations were done with a software called VASP that is based on the Density Functional Theory.

The topic of the thesis occurred as a consequence of the intense research interest for the 2-dimensional structures. Siloxene and germoxene are 2-D materials that their structure resembles the honeycomb. In this backbone of Si and Ge, H and OH molecules are attached. The conclusion of this thesis states that the most stable structure is the so-called washboard. This is true for the siloxene and the germoxene. It is important to say that in previous studies another structure was mentioned as more stable, the so-called chair structure. This stability was considered ad hoc. The washboard structure is more stable than the chair according to the DFT calculations that were done. Moreover, the H and OH vacancies of those materials were examined. In structures with vacancies spin polarization occurs and these 2D materials have a tendency to pair up in stable di-vacancies.

The stability of the washboard configuration relates to the formation of a network of hydrogen bonds between its hydroxyl groups. In addition, the electronic structures of germoxene and siloxene were examined. Germoxene and siloxene are wide-band gap semiconductors with a 2.64 eV and 3.20 eV energy gap respectively. The thesis ends with a research project on the interaction of silicane with graphene. There is an energy gain if those two materials form a bond.

Εισαγωγή

Νανουλικά ονομάζονται τα υλικά των οποίων, τουλάχιστον μια διάσταση έχει διαστάσεις νανόμετρων. Σε αυτή την κλίμακα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των υλικών σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων ή των μορίων που σχηματίζουν το υλικό [31].

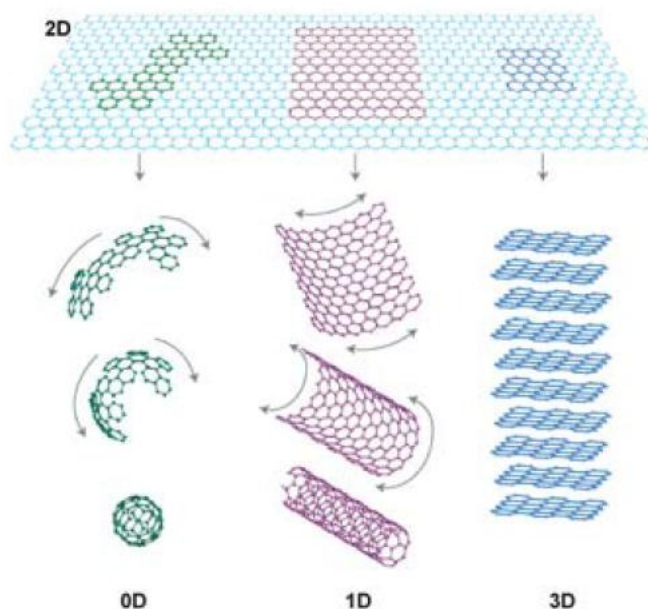
Αν μόνο μια κατεύθυνση του υλικού έχει περιοριστεί σε διαστάσεις νανόμετρων τότε μιλάμε για 2D υλικά. Αν δύο διαστάσεις έχουν περιοριστεί μιλάμε για 1D υλικό και αν και οι τρεις διαστάσεις του υλικού είναι της τάξεως των νανόμετρων μιλάμε για 0D υλικά [31].

Οπότε πέρα από το μέγεθος ενός υλικού είναι πολύ σημαντικό να ορίσουμε και τις διαστάσεις του. Για παράδειγμα στην περίπτωση του άνθρακα έχουμε φουλαρένια όταν είναι 0D η ανθρακική δομή, νανοσωλήνες όταν είναι 1D, γραφένιο όταν είναι 2D και γραφίτη όταν καμία διάσταση του υλικού δεν είναι της τάξης των νανόμετρων. Φυσικά, παρόλο που όλες οι δομές που αναφέρθηκαν αποτελούνται από τα ίδια άτομα (C), έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες [31].

Οι 0D και 1D δομές του γραφίτη, προκύπτουν από το γραφένιο. Έτσι μέχρι το 2004 που απομονώθηκε για πρώτη φορά φύλλο γραφενίου, δηλαδή γραφένιο, αυτά τα υλικά είχαν μελετηθεί μόνο θεωρητικά. Από την ανακάλυψη του γραφενίου έχει ξεκινήσει μια μεγάλη έρευνα για υλικά δύο διαστάσεων σαν το γραφένιο. Αυτό το έντονο ενδιαφέρον ωφείλεται στο γεγονός πως οι ιδιότητες αυτών των υλικών είναι πολλά υποσχόμενες. Συγκεκριμένα το γραφένιο είναι υποψήφιο υλικό για την αποθήκευση αερίων, για ηλεκτρονικές συσκευές, για πολύ ευαίσθητους αισθητήρες και πολλά άλλα.

Σε αυτή την διπλωματική έχουν μελετηθεί κυρίως δομές πυριτίου και γραφενίου που μοιάζουν πολύ με το γραφένιο. Συγκεκριμένα έχουν την ίδια εξαγωνική γεωμετρία και είναι και αυτά δισδιάστατα. Αυτά είναι το silicene και το germanene. Από το silicene και το germanene προκύπτουν νέες δομές όταν εννωθούν υδρογόνα και υδροξύλια στα άτομα του πυριτίου και του γερμανίου τα οποία θα αναλυθούν εκτενώς στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής.

Το γραφένιο όπως είπαμε προέρχεται από το γραφίτη, που είναι μια κρυσταλλική δομή του άνθρακα γνωστή εδώ και χρόνια. Η πιο απλή εφαρμογή του είναι το μολύβι που όλοι χρησιμοποιούμε ως γραφική ύλη. Ο γραφίτης αποτελείται από διαδοχικές στρώσεις ατόμων άνθρακα τα οποία, ενώ στο επίπεδο παρουσιάζουν μεγάλη συνοχή, στο χώρο είναι ασθενώς συνδεδεμένα. Έτσι ένα στρώμα από άτομα του άνθρακα μπορεί να αφαιρεθεί από το γραφίτη και να μελετηθεί ως μια αυτόνομη νανοδομή. Αυτό που διαφέρει τη νανοδομή γραφενίου είναι ότι το πάχος ενός φύλλου γραφενίου είναι όσο η διάμετρος ενός ατόμου άνθρακα, ενώ δεν τίθεται περιορισμός στις διαστάσεις της επιφάνειας. Η δυνατότητα να μπορούμε να χρησιμοποιούμε ένα στρώμα μόνο από άτομα άνθρακα έχει πυροδοτήσει την τεχνολογική έρευνα των τελευταίων ετών γύρω από τη μελέτη των ιδιοτήτων του γραφενίου.

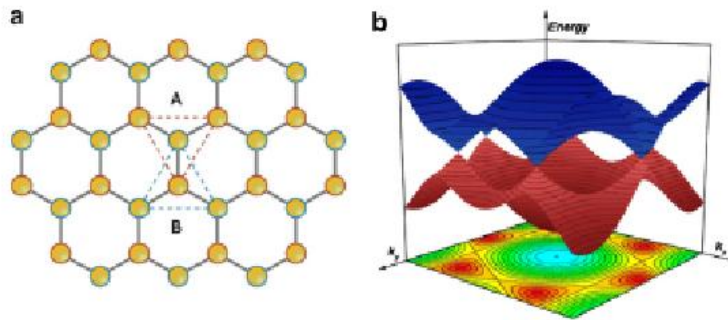


Οι δομές του γραφίτη για διάφορες διαστάσεις.

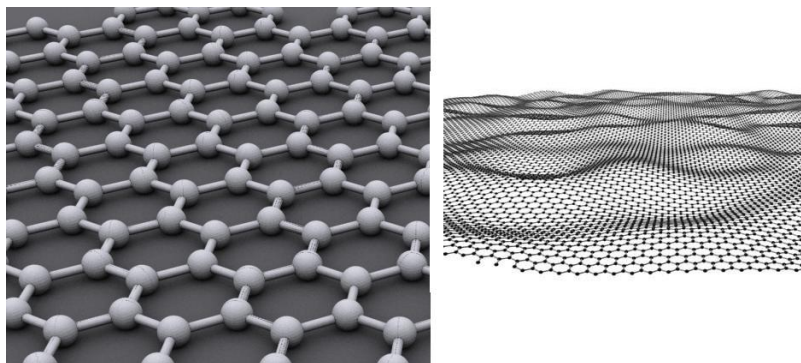
Τα βασικότερα χαρακτηριστικά του γραφενίου είναι η καλή μηχανική σταθερότητα, η μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Λόγω του λεγόμενου κώνου Dirac (Σχ.), το γραφένιο διακρίνεται από υψηλή κινητικότητα φορέων σε θερμοκρασία δωματίου. Το γραφένιο είναι αγωγός μηδενικού χάσματος, πράγμα που σημαίνει πως συνεχώς άγει ρεύμα.

Αν εμπλουτιστεί το γραφένιο με υδρογόνα δημιουργείται το λεγόμενο graphane.

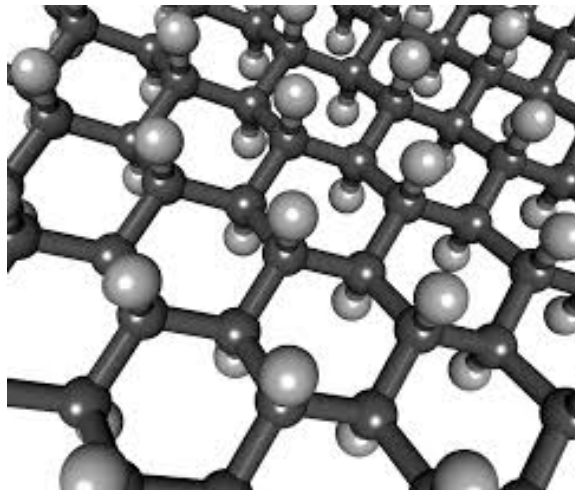
Όμως, εκτός από το graphene - graphane , υπάρχουν και τα ανάλογα υλικά από γερμάνιο και πυρίτιο. Έτσι, τα συγγενή αυτά υλικά λέγονται silicene - silicane και germanene



Ο κώνος Dirac

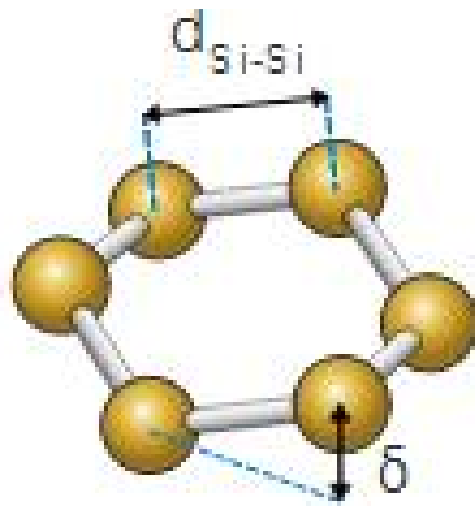


Ενα φύλλο γραφενίου στο χώρο.



Ενα φύλλο graphane. Με ανοιχτό απεικονίζονται τα άτομα υδρογόνου και με σκούρο τα άτομα άνθρακα.

- germanane. Αξίζει να σημειωθεί πως τα silicene - silicane και germanene - germanane μοιάζουν πολύ μεταξύ τους.



Ενα εξάγωνο που είναι ο δομικός λίθος του silicene.



Ενα φύλλο silicene.

Περιεχόμενα

1	Θεωρία	1
1.1	Η χαμιλτονιανή ενός υλικού	1
1.2	Οι προσεγγίσεις Hartee και Hartee-Fock	2
1.2.1	Προσέγγιση Hartee	2
1.2.2	Προσέγγιση Hartee-Fock	2
1.3	Density Functional Theory - Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας. .	3
1.3.1	Το συναρτησιοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής.	6
1.3.2	Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας, Local Density Approximation (LDA)	7
1.3.3	Προσέγγιση Γενικευμένης Κλίσης, Generalised Gradient Approximation (GGA)	8
1.3.4	Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham	9
1.3.5	Ενεργειακές ζώνες - Band Structures.	9
1.3.6	Πυκνότητα Καταστάσεων, Density of States (DOS)	10
1.4	Μεθοδολογία	10
2	Πυρίτιο-Γερμάνιο-Γραφένιο	14
2.1	Εισαγωγή	14
2.2	Πυρίτιο [17]	14
2.2.1	Ηλεκτρονικές εφαρμογές πυριτίου.	15
2.3	Γερμάνιο [17]	15
2.4	Γραφένιο [17]	16
2.4.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Γραφενίου	17
2.4.2	Μηχανικές Ιδιότητες Γραφενίου	17
2.5	Άρθρα σχετικά με τις δισδιάστατες δομές των υλικών	17
2.5.1	Siloxene	17
2.5.2	Silicene	18

3	Siloxene-Germoxene	20
3.1	Siloxene	20
3.1.1	Αποτελέσματα υπολογισμών siloxene. Πιο σταθερές δομές boat,chair και washboard με επικάλυψη των μισών ατόμων πυριτίου με OH και των υπόλοιπων με H.	22
3.1.2	Σύγκριση των πιο σταθερών δομών μεταξύ τους.	26
3.1.3	Η πιο σταθερή δομή siloxene όταν όλα τα άτομα πυριτίου είναι επικαλυμμένα με OH.	27
3.2	Germoxene	28
4	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Siloxene/Germoxene - Graphenol	33
4.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Siloxene/Germoxene	33
4.2	Graphenol	34
5	Ατέλειες Siloxene	38
6	Silicane on graphene	44
7	Συμπεράσματα	50
7.1	Μελλοντική Έρευνα.	50
8	Βιβλιογραφία	52

Κεφάλαιο 1

Θεωρία

Η αναλυτική επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger για ένα υλικό συνεχίζει ακόμα και σήμερα να είναι ένα μεγάλο πρόβλημα στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Οι νόμοι της κβαντομηχανικής αυξάνουν κατα πολύ την πολυπλοκότητα επίλυσης ενός συστήματος όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων αυτού. Υπάρχει το λεγόμενο πρόβλημα πολλών σωμάτων στην κβαντομηχανική.

1.1 Η χαμιλτονιανή ενός υλικού

Η ακριβέστερη θεωρία που υπάρχει για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης ενός συστήματος ιόντων βασίζεται στην επίλυση της εξίσωσης:

$$\mathcal{H}\psi(R_I; r_i) = \mathbb{E}\psi(R_I; r_i) \quad (1.1)$$

Στη σχέση (1.1) το R_I αναφέρεται στη θέση των ιόντων ενώ το r_i στη θέση των ηλεκτρονίων. Σε ένα τέτοιο σύστημα μπορούμε να θεωρήσουμε πως τα ιόντα κινούνται αργά στο χώρο σε σχέση με τα ηλεκτρόνια, λόγω της μεγάλης διαφοράς στις μάζες τους. Με αυτή τη θεώρηση μπορούμε να πούμε πως η κυματοσυνάρτηση στην σχέση (1.1) είναι συνάρτηση μόνο των βαθμών ελευθερίας των ηλεκτρονίων, δηλαδή μόνο του r_i . Αυτή η προσέγγιση είναι γνωστή ως προσέγγιση Born-Oppenheimer. Έτσι, τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ως κλασσικά σωματίδια. Εξαιρεση της παραπάνω προσέγγισης αποτελούν ελαφρά στοιχεία όπως το υδρογόνο. Η Χαμιλτονιανή τελικά παίρνει την ακόλουθη μορφή. Στην σχέση (1.2) βλέπουμε πως ο τελευταίος όρος της σχέσης εκφράζει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα και αντιμετωπίζει το κβαντομηχανικό πρόβλημα των πολλών σωμάτων.

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V_{ion}(r_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.2)$$

όπου

$$V_{ion}(r) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r|} \quad (1.3)$$

Ως Z_I έχουμε ορίσει το φορτίο σθένους του ιόντος, δηλαδή το φορτίο του πυρήνα και των ηλεκτρονίων. Ως e έχουμε ορίσει το φορτίο του ηλεκτρονίου. Βέβαια, και με αυτές τις προσεγγίσεις στην μορφή της Χαμιλτονιανής, είναι πολύ δύσκολο να λυθεί η εξίσωση (1.1) ως προς το Ψ , λόγω της φύσης των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα από την απαγορευτική αρχή του Pauli, αν δύο ηλεκτρόνια με ίδιο spin αλλάξουν θέσεις τότε η κυματοσυνάρτηση Ψ πρέπει να αλλάξει πρόσημο. Επίσης, το κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση κάθε άλλου ηλεκτρονίου. Ένας τρόπος για να απλουστέψουμε την κατάσταση είναι να θεωρήσουμε πως υπάρχουν μη-αλληλεπιδρόντα σωματίδια που προσεγγίζουν τα ηλεκτρόνια, και να θεωρήσουμε από την αρχή των Born-Oppenheimer πως τα ιόντα είναι κλασσικά σώματα.

1.2 Οι προσεγγίσεις Hartee και Hartee-Fock

1.2.1 Προσέγγιση Hartee

Η πρώτη και απλούστερη προσέγγιση που μπορούμε να κάνουμε είναι να θεωρήσουμε μια κυματοσυνάρτηση στην οποία τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

$$\Psi^H(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N) . \quad (1.4)$$

Αντικαθιστώντας την νέα κυματοσυνάρτηση στην εξίσωση (1.1) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j(\mathbf{r}') \rangle \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (1.5)$$

Τέλος, σε αυτή την ενότητα αξίζει να αναφερθεί πως το δυναμικό Hartee (1.6) εκφράζει μόνο την άπωση των ηλεκτρονίων και είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόνιο. Είναι μια προσέγγιση μέσου πεδίου (mean-field approximation) που λαμβάνει υπ'όψιν μόνο το φορτίο των ηλεκτρονίων, δηλαδή έχει γίνει μια σημαντική απλοποίηση. Ακολουθεί το δυναμικό Hartee:

$$V^H = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j(\mathbf{r}') \rangle , \quad (1.6)$$

1.2.2 Προσέγγιση Hartee-Fock

Μία βασική παράλειψη της προσέγγισης Hartee είναι πως αγνοεί την αντισυμμετρική φύση των φερμιονίων δηλαδή εδώ των ηλεκτρονίων. Αυτό λύνεται αν εισάγουμε την ακόλουθη κυματοσυνάρτηση αντί της (1.4):

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} . \quad (1.7)$$

Το N εκφράζει τον ολικό αριθμό των ηλεκτρονίων. Η νέα πλέον κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική, δηλαδή αλλάζει πρόσημο αν αλλάξουμε τη θέση δύο ηλεκτρονίων. Η φυσική σημασία όμως της νέας εξίσωσης είναι πως υπακούει την απαγορευτική αρχή του Pauli. Για ακόμα μια φορά αντικαθιστούμε τη νέα κυματοσυνάρτηση στη βασική εξίσωση του προσδιορισμού των ενεργειακών σταθμών (1.1) και προκύπτει:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (1.8)$$

Παρατηρούμε πως έχουμε εισάγει ένα νέο όρο στην παραπάνω εξίσωση

$$V^X = -e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle , \quad (1.9)$$

ο οποίος εκφράζει την αντισυμμετρική φύση των ηλεκτρονίων.

1.3 Density Functional Theory - Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας.

Η DFT είναι το θεωρητικό υπόβαθρο των υπολογισμών που έγιναν σε αυτή την διπλωματική εργασία. Για τον λόγο αυτό θα γίνει μια σύντομη περιγραφή αυτής της θεωρίας. Οι Hohenberg, Kohn και Sham σε μια σειρά από άρθρα ανεπτυξαν την Density Functional Theory η οποία βραβεύτηκε με Nobel.

Η βασική ιδέα είναι πως αντί να προσπαθούμε να βρούμε την εξίσωση πολλών σωμάτων του Schrodinger, μπορούμε να ασχοληθούμε με την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ των ηλεκτρονίων. Σε αντίθεση λοιπόν με τις προσεγγίσεις Hartee και Hartee-Fock που αναφέρθηκαν στις οποίες φτιάχνεται μια απλουστευμένη κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων, στην DFT υπάρχει η πυκνότητα των σωματιδίων.

Ένα βασικό όμως ερώτημα που προκύπτει είναι αν η πυκνότητα αυτή $n(\mathbf{r})$ είναι μονοσήμαντα ορισμένη για κάθε διαφορετικό δυναμικό. Δηλαδή γίνεται δύο δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ να έχουν ίδια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Όπως θα δούμε [1], κάτι τέτοιο δεν ισχύει και επομένως η DFT μπορεί να εδραιωθεί φυσικά. Για να αποδείξουμε πως κάθε πυκνότητα είναι μονοσήμαντα ορισμένη για ένα δυναμικό $V(\mathbf{r})$, θεωρούμε δύο διαφορετικά δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ που διαφέρουν κατα ένα μη τετριμμένο τρόπο, π.χ. κατα μια σταθερά c . Ορίζουμε E, Ψ και \mathcal{H} την ενέργεια, την κυματοσυνάρτηση και την χαμιλτονιανή που αντιστοιχούν στο δυναμικό $V(\mathbf{r})$ και E', Ψ' και \mathcal{H}' τα αντίστοιχα μεγέθη για το δυναμικό $V'(\mathbf{r})$.

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (1.10)$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.11)$$

Από την αρχή των μεταβολών (variational principle) προκύπτει.

$$\begin{aligned}
 E << \psi' | \mathcal{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \mathcal{H} + V' - V' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \mathcal{H}' + V - V | \psi' \rangle \\
 &= \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle = E' + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \quad (1.12)
 \end{aligned}$$

Η αυστηρή ανίσωση είναι απόρροια πως τα δυναμικά διαφέρουν κατά ένα μη τετρημένο τρόπο. Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να αποδείξουμε πως:

$$E' < E - \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (1.13)$$

Προσθέτοντας τις (1.12) και (1.13) προκύπτει πως:

$$(E + E') < (E + E') + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle + \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (1.14)$$

Οι δύο τελευταίοι όροι στο δεξιό μέλος της (1.14) δίνουν:

$$\int n'(r)[V(r) - V'(r)]dr - \int n(r)[V(r) - V'(r)]dr = 0 \quad (1.15)$$

γιατί από την υπόθεση τα $n(r)$ και $n'(r)$ είναι τα ίδια για τα δυναμικά $V(r)$ και $V'(r)$. Τελικά η (1.14) καταλήγει στο εμφανές άτοπο:

$$(E + E') < (E + E') \quad (1.16)$$

Μόλις αποδείξαμε πως για κάθε διαφορετικό δυναμικό $V(r)$ υπάρχει διαφορετική πυκνότητα $n(r)$.

Ακολουθούν τα δύο βασικά θεωρήματα για την εδραίωση της DFT.

1ο Θεώρημα.

Για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό για την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ορίζεται μονοσήμαντα (εκτός από μια σταθερή ποσότητα). Γνωρίζοντας την έκφραση για το εξωτερικό δυναμικό, η έκφραση της ενέργειας του συστήματος προσδιορίζεται πλήρως, και επομένως και οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν από την πυκνότητα φορτίου. Επομένως όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν με βάση μία και μόνο ποσότητα, την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος.

2ο Θεώρημα

Η έκφραση για την ενέργεια ως συναρτησοειδές της πυκνότητας φορτίου εξαρτάται μόνο από τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος (αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων που έχουν την ίδια έκφραση για όλα τα συστήματα) και είναι ανεξάρτητη από το εξωτερικό δυναμικό. Για το κάθε εξωτερικό δυναμικό η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ελαχιστοποιεί το συναρτησοειδές της ενέργειας. Επομένως το συναρτησοειδές της ενέργειας επαρκεί για τον προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος.

Αυτή η ένα προς ένα σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας καταστάσεων $n(r)$ μας οδηγεί στον εξής συλλογισμό. Αν χωρίσουμε την χαμιλτονιανή σε τρεις όρους $\mathcal{H}=T+W+V$, όπου T η κινητική ενέργεια και W η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων, τότε μπορούμε να πούμε πως υπάρχει ένα συναρτησοειδές που είναι κοινό για όλα τα υλικά μιας και η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων είναι ίδια για όλα τα υλικά, το μόνο που αλλάζει είναι το δυναμικό. Αυτό το συναρτησοειδές είναι της μορφής:

$$F[n(r)] = \langle \psi | (T + W) | \psi \rangle \quad (1.17)$$

Τελικά, η ολική ενέργεια είναι της μορφής:

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int V(r)n(r)dr \quad (1.18)$$

Από τη θεωρία διαταραχών (variational principle) μπορούμε να υποθέσουμε πως το ελάχιστο της ενέργειας στη σχέση (1.18) προκύπτει για τη σωστή πυκνότητα $n(r)$ που αντιστοιχεί στο δυναμικό $V(r)$.

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να θεωρήσουμε πως στο σύστημα που μελετάμε δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια αλλά φανταστικά φερμιονικά σωματίδια, τα οποία πρέπει να έχουν ίδια πυκνότητα με τα ηλεκτρόνια που μελετάμε. Πολύ βασικό είναι πως για αυτά τα σωματίδια μπορούμε να θεωρήσουμε πως δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.19)$$

Τελικά το συναρτησοειδές παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.20)$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης εκφράζει την κινητική ενέργεια, ο δεύτερος την αλληλεπίδραση Coulomb, αλλά όχι την αλληλεπίδραση Coulomb ανάμεσα στα ηλεκτρόνια μιας και είπαμε πως δεν αλληλεπιδρούν τα φανταστικά φερμιόνια που έχουμε θεωρήσει. Ο

τελευταίος όρος που μένει είναι ο λεγόμενος "συσχέτισης-ανταλλαγής" ο οποίος εκφράζει τον χαρακτήρα των πολλών σωματιδίων που έχει το πρόβλημα.

Η ενέργεια πρέπει να πάρει την ελάχιστη τιμή για την σωστή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Άρα προκύτουν οι εξισώσεις Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) , \quad (1.21)$$

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (1.22)$$

Στις εξισώσεις Kohn-Sham, ως $V(\mathbf{r})$ έχουμε θεωρήσει το δυναμικό των ιόντων. Ο προσδιορισμός του όρων συσχέτισης-ανταλλαγής δεν μπορεί να γίνει αναλυτικά επομένως δεν μπορεί να γίνει με απόλυτη ακρίβεια. Η επιτυχία του προσδιορισμού αυτού του όρου εξαρτάται από το πόσο κοντά είναι η θεωρητική του τιμή με την πειραματική.

Μέχρι τώρα έχουμε δει πως ο προσδιορισμός της πυκνότητας καταστάσεων $n(\mathbf{r})$ γίνεται μόνο από τις θέσεις των σωματιδίων. Για να συμπεριλάβουμε και το spin πρέπει να εισάγουμε και τους βαθμούς ελευθερίας που θα έχει ένα τέτοιο σύστημα. Δηλαδή πλέον η πυκνότητα των καταστάσεων συμβολίζεται με n' .

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας κάνουμε την εξής επαναληπτική διαδικασία.

α) Κάνουμε μια εκτίμηση του ενεργού δυναμικού και το εισάγουμε στην εξίσωση (1.21).

β) Λύνοντας την εξίσωση (1.21) βρίσκουμε τις ιδιοτιμές και τις ιδιοσυναρτήσεις και κατασκευάζουμε την πυκνότητα των καταστάσεων από την εξίσωση (1.19).

γ) Με την πυκνότητα που βρήκαμε από την εξίσωση (1.22) κάνουμε μια νέα εκτίμηση του ενεργού δυναμικού.

Αυτός ο κύκλος των παραπάνω βημάτων συνεχίζεται μέχρι να βρούμε την επιθυμητή τιμή.

1.3.1 Το συναρτησοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής.

Το συναρτησοειδές συσχέτισης-ανταλλαγής εκφράζει την πυκνότητα των καταστάσεων όπως έχουμε ήδη δει. Ακολουθεί η γενική του μορφή:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (1.23)$$

Θυμίζουμε στον αναγνώστη πως το συναρτησοειδές αυτό, εκφράζει όλα τα φαινόμενα που προκύπτουν από τα πολλά σωματίδια του προβλήματος. Αυτά είναι ο φερμιονικός χαρακτήρας των ηλεκτρονίων και η αλληλεπίδραση που έχει η κίνηση τους μέσα σε ένα υλικό. Αν συμπεριλάβουμε και τα spin τότε η σχέση (1.23) εμπλουτίζεται και παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon_x[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (1.24)$$

Τέλος, αξίζει να επισυμανθεί πως η σχέση ανάμεσα στο δυναμικό "exchange-correlation" που εμπεριέχεται στο ενεργό δυναμικό, με την ενέργεια "xc" είναι η:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (1.25)$$

1.3.2 Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας, Local Density Approximation (LDA)

Ένα συναρτησοειδές της ενέργειας στην απλούστερή του μορφή είναι συναρτησοειδές της πυκνότητας των φερμιονίων που έχουμε υποθέσει. Δηλαδή μας ενδιαφέρει η τιμή της πυκνότητας σε μια δεδομένη χρονική στιγμή για ένα συγκεκριμένο σημείο του χώρου. Το συναρτησοειδές της ενέργειας βασίζεται στην θεωρία ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Αξίζει να σημειωθεί πως η LDA δίνει αποτελέσματα που είναι πολύ κοντά στα πειραματικά.

Για τον προσδιορισμό του συναρτησοειδούς της ενέργειας για την LDA , χρησιμοποιούμε την πυκνότητα της ενέργειας για ομογενές αέριο ηλεκτρονίων.

$$\epsilon_x^\sigma = \frac{E_x^\sigma}{N^\sigma} = -3/4 \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3} . \quad (1.26)$$

Αν αγνοήσουμε τα spin :

$$\epsilon_x = \epsilon_x^\uparrow = \epsilon_x^\downarrow = -\frac{3}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} / r_s , \quad (1.27)$$

Αν λάβουμε υπ'όψιν τα spin τότε :

$$\epsilon_x = \epsilon_x^\uparrow + \epsilon_x^\downarrow .$$

Ορίζουμε την ποσότητα $\zeta = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n}$, που εκφράζει την πόλωση των σπιν ($n^\uparrow - n^\downarrow$ είναι η πυκνότητα των σπιν) και $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ που είναι συνολική πυκνότητα φορτίου του συστήματος.

Τελικά, το συναρτησοειδές ανταλλαγής παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\epsilon_x(n, \zeta) = \epsilon_x(n, 0) + [\epsilon_x(n, 1) - \epsilon_x(n, 0)]f_x(\zeta) , \quad (1.28)$$

όπου

$$f_x(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} .$$

Όσον αφορά το συναρτησοειδές συσχετισμού το διαχωρίζουμε στην περίπτωση υψηλής πυκνότητας φορτίου:

$$\epsilon_c(r_s) = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D) + \dots , \quad (1.29)$$

και στην περίπτωση χαμηλής πυκνότητας φορτίου:

$$\epsilon_c(r_s) = \frac{a_1}{r_s} + \frac{a_2}{r_s^{3/2}} + \frac{a_3}{r_s^2} . \quad (1.30)$$

Τέλος, από την σχέση (1.25) το δυναμικό "exchange-correlation" προσδιορίζεται ως:

$$\delta E_{xc}(n) = \sum \int [d\mathbf{r}(\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma})_{\mathbf{r},\sigma}] \delta n(\mathbf{r}, \sigma) . \quad (1.31)$$

Το δυναμικό "exchange-correlation" παίρνει τελικά τη μορφή:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = (\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^\sigma})_{\mathbf{r},\sigma} . \quad (1.32)$$

1.3.3 Προσέγγιση Γενικευμένης Κλίσης, Generalised Gradient Approximation (GGA)

Η GGA διαφέρει στο ότι εκτός από την πυκνότητα το συναρτησοειδές εξαρτάται και από την κλίση της πυκνότητας των φερμιονίων του υλικού. Συγκεκριμένα το συναρτησοειδές στην GGA γίνεται:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|) \quad (1.33)$$

$$= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) , \quad (1.34)$$

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού στα πλαίσια της GGA με βάση τη σχέση (1.25) δίνεται από μεταβολές της ενέργειας "exchange-correlation" ως εξής:

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_\sigma \int d(\mathbf{r}) \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla} n^\sigma \nabla \right]_{\mathbf{r},\sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \quad (1.35)$$

$$(1.36)$$

Κλείνοντας αυτή την ενότητα πρέπει να τονιστεί πως στα άτομα υπάρχουν μεταβολές της πυκνότητας με αποτέλεσμα η ενέργεια του συστήματος να έχει χαμηλότερες τιμές. Βέβαια στο πλαίσιο των υπολογισμών που έχουν γίνει για το θέμα της συγκεκριμένης διπλωματικής αυτό που έχει σημασία δεν είναι η τιμή της ενέργειας όσο η διαφορά στις ενέργειες ανάμεσα σε δύο δομές. Δηλαδή δεν έχει σημασίας τόσο η τιμή της ενέργειας ως αριθμός, αλλά αυτό που μας ενδιαφέρει είναι να δούμε ποια δομή έχει την χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με τις άλλες. Αξίζει να σημειωθεί πως τα συμπεράσματα που βγήκαν

από τους υπολογισμούς που θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια είναι καθολικά μιας και οι υπολογισμοί έχουν γίνει και με LDA αλλά και με GGA.

1.3.4 Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham

Όπως γνωρίζουμε από την Κβαντομηχανική, για να επιλύσουμε μια εξίσωση πρέπει να επιλέξουμε τη βάση του χώρου στον οποίο θα δουλέψουμε. Στην περίπτωση της DFT θεωρίας επιλέγουμε τα επίπεδα κύματα για δύο βασικούς λόγους. Αρχικά, υπακούουν στο θεώρημα Bloch και εκφράζουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου και είναι πολύ απλό να μεταβούμε από τον χώρο των θέσεων στον χώρο των ορμών με ένα απλό μετασχηματισμό Fourier. Δηλαδή μιλάμε για κυματοσυναρτήσεις της μορφής:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle . \quad (1.37)$$

Ξέρουμε πως η Χαμιλτονιανή έχει τη μορφή :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) . \quad (1.38)$$

Όπως έχουμε ήδη πει το ενεργό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων.

1.3.5 Ενεργειακές ζώνες - Band Structures.

Βασικό αντικείμενο της μελέτης των υλικών είναι ο προσδιορισμός των ενεργειακών σταθμών. Για να προσδιορίσουμε τις ενεργειακές στάθμες βλέπουμε τη δράση του τελεστή της Χαμιλτονιανής πάνω στις ιδιοσυναρτήσεις.

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q} | H | \mathbf{q} \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \mathbf{q} | \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{q} | V_{eff}(\mathbf{q}) | \mathbf{r} \rangle \right) \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \langle \mathbf{q} | H | \mathbf{q} \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + V_{eff}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right) . \end{aligned} \quad (1.39)$$

Αν αντικαταστήσουμε

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \quad (1.40)$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} . \quad (1.41)$$

Τελικά προκύπτει ο πίνακας της Χαμιλτονιανής:

$$H_{mm'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle . \quad (1.42)$$

1.3.6 Πυκνότητα Καταστάσεων, Density of States (DOS)

Η πυκνότητα των καταστάσεων με βάση επίπεδων κυμάτων για το σύστημα που μελετάμε δίνεται από την εξίσωση:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (1.43)$$

Όπου $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$ η κατανομή Fermi-Dirac του ηλεκτρονίου στη θέση \mathbf{k} με ενέργεια ϵ_i . $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι η πυκνότητα φορτίου για το ηλεκτρόνιο στη θέση i στον ευθύ χώρο ως συνάρτηση της θέσης του, ενώ $n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ είναι η πυκνότητα φορτίου για το i ηλεκτρόνιο στον αντίστροφο χώρο συναρτήσει του κυματανύσματος \mathbf{k} .

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp((\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) \quad (1.44)$$

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) . \quad (1.45)$$

Το μέγεθος της βάσης ιδιοσυναρτήσεων ορίζεται από την ενέργεια αποκοπής (E_{cutoff}). Για τα σημεία στον \mathbf{k} -χώρο για τα οποία υπολογίζουμε τις τιμές της ενέργειας και της πυκνότητας καταστάσεων ισχύει $1/2|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cutoff}$.

1.4 Μεθοδολογία

Είδαμε πως έχει εδραιωθεί η θεωρία γύρω από την DFT. Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας οι υπολογισμοί και οι δομές που μελετήθηκαν έγιναν με τη βοήθεια ενός λογισμικού που λέγεται VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Ο κώδικας VASP είναι ένας σύνθετος κώδικας γραμμένος σε γλώσσα FORTRAN και κάνει χρήση του λεγόμενου παράλληλου προγραμματισμού, δηλαδή ένας υπολογισμός γίνεται από πολλούς επεξεργαστές ταυτόχρονα.

Για να τρέξουν οι υπολογισμοί ρυθμίζει ο χρήστης παραμέτρους όπως τη θέση των ατόμων, τη δυναμικό που χρησιμοποιεί (π.χ. LDA, GGA κτλ.) καθώς και άλλες παραμέτρους που σε αυτό το σημείο θα μπερδέψουν τον αναγνώστη.

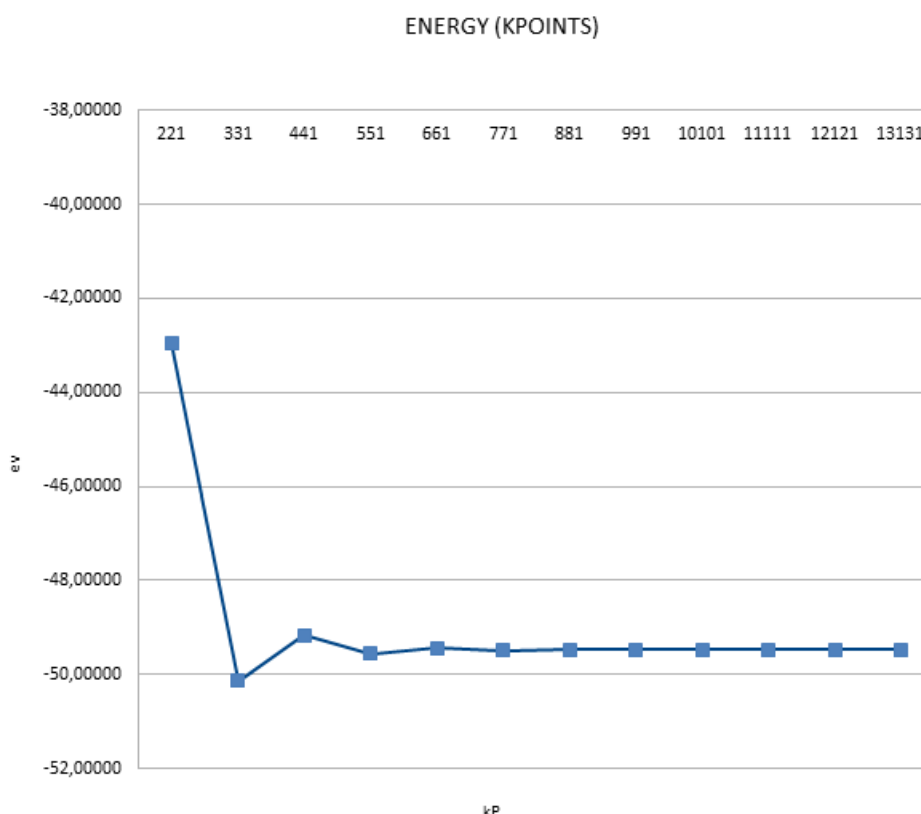
Αυτό που αξίζει να αναφέρουμε είναι κάποιες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την ακρίβεια και την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων από το VASP.

ΣΥΓΚΛΙΣΗ ΤΩΝ ΚΡΟΙΝΤΣ.

Μια από τις μεταβλητές που δίνονταν στο πρόγραμμα του VASP ήταν τα ΚΡΟΙΝΤΣ, που αντιστοιχούν στο μέγεθος του unit cell στον χώρο των ορμών. Επειδή το VASP δεν μπορεί, για κάθε δομή δοκιμάστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί ΚΡΟΙΝΤΣ ώσπου οι αλλαγές στα ΚΡΟΙΝΤΣ να επηρεάζουν ανεπαίσθητα το τελικό αποτέλεσμα του VASP το

οποίο είναι η ενέργεια της δομής που μελετάμε. Η σύγκλιση των KPOINTS έγινε στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο των eV γιατί αυτή ήταν η επιθυμητή ακρίβεια.

Ακολουθεί ένα γράφημα που δείχνει αυτή την σύγκλιση για τιμές KPOINTS 1x1x1, 2x2x1, ... , 13x13x1. Παρατηρούμε πως όσο αυξάνονται τα KPOINTS, τόσο το εύρος στον y άξονα μειώνεται.



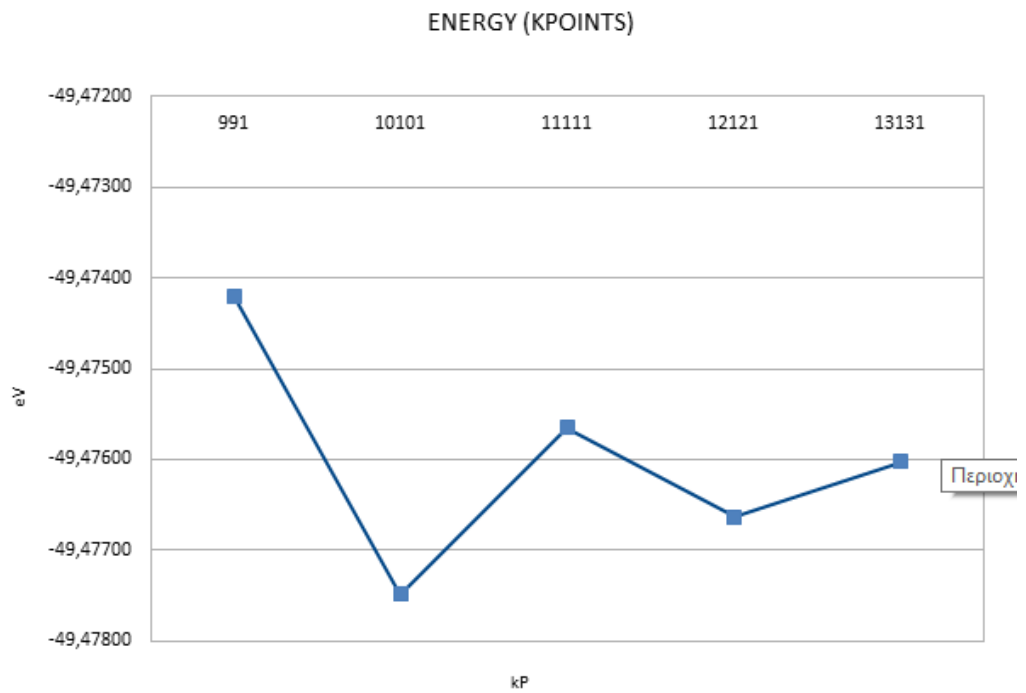
Σχήμα 1.1: Παρατηρούμε την αλλαγή της ενέργειας όταν μεταβάλλουμε την τιμή των KPOINTS για μια δομή siloxene washboard.

Η σύγκλιση είναι ακόμα πιο ξεκάθαρη αν κάνουμε μια μεγέθυνση στα κρίσιμα KPOINTS όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Χ ΚΑΙ Υ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ ΤΗΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΟΥΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ.

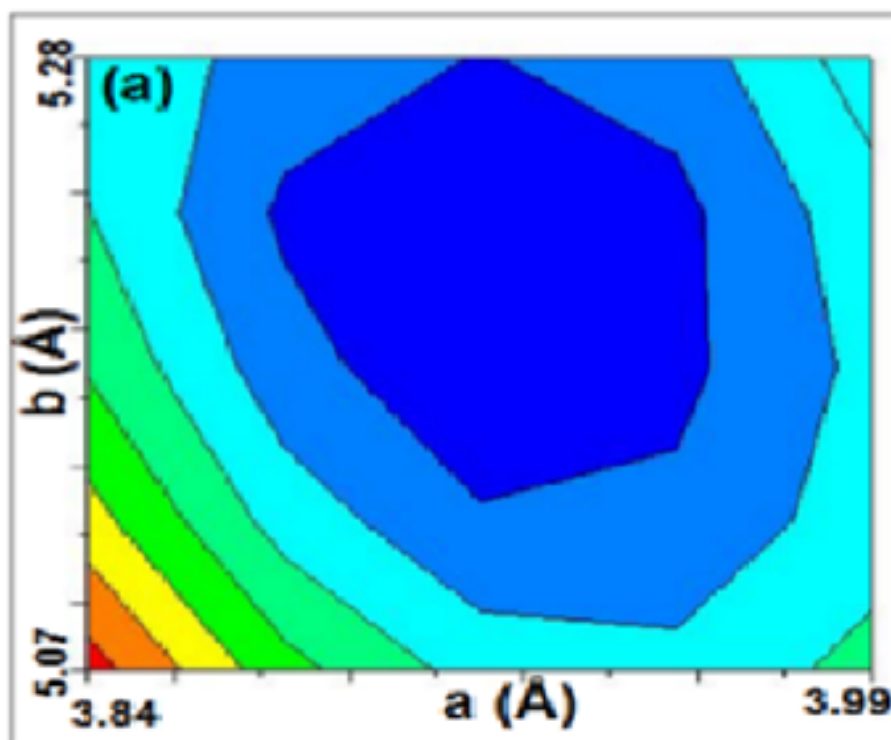
Μια ακόμα ατέλεια που έχει το πρόγραμμα VASP, είναι να μην μπορεί να καθορίσει με ακρίβεια τις διαστάσεις της θεμελιώδους κυψελίδας. Οι πραγματικές διαστάσεις της θεμελιώδους κυψελίδας από αυτές που βρίσκει το πρόγραμμα VASP απέχουν κατά 0-3 τοις εκατό.

Για το λόγο αυτό γίνεται ο λεγόμενος προσδιορισμός των σταθερών πλέγματος. Κατά τη διαδικασία αυτή μεταβάλλουμε την αρχική τιμή των lattice parameters κατά 1 τοις εκατό κάθε φορά και δημιουργείται έτσι ένα πλέγμα (grid) διαφορετικών τιμών x και y



Σχήμα 1.2: Παρατηρούμε την αλλαγή της ενέργειας όταν μεταβάλουμε την τιμή των KPOINTS για μια δομή siloxene washboard. Σε αυτό το γράφημα φαίνεται καλύτερα η σύγκλιση της ενέργειας από το προηγούμενο.

που αντιστοιχούν στις x και y συνιστώσες του unit cell. Ουσιαστικά πρόκειται για την εξεύρεση του ελάχιστου μιας συνάρτησης δύο μεταβλητών.



Σχήμα 1.3: Φαίνεται η ενεργειακή μεταβολή μιας δομής siloxene όταν μεταβάλλουμε τόσο την x -συνιστώσα όσο και την y της θεμελιώδους κυψελίδας.

Κεφάλαιο 2

Πυρίτιο-Γερμάνιο-Γραφένιο

2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν κάποιες γενικές πληροφορίες σχετικά με τα υλικά πυρίτιο, γερμάνιο και γραφένιο. Με αυτό τον τρόπο, ο αναγνώστης θα εξοικειωθεί με τα υλικά και θα καταλάβει τη χρησιμότητά τους στην βασική έρευνα και την τεχνολογία. Σκοπός του κεφαλαίου είναι να φανεί το αίτιο της έντονης επιστημονικής δραστηριότητας για αυτά τα υλικά, καθώς και για νέες δομές των υλικών αυτών.

2.2 Πυρίτιο [17]

Το πυρίτιο Si, είναι το όγδοο κατά σειρά αφθονίας στοιχείο στο σύμπαν και το δεύτερο στοιχείο σε αφθονία στον φλοιό της Γης. Η πιο συνηθισμένη κατάσταση που βρίσκεται το πυρίτιο στη φύση είναι ως διοξείδιο του πυριτίου.

Οι χρήσεις του πυριτίου στη βιομηχανία ποικίλουν αλλά ο κυρίαρχος ρόλος του πυριτίου φαίνεται στην βιομηχανία των ημιαγωγικών συστημάτων και των μικροσίπ. Επίσης το οξείδιο του πυριτίου είναι ιδιαίτερα εύχρηστο και έτσι σχηματίζεται καλύτερο ζεύγος ημιαγωγών -διηλεκτρικών σε σχέση με κάθε άλλο γνωστό υλικό. Στη μορφή του χαλαζία το πυρίτιο βρίσκει εφαρμογές σε υαλικά, τσιμέντα και κεραμικά προϊόντα. Είναι ακόμη βασικό στοιχείο των σιλικονών, μια τάξη πολυμερών που περιέχει στοιχεία όπως το πυρίτιο, τον άνθρακα, το οξυγόνο και το υδρογόνο.

Εκτός όμως από τη βιομηχανία, το πυρίτιο είναι απαραίτητο στοιχείο και της βιολογίας. Συγκεκριμένα είναι σημαντικό για τον μεταβολισμό των φυτών.

Από τις πολλές εφαρμογές που έχει το πυρίτιο, θα επικεντρωθούμε στις ηλεκτρονικές του ιδιότητες μιας και είναι πιο σχετικές με αυτήν την εργασία.

2.2.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές πυριτίου.

Κατ' αρχάς υπενθυμίζουμε στον αναγνώστη πως το πυρίτιο στη μορφή του ημιαγωγού χρησιμοποιείται για ηλεκτρονικές συσκευές. Από το πυρίτιο που υπάρχει σε αφθονία στη φύση, μόλις το 15 τοις εκατό είναι κατάλληλο για χρήση σε ημιαγωγούς και μόλις το 5 τοις εκατό θεωρείται πως έχει σημαντική καθαρότητα και είναι κατάλληλο για απαιτητικές τεχνολογικές εφαρμογές. Οι αγώγιμες ιδότητες του πυριτίου, το κατατάσσουν στην κατηγορία των ημιαγωγών και μάλιστα η αγωγιμότητά του αυξάνεται ανάλογα με την θερμοκρασία επειδή αυξάνεται η κινητικότητα και η ενέργεια των ηλεκτρονίων και περνάει στην αγώγιμη ζώνη.

Το καθαρό πυρίτιο έχει πολύ χαμηλή αγωγιμότητα για να χρησιμοποιηθεί σε κυκλώματα. Στην πράξη το πυρίτιο εμπλουτίζεται με άλλα στοιχεία για να αυξηθούν οι ελεύθεροι ηλεκτρονικοί φορείς σε αυτό και να αυξηθεί η αγωγιμότητά του ανάλογα με την εφαρμογή που χρειάζεται. Τέτοια ρύθμιση της αγωγιμότητας του πυριτίου είναι απαραίτητη για εφαρμογές όπως τα τρανζίστορς, τα ηλιακά πάνελ, οι ημιαγωγάιμοι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σε πειράματα θεωρητικής φυσικής και γενικότερα σε ημιαγωγάιμες εφαρμογές όπως την βιομηχανία των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Βασικό στοιχείο που καθιστά το πυρίτιο τόσο διαδεδομένο στις ηλεκτρονικές συσκευές είναι πως είναι ένα υλικό που αντέχει το λεγόμενο "avalanche breakdown". Σε αυτό το φαινόμενο, η θερμότητα που παράγεται από το ρεύμα δημιουργεί νέα ελεύθερα ηλεκτρόνια που αυτά με τη σειρά τους αυξάνουν την ροή του ρεύματος που θερμαίνει πιο πολύ το κύκλωμα κ.ο.κ. . Αυτός ο κύκλος είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο για τα κυκλώματα, αλλά το πυρίτιο δεν επηρεάζεται από αυτό το φαινόμενο σε βαθμό που να απαγορεύεται η χρήση του.

Το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, είναι πολύ ακριβό στην παραγωγή του και χρησιμοποιείται για πολύ απαιτητικές ηλεκτρονικές διατάξεις. Σε άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις μεγάλου μεγέθους όπως οι οθόνες LCD και τα φωτοβολταϊκά, χρησιμοποιείται φυσικό πυρίτιο το οποίο δεν είναι μονοκρυσταλλικό.

2.3 Γερμάνιο [17]

Σε θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση μίας ατμόσφαιρας, το καθαρό γερμάνιο είναι ένα γκριζόλευκο, λαμπερό ημιμέταλλο. Χημικά μοιάζει πολύ με τα στοιχεία πυρίτιο και κασσίτερο που είναι και γειτονικά του στοιχεία στον περιοδικό πίνακα. Βασική ιδιότητα του γερμανίου είναι πως ανάλογα με το πυρίτιο, αντιδρά και σχηματίζει ενώσεις με το οξυγόνο.

Κύρια προέλευση του γερμανίου είναι σπάνια ορυκτά όπως ο γερμανίτης, ο αργυροδίτης και ο ρενιερίτης. Αξίζει να σημειωθεί πως εξορύσσεται κυρίως από τα κατάλοιπα του σφαλερίτη μετά την εξαγωγή του ψευδάργυρου. Επίσης μπορεί να βρεθεί και σε μεταλλεύματα όπως ο άργυρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός, αλλά και στην ιπτάμενη τέφρα. Το 1/3 του γερμανίου που χρησιμοποιείται σήμερα προέρχεται από ανακύκλωση.

Το γερμάνιο είναι το δεύτερο σε τεχνολογικό και εμπορικό ενδιαφέρον, μετά από το πυρίτιο, όσον αφορά τα ημιαγωγιμα υλικά. Το καθαρό πυρίτιο άρχισε να βρίσκεται εφαρμογή πριν από 50 χρόνια στον τομέα των ημιαγωγών, συγκεκριμένα σε τρανζίστορ και ραντάρ. Κύριες εφαρμογές του γερμανίου είναι οι τηλεπικοινωνίες, οι οπτικές ίνες καθώς και συσκευές νυχτερινής λήψης.

Κατά τη διάρκεια του 2010, σε παγκόσμιο επίπεδο το γερμάνιο, χρησιμοποιήθηκε κατά 30 τοις εκατό στην κατασκευή του πυρήνα των οπτικών ινών, κατά 25 τοις εκατό στους φακούς υπέρυθρων φωτογραφικών μηχανών, κατά 15 τοις εκατό για την παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών και φωτοβολταϊκών και κατά 5 τοις εκατό για λοιπές εφαρμογές. Αξίζει να σημειωθεί πως σε μια έρευνα της Ε.Ε. το γερμάνιο αναφέρεται πως είναι μεταξύ των δεκατεσσάρων κρίσιμων πρώτων υλών για τις χώρες της Ε.Ε. .

Το γερμάνιο έχει ιδιαίτερα οπτικά χαρακτηριστικά. Όπως ήδη αναφέραμε χρησιμοποιείται για την κατασκευή οπτικών ινών. Συγκεκριμένα, το οξειδίο του γερμανίου, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ευρυγώνιων φακών, μικροσκοπίων και είναι το βασικό στοιχείο του πυρήνα των οπτικών ινών, μιας και έχει υψηλό δείκτη διάθλασης και χαμηλή οπτική διασπορά. Επίσης το γερμάνιο είναι διαφανές στην υπέρυθρη ακτινοβολία και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές φωτογράφησης.

2.4 Γραφένιο [17]

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987 για να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Το γραφένιο είναι ουσιαστικά ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Το 2004 στο Πανεπιστήμιο του Manchester, μετρήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου και τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά γιατί είναι το μόνο υλικό το οποίο έχει ηλεκτρόνια που φτάνουν σχετικιστικές ταχύτητες.

Από τότε ξεκίνησε μια ερευνητική χιονοστιβάδα σχετικά με το γραφένιο και τις ιδιότητές του. Είναι γνωστό πλέον πως μικροσκοπικά θραύσματα γραφενικών φύλλων παράγονται οποτεδήποτε ο γραφίτης εντρίβεται, όπως κατά τη χάραξη γραμμής με ένα μολύβι. Υπήρχε ελάχιστο ενδιαφέρον για αυτά τα γραφιτικά κατάλοιπα πριν το 2004, και έτσι η απομόνωση του γραφενίου αποδίδεται συχνά στην ερευνητική ομάδα του Manchester.

2.4.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Γραφενίου

Το γραφένιο, είναι ένα ιδιαίτερο υλικό. Το πλέγμα του, παρουσιάζει εξαγωνική γεωμετρία, τη λεγόμενη honeycomb. Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή μηδενικού κενού ημιαγωγός. Η κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου είναι το σημείο εκκίνησης για την εξεύρεση της δομής των ζώνων του γραφίτη. Είναι πλέον γνωστό πως η σχέση E-k είναι γραμμική για χαμηλές ενέργειες κοντά σε σημεία που αντιστοιχούν στις έξι γωνίες του εξαγωνικού πλέγματος. Αυτό οδηγεί σε μηδενική ενεργή μάζα για τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Λόγω αυτής της γραμμικής διασποράς, η σχέση σε χαμηλές ενέργειες, τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια και περιγράφονται από την εξίσωση Dirac.

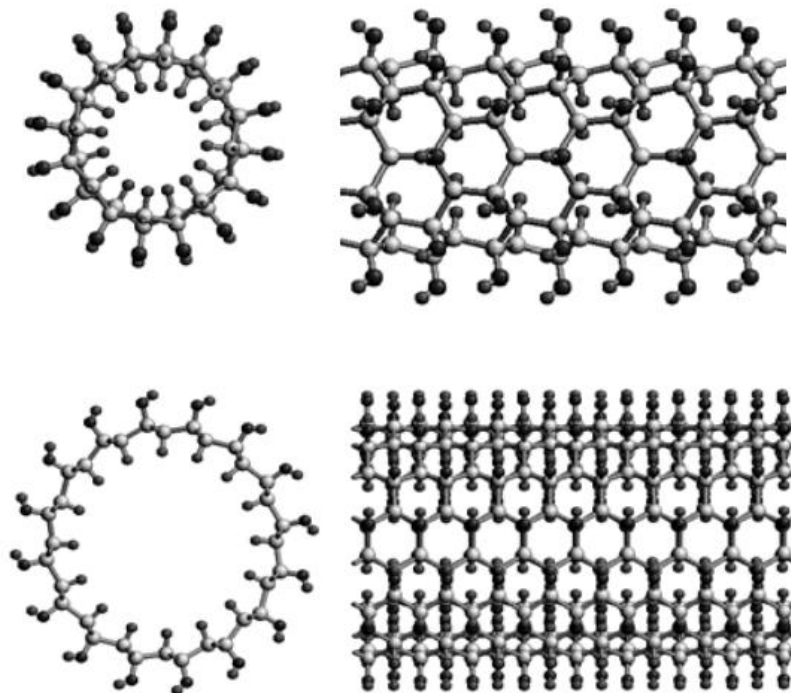
2.4.2 Μηχανικές Ιδιότητες Γραφενίου

Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα έχουν επιβεβαιώσει πως το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που υπάρχει στη φύση σήμερα. Συγκεκριμένα, το γραφένιο αντέχει δυνάμεις εφελκυσμού 100 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Αυτές οι εξαιρετικά υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο το πιο ισχυρό υλικό στη φύση, που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών από την νανοηλεκτρονική ως και την αεροδιαστημική τεχνολογία.

2.5 Άρθρα σχετικά με τις δισδιάστατες δομές των υλικών

2.5.1 Siloxne

Έχει μελετηθεί και επιβεβαιωθεί η ύπαρξη του λεγόμενου siloxene. Συγκεκριμένα έχει επιβεβαιωθεί με διαδικασίες απορρόφησης και πείθλασης ακτίνων X, που μας επιτρέπουν να δούμε την δομή του κρυστάλλου. Η δομή που μελετήθηκε ήταν η $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$. Σε μια άλλη δημοσίευση του 1993 φαίνεται ξεκάθαρα πως παρατηρείται μόνο μια δομή siloxene η οποία προκύπτει από την ένωση CaSi . Ανάλογα με την θερμοκρασία του πειράματος, τα άτομα οξυγόνου φαίνονται να δημιουργού εννώσεις υδροξυλίων ή να τοποθετούνται ανάμεσα στα άτομα πυριτίου. Και αυτή η μελέτη χρησιμοποίησε περίθλαση ακτίνων X για να βγάλει τα απαιτούμενα συμπεράσματα. Σε μια άλλη δημοσίευση του 1992 φαίνεται πως το ενεργειακό χάσμα του siloxene είναι περίπου 1.7 eV. Όσον αφορά το siloxene, έχουν μελετηθεί και οι λεγόμενοι νανοσωλήνες οι οποίοι φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα. Αξίζει να σημειωθεί πως η δομή που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αυτών των νανοσωλήνων φαίνεται να είναι πιο αταθής από την δομή που έχει βρει η παρούσα διπλωματική εργασία.



Σχήμα 2.1: Δομές Νανοσωλήνων με siloxene.

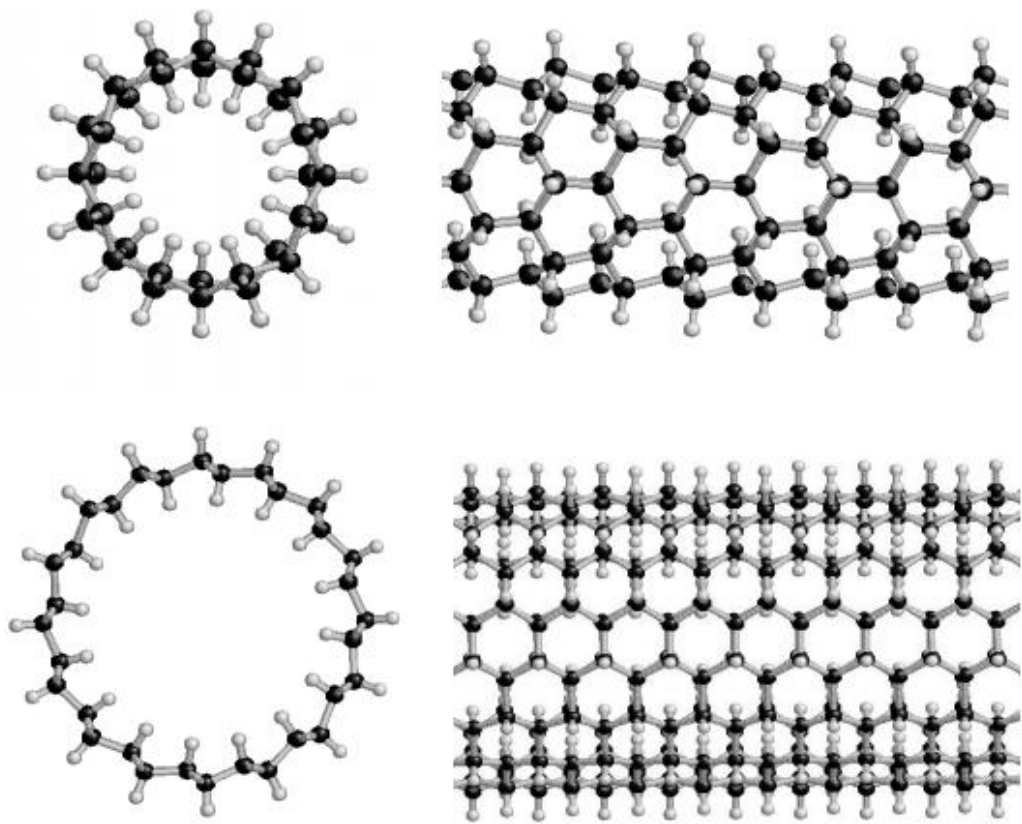
2.5.2 Silicene

Παρ' όλο που η θεωρία είχε προβλέψει την ύπαρξη του silicone [18],[19],[20], η πρώτη πειραματική παρατήρηση έγινε το 2010 [21],[22],[23]. Με τη βοήθεια ενός μικροσκοπίου παρατηρήθηκε η ύπαρξη φύλλων silicone πάνω από κρύσταλλο αργύρου. Οι εικόνες έδειξαν εξαγωνική γεωμετρία παρόμοια με αυτή του γραφενίου. Στην συνέχεια DFT υπολογισμοί, σαν τους υπολογισμούς που έχουν γίνει σε αυτή την εργασία, έδειξαν πως αυτές οι επιφάνειες έδειχναν μια καμπυλότητα πάνω από τον άργυρο. Ιδιότητες

Το δισδιάστατο silicene δεν είναι τελείων επίπεδο. Το silicene μετατρέπεται σε silicane μέσα από μια εξώθερμη αντίδραση. Για αυτόν τον λόγο, το silicene θεωρείται υποψήφιο για την φύλαξη υδρογόνου. Σε αντίθεση με τον γραφίτη, του οποίου οι δυνάμεις ανάμεσα στα φύλλα του γραφενίου είναι πολύ ισχυρές, στο silicene αυτές οι δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές.

Μια ακόμα σημαντική ιδιότητα που παρουσιάζει το silicene, είναι πως οι άκρες της δομής του δεν αντιδρούν με το οξυγόνο [24].

Το 2012 διάφορες ομάδες παρατήρησαν silicene να αναπτύσσεται πάνω σε επιφάνεια Ag(111) [25],[26],[27]. Επίσης πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως το silicene, έχει ηλεκτρονικές ιδιότητες ανάλογες του γραφενίου, δηλαδή παρόμοιες σχετικιστικές κινήσεις των ηλεκτρονίων στα K σημεία τα ζώνης Brillouin.



Σχήμα 2.2: Δομές Νανοσωλήνω με germylene.

Κεφάλαιο 3

Siloxene-Germoxene

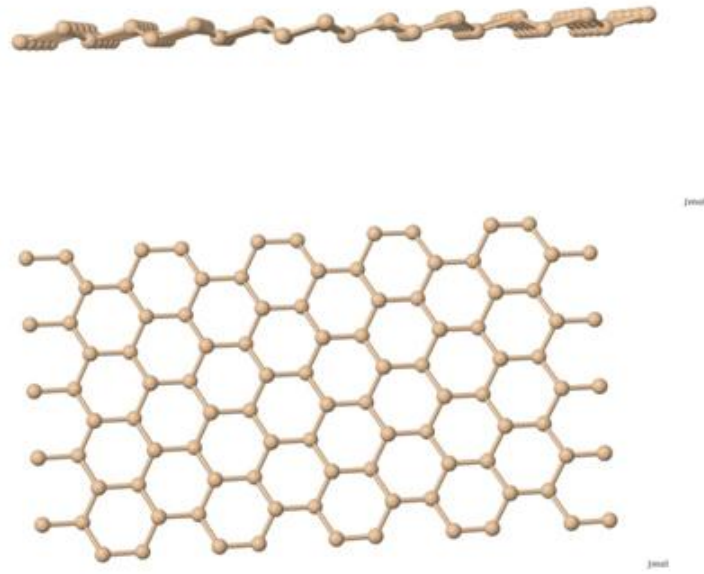
3.1 Siloxene

Μετά την πρόσφατη απομόνωση φύλλων γραφενίου, υπάρχει ένα μεγάλο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για τα λεγόμενα two-dimensional (2D) materials, δηλαδή υλικά τα οποία έχουν γεωμετρία λεπτών φύλλων. Λογικό ακόλουθο από τον πρωταγωνιστικό ρόλο του πυριτίου σε συνδυασμό με το ενδιαφέρον για τα 2-D materials, είναι να μελετηθούν δομές πυριτίου 2-D.

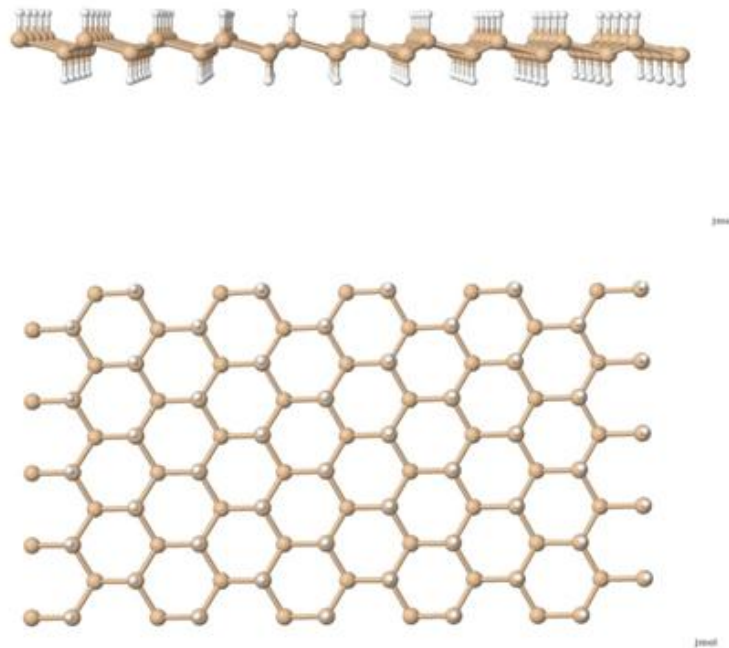
Το παράγωγο του πυριτίου που ανήκει στην κατηγορία των 2-D materials ονομάζεται silicene σχ. 2.1 και η δημιουργία του έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ως ένα λεπτό φύλλο που είτε αιωρείται πάνω από ένα μέταλλο είτε σχηματίζεται πάνω από άλλες επιφάνειες. Φυσικά, προκύπτουν παράγωγα του silicene. Ένα από αυτά τα παράγωγα είναι το λεγόμενο silicane σχ. 2.2 στο οποίο υπάρχει ένα υδρογόνο σε κάθε άτομο πυριτίου που υπάρχει.

Παρόλο το σύγχρονο ενδιαφέρον για τη δομή του silicane, η χημική αντίδραση που παράγει αυτή την ένωση είναι γνωστή εδώ και πολλά χρόνια [26]. Η παρεμβολή του ασβεστίου ανάμεσα σε άτομα πυριτίου παύει να ισχύει όταν τοποθετηθεί μια δομή $CaSi_2$ σε οξύ HCl, και ανάλογα με την θερμοκρασία προκύπτει είτε silicane (όπως έχουμε πει είναι το δισδιάστατο πυρίτιο όπου κάθε Si έχει ένα υδρογόνο) είτε siloxene όπου εκτός από υδρογόνα, τα άτομα Si έχουν δεσμούς και με υδροξύλια [27],[28],[29],[30].

Εδώ λοιπόν εισάγεται ένα ερευνητικό ερώτημα το οποίο αυτή η εργασία είχε ως σκοπό να απαντήσει. Ποια είναι η δομή του siloxene στο χώρο και ποιες οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες? Στην συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που έγιναν για την απάντηση αυτού του ερωτήματος καθώς και τα συμπεράσματα που βγήκαν.



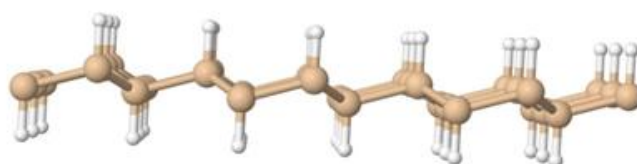
Σχήμα 3.1: Βλέπουμε τη δομή silicene. Με το καφέ χρώμα απεικονίζονται τα άτομα Si.



Σχήμα 3.2: Βλέπουμε τη δομή silicane. Με το καφέ χρώμα απεικονίζονται τα άτομα Si και με το άσπρο τα άτομα H.

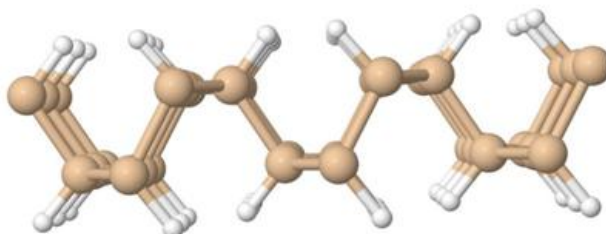
3.1.1 Αποτελέσματα υπολογισμών siloxene. Πιο σταθερές δομές boat, chair και washboard με επικάλυψη των μισών ατόμων πυριτίου με OH και των υπόλοιπων με H.

Ο αναγνώστης, καλό θα ήταν να εξοικειωθεί με κάποιες δομές του πυριτίου που καθόρισαν την πορεία των υπολογισμών που έγιναν. Αρχικά είναι γνωστό πως το silicane υπάρχει με τρεις διαφορετικές γεωμετρίες. Η πρώτη ονομάζεται chair, η δεύτερη washboard και η τρίτη boat. Εποπτικά, φαίνονται στα σχήματα 2.3, 2.4, 2.5 κατ' αντιστοιχία.



mol

Σχήμα 3.3: Δομή chair.

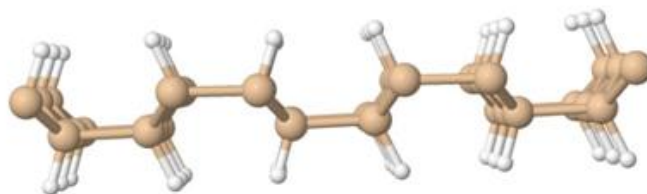


mol

Σχήμα 3.4: Δομή washboard.

Όσον αφορά το silicane, είναι γνωστό από την υπάρχουσα βιβλιογραφία πως η πιο σταθερή δομή είναι αυτή της δομής chair. Το ερώτημα όμως όπως είπαμε είναι τι γίνεται στην περίπτωση του siloxene. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα πρέπει να ερευνηθούν οι πιο αντιπροσωπευτικές δομές siloxene που γίνεται να υπάρξουν μιας και οι συνδυασμοί της γεωμετρίας που μπορεί να έχει ένα άτομο siloxene είναι εκ πρώτης όψεως άπειροι.

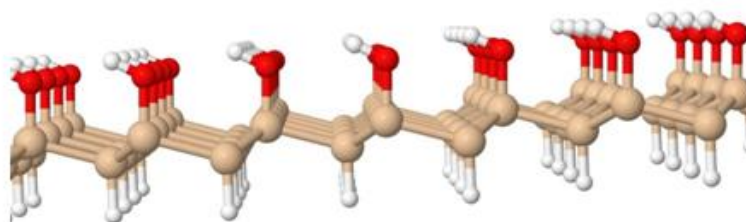
Η μεθοδολογία των υπολογισμών έγινε με το εξής σκεπτικό. Από κάθε είδους δομής siloxene με βάση τα όσα ξέρουμε για το silicane να θεωρήσουμε κάποιες περιπτώσεις.



Σχήμα 3.5: Δομή boat.

Ετσι για κάθε δομή boat, chair και washboard μελετήθηκαν πολλές γεωμετρίες της δομής και ανάλογα με το αποτέλεσμα των υπολογισμών, δινόταν έμφαση στις πιο σταθερές δομές από αυτές, δηλαδή σε αυτές με την χαμηλότερη ενέργεια. Συνολικά μελετήθηκαν 34 δομές siloxene και από τα αποτελέσματα αυτών βγήκε ένα συμπέρασμα για την δομή του siloxene.

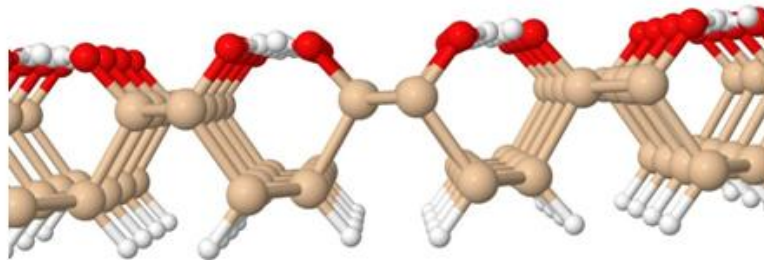
Με αυτόν τον τρόπο βρέθηκε η πιο σταθερή δομή για κάθε περίπτωση (boat, chair, washboard), όμως οι δομές αυτές πρέπει να υπακούουν σε ένα καθολικό κανόνα. Τελικά αυτή είναι και η πραγματικότητα όπως και θα δούμε από τις δομές που ακολουθούν, οι οποίες είναι και οι πιο σταθερές ανά κατηγορία.



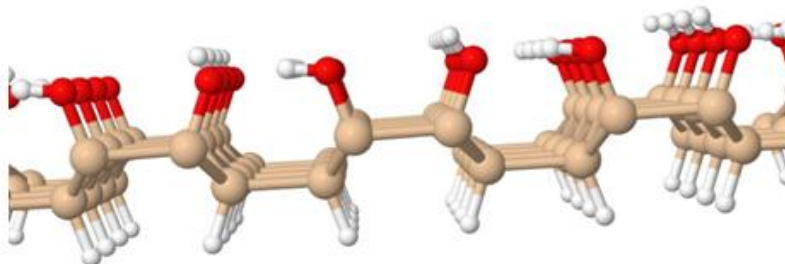
Σχήμα 3.6: Η πιο σταθερή δομή chair. Si (καφέ), H(άσπρο), O(κόκκινο).

Αυτές οι δομές είναι οι πιο σταθερές ενεργειακά, αλλά ας δούμε γιατί. Με αυτό τον τρόπο θα ξέρουμε πως από τις άπειρες δομές που υπάρχουν έχουμε διαλέξει τις πιο σταθερές. Σαν πρώτη αρχή πρέπει να έχουμε την γεωμετρία που έχουν γενικά τα υδροξύλια η οποία είναι και η φαίνεται στο σχ. 2.9.

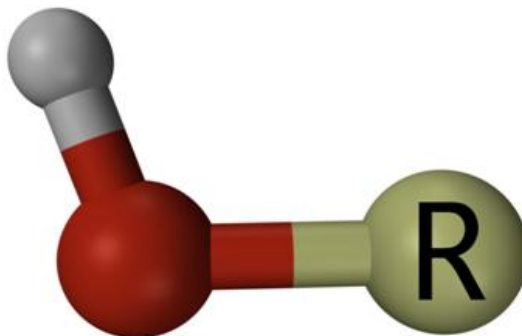
Παρατηρούμε πως η γωνία που σχηματίζει το H (άσπρο), το O (κόκκινο) και ένα τυχαίο στοιχείο που συμβολίζεται με R είναι αμβλεία. Αυτό το χαρακτηριστικό πρέπει να



Σχήμα 3.7: Η πιο σταθερή δομή washboard. Si (καφέ), H(άσπρο), O(κόκκινο).



Σχήμα 3.8: Η πιο σταθερή δομή boat. Si (καφέ), H(άσπρο), O(κόκκινο).



Σχήμα 3.9:

υπάρχει και στις δομές που θα φτιαχτούν μιας και η απόσταση ανάμεσα στο O και το H είναι μόλις 1 Å και οι δυνάμεις Coulomb είναι πολύ ισχυρές.

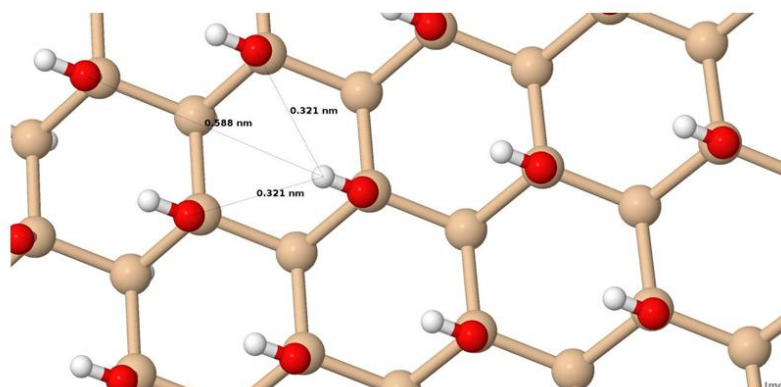
Σαν δεύτερη αρχή έχουμε τον προσανατολισμό των υδρογόνων που ανήκουν σε υδροξύλια ως προς το κοντινότερο οξυγόνο. Η φυσική αρχή που διέπει αυτή την ιδιαιτερότητα είναι η πολικότητα του υδρογόνου που είναι θετική σε αντίθεση με την πολικότητα του οξυγόνου που είναι αρνητική. Είναι επομένως λογικό να υποθέσουμε πως θα έπρεπε ένα

άτομο υδρογόνου να «κοιτάει» ένα άτομο οξυγόνου, και μάλιστα το κοντινότερο σε αυτό γιατί σύμφωνα με το νόμο της έλξης των φορτίων που είναι αντιστρόφως ανάλογος προς το τετράγωνο της απόστασης που χωρίζει τα φορτία, έτσι ο δεσμός θα είναι πιο σταθερός και κατ' επέκταση και η δομή.

Σαν τρίτη, θα θεωρήσουμε μια υποπερίπτωση της δεύτερης αρχής. Η απόσταση από μόνη της δεν είναι καθοριστική για τον προσανατολισμό του H, πρέπει το υδρογόνο να νοιώθει και το μέγιστο φορτίο από τα γειτονικά του οξυγόνα. Δηλαδή, αν το H προσανατολιστεί σε μια περιοχή που δέχεται μεγαλύτερο φορτίο, τότε μπορεί η απόσταση του από το γειτονικό O να μην είναι η ελάχιστη δυνατή.

Στην ουσία η δεύτερη και η τρίτη αρχή γίνεται να συνοψιστούν σε μία, η δύναμη Coulomb ανάμεσα στο O και το H ,του υδροξυλίου, που έχουν αντίθετη πολικότητα πρέπει να είναι μέγιστη για να είναι ο δεσμός όσο πιο ισχυρός γίνεται.

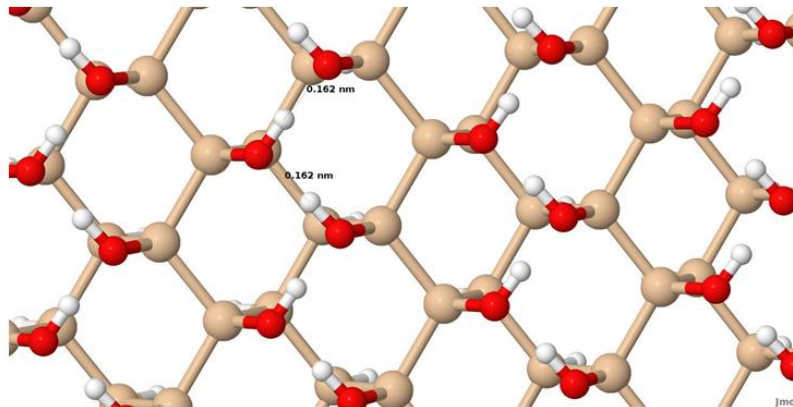
Στην συνέχεια θα δούμε πως αυτές οι αρχές επικρατούν και στις τρεις πιο σταθερές δομές.



Σχήμα 3.10: Η πιο σταθερή δομή chair.

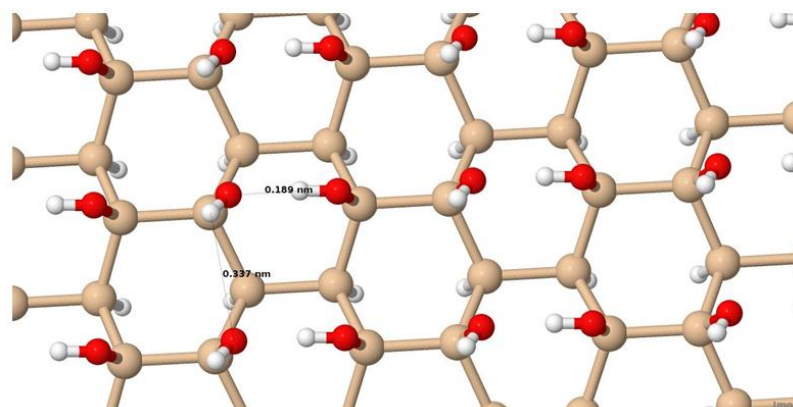
Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η πιο σταθερή δομή chair. Η πρώτη αρχή επιβεβαιώνεται εύκολα αν δούμε το σχήμα 3.10 Όμως, εδώ εφαρμόζεται η τρίτη αρχή, και όχι η δεύτερη.

Βλέπουμε στην παραπάνω εικόνα την δομή washboard. Η δομή αυτή επαληθεύει την πρώτη αρχή όπως φαίνεται από την εικόνα 3.11 και μάλιστα το H κοιτάει το πιο κοντινό O, ενώ δέχεται και το μέγιστο φορτίο. Φαίνεται πως και αυτή η δομή ικανοποιεί τις αρχές που παρατηρήθηκαν και βάση αυτών βρέθηκε συμπέρασμα το οποίο φυσικά επαληθεύεται από τα νούμερα των υπολογισμών που έγιναν. Η απόσταση σε αυτή τη δομή ανάμεσα στο O και το H είναι μόλις 1.62 Å, και για αυτόν τον λόγο αυτή η δομή είναι και πιο σταθερή σε σχέση με τις πιο σταθερές δομές boat και chair, βέβαια σε αυτό θα επανέλθουμε σε λίγο.



Σχήμα 3.11: Η πιο σταθερή δομή washboard.

Τέλος, στο σχ. 3.12 βλέπουμε την δομή boat.



Σχήμα 3.12: Η πιο σταθερή δομή boat.

3.1.2 Σύγκριση των πιο σταθερών δομών μεταξύ τους.

Σε αυτό το σημείο γνωρίζουμε τις πιο σταθερές δομές από κάθε είδος, αλλά το ερώτημα παραμένει πια είναι η πιο σταθερή δομή siloxene όταν τα μισά πυρίτια είναι επικαλυμμένα με υδροξύλια και τα υπόλοιπα μισά με υδρογόνα. Η απάντηση είναι η δομή siloxene washboard σύμφωνα με τα αποτελέσματα των υπολογισμών αλλά ας δούμε γιατί.

Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται οι ενεργειακές διαφορές του washboard σε σχέση με τις άλλες δύο ανά άτομο Si, έχοντας θεωρήσει την ενέργεια του siloxene washboard να είναι μηδενική. Επίσης φαίνεται η απόσταση που έχει το H από το γειτονικό του άτομο O (d).

Φαίνεται πως το washboard είναι η πιο σταθερή δομή και ο λόγος είναι πως έχει την ελάχιστη απόσταση ο δεσμός H-OH που δημιουργείται είναι ο πιο ισχυρός μιας και

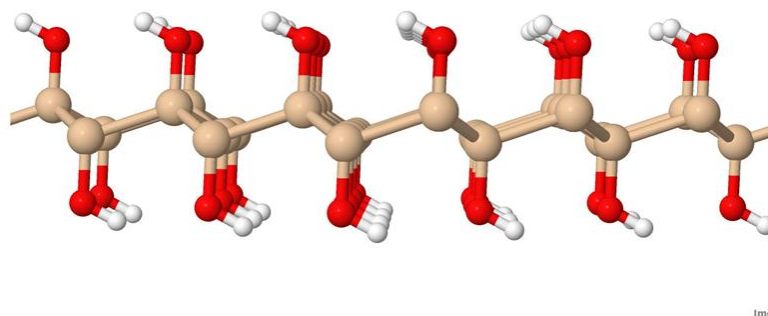
Τύπος Δομής	ΔE (meV)	d(A ⁰)
Washboard	0	1,62
Boat	83	1,89 / 3,37
Chair	82	3,21

παρουσιάζει την ελάχιστη απόσταση.

3.1.3 Η πιο σταθερή δομή siloxene όταν όλα τα άτομα πυριτίου είναι επικαλυμμένα με OH.

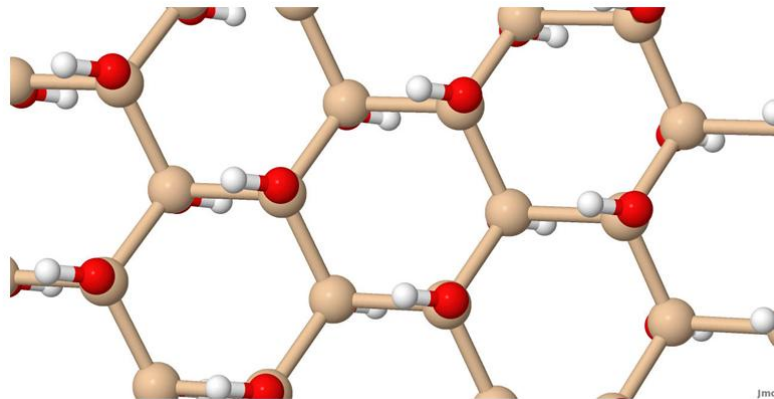
Το επόμενο ερώτημα που προκύπτει είναι ποια είναι η πιο σταθερή δομή siloxene όταν όλα τα πυρίτια έχουν δεσμούς με OH. Ένα κρίσιμο σημείο εδώ είναι αν οι αρχές που ισχύουν στην προηγούμενη περίπτωση θα επαληθευτούν και από αυτούς τους υπολογισμούς. Δηλαδή θα είναι πάλι η πιο σταθερή δομή το washboard όπως πριν. Η απάντηση είναι ναι, και έτσι ενισχύεται η εγκυρότητα τους προηγούμενου συμπεράσματος που βγήκε για την δομή με ημι-πληρότητα OH.

Ακολουθούν εικόνες από τις πιο σταθερές δομές που μελετήθηκαν με πλήρη επικάλυψη των ατόμων πυριτίου από OH.

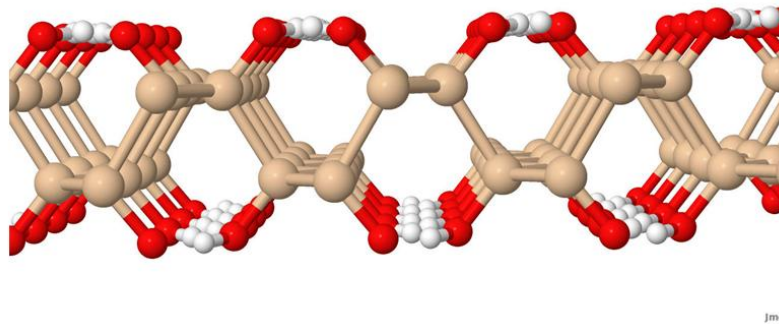


Σχήμα 3.13: Η πιο σταθερή δομή chair με πλήρη επικάλυψη OH.

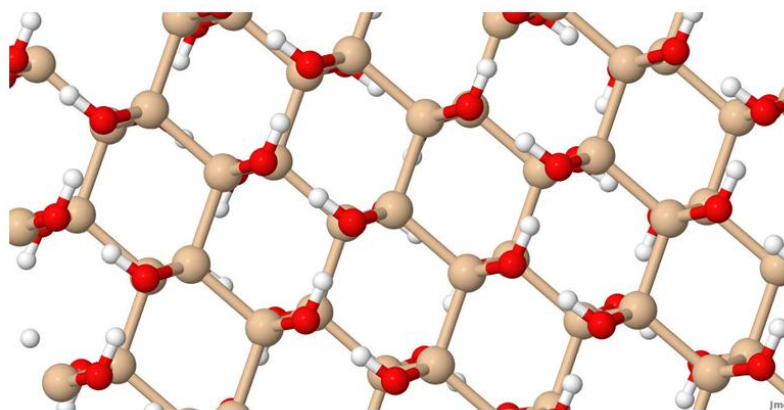
Συμπεραίνουμε πως οι αρχές που θεωρήσαμε για την περίπτωση της ημι-πληρότητας OH, ισχύουν με την ίδια εγκυρότητα για τις παραπάνω δομές. Επίσης η δομή washboard είναι η πιο σταθερή από τις άλλες, και ο λόγος είναι πως ανάμεσα στο H του υδροξυλίου και το γειτονικό O, η απόσταση είναι η πιο μικρή σε σχέση με τις άλλες. Στον ακόλουθο πίνακα γίνεται μια σύνοψη των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.14: Η πιο σταθερή δομή chair με πλήρη επικάλυψη OH. Πανοραμική όψη



Σχήμα 3.15: Η πιο σταθερή δομή washboard με πλήρη επικάλυψη OH.



Σχήμα 3.16: Η πιο σταθερή δομή washboard με πλήρη επικάλυψη OH. Πανοραμική όψη

3.2 Germoxene

Ανάλογα με το πυρίτιο, μπορούμε να κατασκευάσουμε και φύλλα γερμανίου από την ένωση $CaGe_2$ όταν αφαιρεθούν τα άτομα του ασβεστίου.

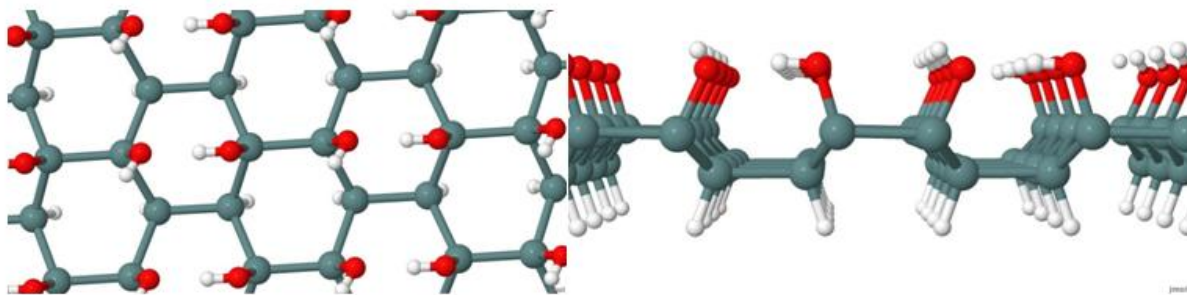
Τύπος Δομής	ΔE (meV)	$d(A^\circ)$
Washboard	0	1,62
Boat	57	1,89 / 3,37
Chair	229	3,21

Το ανάλογο του silicane είναι το germanane και το ανάλογο του silicene είναι το germanene. Είναι υλικά τα οποία μοιάζουν πολύ όσον αφορά τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, πράγμα αναμενόμενο από την θέση που έχουν στον περιοδικό πίνακα όπως φαίνεται και παρακάτω. Πέρα όμως από τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, έχουν και παρόμοιες δομές (γεωμετρικά ίδιες, αλλά με διαφορετικές διαστάσεις της θεμελιώδους κυψελίδας).

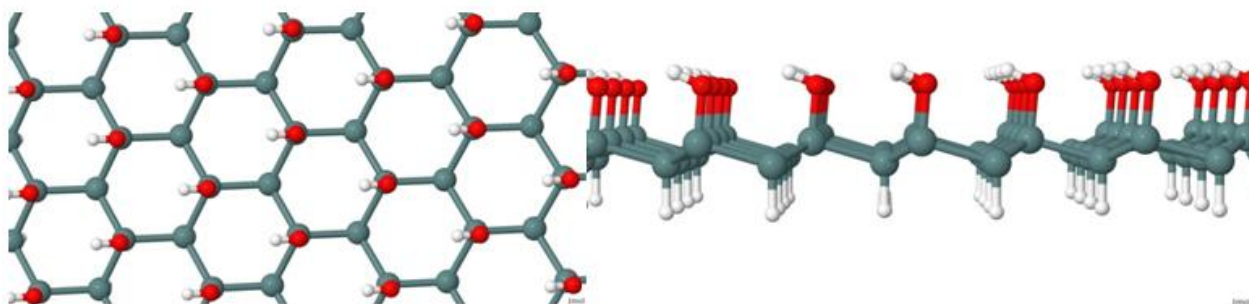
Σχήμα 3.17: Περιοδικός Πίνακας

Στην εργασία αυτή, με την ίδια μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για το siloxene, μελετήθηκε και το germoxene. Το germoxene είναι το ανάλογο του siloxene με άτομα γερμανίου αντί πυριτίου. Βέβαια, παρόλο που το siloxene παράγεται πολύ εύκολα, δεν υπάρχουν ακόμα ισχυρές πειραματικές ενδείξεις πως το germoxene μπορεί να παραχθεί και να έχει σταθερή δομή. Παρ'όλα αυτά μελετήθηκε το germoxene ως προς την σταθερότητα

του γιατί η σταθεροτητά του μπορεί να επιβεβαιωθεί μελλοντικά. Παραθέτονται ακολούθως οι πιο σταθερές δομές gerμοxene για τις δομές boat, chair και washboard, τόσο με ημι-πληρότητα, όσο και με πλήρη κάλυψη. Οι δομές θυμίζουν πάρα πολύ τις δομές του siloxene.

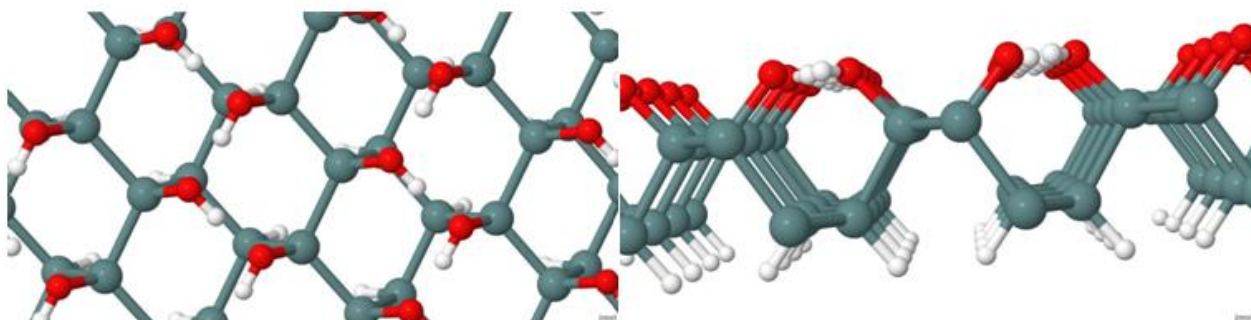


Σχήμα 3.18: Δομή boat



Σχήμα 3.19: Δομή chair

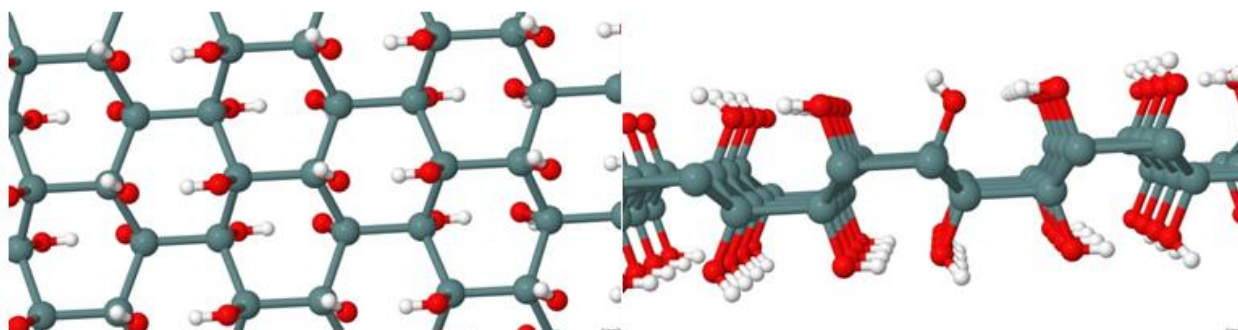
Στον πίνακα 3.22 παρατίθενται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς gerμοxene. Και εδώ όπως και στην περίπτωση του siloxene η δομή με την χαμηλότερη ενέργεια, δηλαδή και η πιο σταθερή, σύμφωνα με την φυσική αρχή της ελάχιστης ενέργειας είναι το washboard. Καθοριστικό ρόλο για την σταθερότητα του washboard είναι πως το washboard έχει την ελάχιστη απόσταση d (απόσταση ανάμεσα στο O και το γειτονικό H του OH). Στον πίνακα 3.26 φαίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση της πλήρους κάλυψης με OH. Επίσης ακολουθούν εικόνες από τις πιο σταθερές δομές gerμοxene τόσο για την ημικάλυψη με OH όσο και για την πλήρη κάλυψη με OH.



Σχήμα 3.20: Δομή washboard

Τύπος Δομής	ΔE (meV)	d (\AA)
Washboard	0	1.6
Boat	81	1.9/3.5
Chair	80	3.4

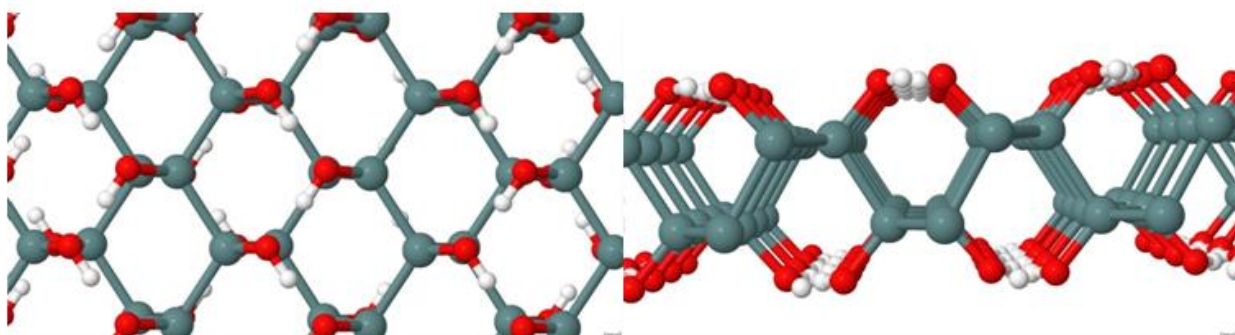
Σχήμα 3.21:



Σχήμα 3.22: Δομή boat



Σχήμα 3.23: Δομή chair



Σχήμα 3.24: Δομή washboard

Τύπος Δομής	ΔE (meV)	d (\AA^0)
Washboard	0	1.6
Boat	221	1.9/3.5
Chair	163	3.4

Σχήμα 3.25:

Κεφάλαιο 4

Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Siloxene/Germoxene - Graphenol

4.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Siloxene/Germoxene

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών είναι πολύ σημαντικές για τις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Για την επιλογή και χρησιμοποίηση υλικών σε ηλεκτρολογικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις παραμέτρους που ελέγχουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού. Τα υλικά χωρίζονται σε αγωγούς (άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα π.χ. ατσάλι), σε μονωτές (δεν αφήνουν το ρεύμα να περάσει π.χ. καουτσούκ) και σε ημιαγωγούς όπου είναι υλικά που μετατρέπονται σε αγωγούς όταν τους δοθεί κατάλληλη ενέργεια.

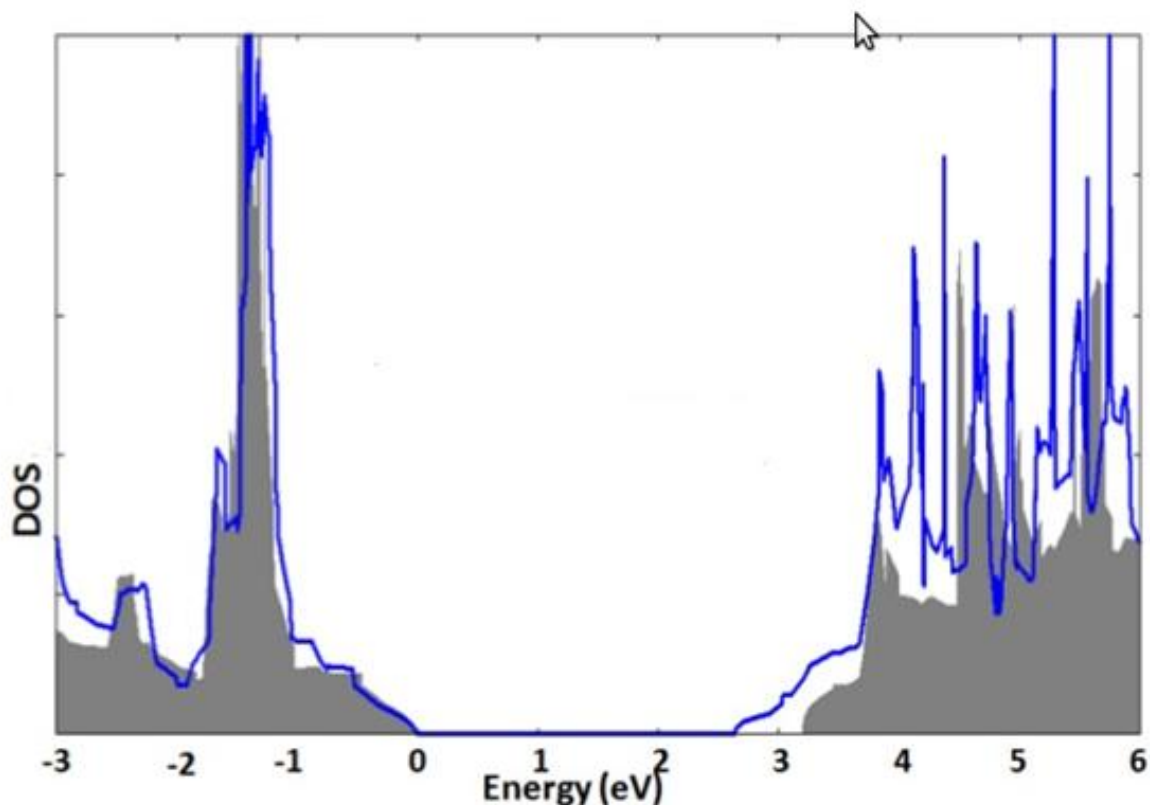
Σε αυτό το σημείο, είναι γνωστές πλέον οι δομές siloxene και germoxene. Το επόμενο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι ποιες είναι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των δύο αυτών δομών. Ένας έγκυρος τρόπος για την απάντηση αυτής της ερώτησης είναι να κάνουμε ένα διάγραμμα που να δείχνει την πυκνότητα των καταστάσεων του υλικού (Density Of States, DOS).

Στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης η πυκνότητα καταστάσεων ενός συστήματος (DOS) περιγράφει τον αριθμό των καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Μια μεγάλη πυκνότητα για μια συγκεκριμένη ενέργεια σημαίνει ότι υπάρχουν πολλές διαθέσιμες καταστάσεις προς κατάληψη από τα ηλεκτρόνια. Σε αντίθεση, μια μηδενική πυκνότητα υποδηλώνει πως δεν υπάρχει καμία κατάσταση για να καταληφθεί από τα ηλεκτρόνια.

Στο ακόλουθο σχήμα 4.1 φαίνεται η πυκνότητα των καταστάσεων για το siloxene (γκρι περιοχή), germoxene (μπλέ γραμμή) washboard όταν τα μισά Si,Ge αντίστοιχα, έχουν καταληφθεί από OH.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε πως και τα δύο υλικά (germoxene, siloxene) είναι ημιαγωγοί και το μεν siloxene έχει band-gap 3.2 eV ενώ το germoxene έχει band-gap

2.64 eV. Αυτό σημαίνει πως το siloxene για ενέργειες 0 - 3.2eV λειτουργεί σαν μονωτής. Τέλος, παρατηρούμε πως μετά τα 3.2 eV για το siloxene ξεκινάει η ζώνη αγωγιμότητας (conduction band).



Σχήμα 4.1: Δομή washboard

4.2 Graphenol

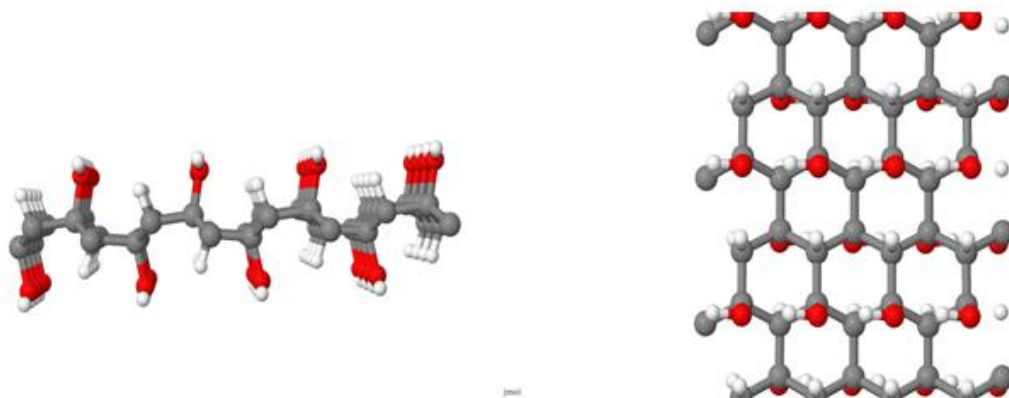
Ένα ακόμα υλικό που μελετήθηκε η δομή του είναι το γραφένιο. Το γραφένιο είναι πολλά υποσχόμενο μιας και παρουσιάζει αξιοσημείωτες ιδιότητες αγωγιμότητας (υπεραγωγιμότητας) και μεγάλα επίπεδα μηχανικής αντοχής. Η παραγωγή του γραφενίου ήταν για πολλά χρόνια μια πρόκληση στην φυσική κοινότητα αλλά τελικά, σχετικά πρόσφατα, μια ομάδα ερευνητών από το πανεπιστήμιο του Manchester έφτιαξε το πρώτο φύλλο γραφενίου. Το δημιουργήμα τους θεωρήθηκε τόσο σημαντικό που τελικά επιβραβεύτηκε η προσπάθεια τους με βραβείο Nobel.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής μελετήθηκε η δομή του όταν κάνει δεσμούς με υδροξύλια, δηλαδή όταν δημιουργηθούν οι λεγόμενες graphenol δομές που είναι οι ανάλογες

δομές γραφενίου όπως το siloxene και το germonene, δομές που έχουν ήδη αναλυθεί σε αυτό το κεφάλαιο.

Για μια ακόμη φορά το γραφενόλιο έχει και αυτό τρεις βασικές γεωμετρίες, αυτή του boat, του chair και του washboard. Η ιδιαιτερότητα όμως που παρουσιάζει το γραφένιο σε σχέση με το πυρίτιο και το γερμάνιο είναι πως στην περίπτωση του, η πιο σταθερή δομή είναι η chair και όχι η washboard.

Το γραφένιο έχει πιο μικρή κυψελίδα από τα προηγούμενα υλικά και γι' αυτό το λόγο, οι δομές που είναι πιο σταθερές έχουν αρκετά διαφορετική γεωμετρία από τις δομές του siloxene και του germonene. Η εξήγηση γι' αυτό είναι πως οι γεωμετρίες που παρουσιάζουν την ελάχιστη ενέργεια για την περίπτωση των germonene, siloxene λόγω της μικρής απόστασης d , όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην περίπτωση του graphenol αυτή η απόσταση γίνεται τόσο μικρή που το H κάνει δεσμό με δύο O και όχι μόνο με ένα. Ακολουθούν οι πιο σταθερές δομές του graphenol για κάθε γεωμετρία boat, chair και washboard.



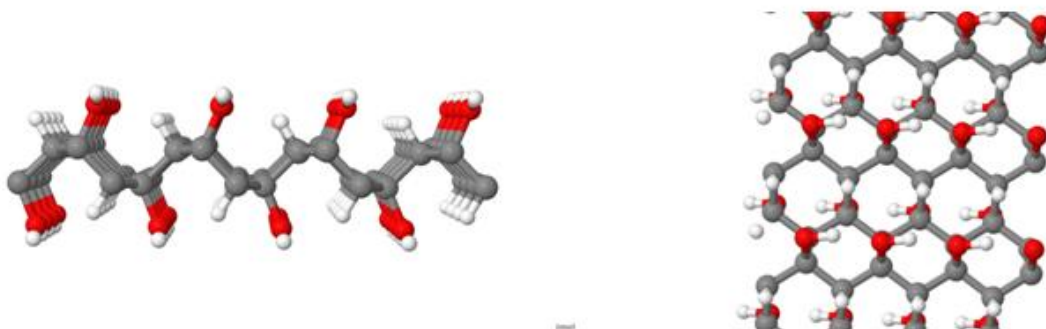
Σχήμα 4.2: Δομή boat

Αξίζει σε αυτό το σημείο να δούμε εποπτικά τις διαφορές της δομής siloxene washboard με την δομή graphenol washboard στα σχήματα 4.5 – 4.6.

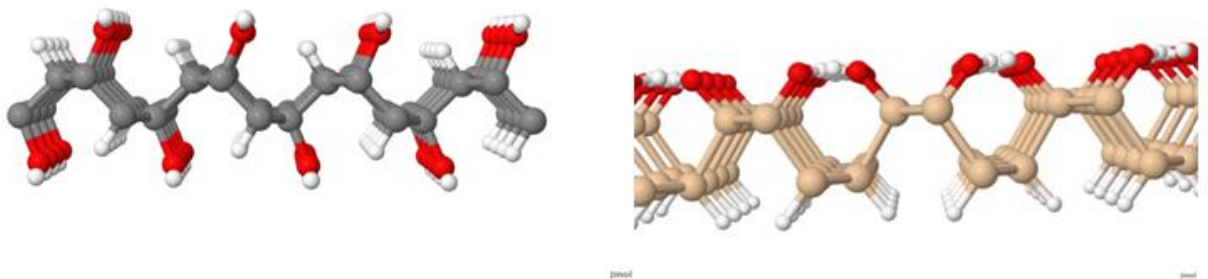
Κλείνοντας την ενότητα του graphenol, πρέπει να ειπωθεί πως το graphenol είναι ένα υλικό που δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί πειραματικά. Τέλος, η δομή chair είναι κατά 1.1 eV ανά C άτομο πιο σταθερή από τη δομή washboard.



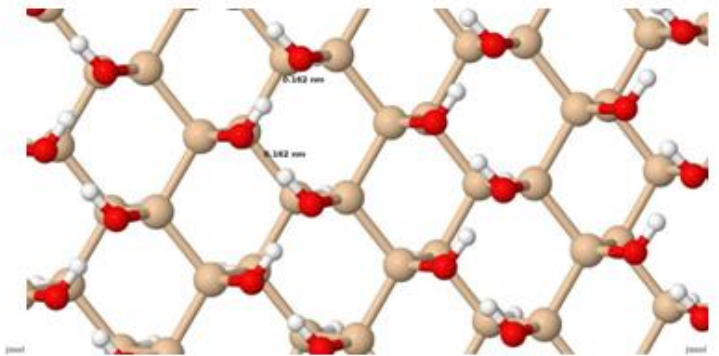
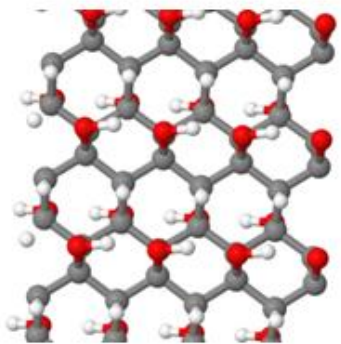
Σχήμα 4.3: Δομή chair



Σχήμα 4.4: Δομή washboard



Σχήμα 4.5: Δομές washboard



Σχήμα 4.6: Δομές washboard

Κεφάλαιο 5

Ατέλειες Siloxene

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δημιουργία του siloxene γίνεται με την αφαίρεση του ασβεστίου από το CaSi_2 μέσα σε ένα διάλυμα HCl , όπου το silicene που μένει δημιουργεί δεσμούς με ελευθερά H και OH . Όμως η περίπτωση αυτή η επικάλυψη να είναι πλήρης, ενδεχομένως να μην συμβαίνει στην πράξη. Έτσι, δημιουργείται το ερώτημα ποια υδρογόνα ή υδροξύλια ή και ζευγάρια είναι προτιμότερο να αποχωρήσουν από ένα siloxene washboard?

Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα, έγιναν υπολογισμοί σε ένα μεγάλο τετραγωνικό φύλλο siloxene washboard διαστάσεων 15.6 \AA και δημιουργήθηκαν διαφορετικές κενές θέσεις κάθε φορά από H ή OH ή και από μεταξύ τους ζευγάρια. Η λογική των υπολογισμών είναι η εξής, από τις πιθανές διατάξεις με H οπές, αυτή που έχει την χαμηλότερη ενέργεια και είναι η πιο σταθερή δείχνει πως είναι ένα φύλλο siloxene με μονή οπή υδρογόνου.

Υπάρχουν πάρα πολλοί συνδυασμοί, αλλά ο σκοπός αυτής της έρευνας είναι να καταφέρει να απομονώσει κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις και από τα αποτελέσματα αυτών να οδηγηθεί σε ένα συμπέρασμα.

Το βέλος στο σχήμα 5.1 δείχνει ποιο υδρογόνο θα λείπει σε ένα φύλλο siloxene washboard.

Στο σχήμα 5.2 φαίνεται πως θα είναι η δομή με απουσία ενός OH .

Βέβαια μπορεί από όλο το υλικό να μην λείπει μόνο ένα H ή μόνο ένα OH . Είναι επομένως εύλογο να μελετηθεί αν υπάρχει κάποιο ενεργειακό κέρδος αν οι οπές π.χ. δυο H πρέπει να είναι κοντά η μία στην άλλη η μακριά. Το λεγόμενο binding energy όπως υπολογίστηκε για τα ζεύγη H-H , H-OH , OH-OH είναι 0.52eV , 1.18 eV και 0.64 eV αντίστοιχα. Ως binding energy ορίζουμε την ενέργεια που χρειάζεται για να σπάσει ένας δεσμός.

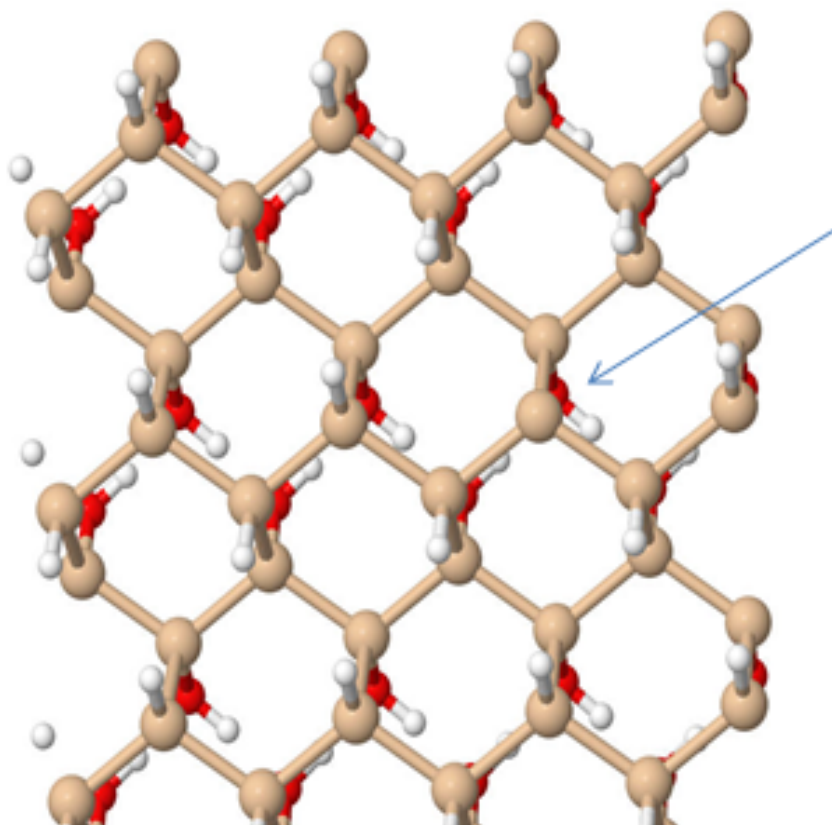
Παρατηρούμε πως η απουσία των H αλλάζει τον δεσμό που έχει το πυρίτιο με το οξυγόνο, και πλέον στο σχήμα 5.3 ένα οξυγόνο έχει δεσμό με δύο πυρίτια.

Παρατηρούμε στο σχήμα 5.4 πως τώρα που λείπει το OH από τη θέση B, το H του OH στη θέση A, στρίβει και κοιτάει το νέο γειτονικό του O. Αυτή η αλλαγή επιβεβαιώνει την υπόθεση που είχε γίνει στο 3ο κεφάλαιο πως τα H των OH τείνουν να κοιτάνε τα γειτονικά τους O.

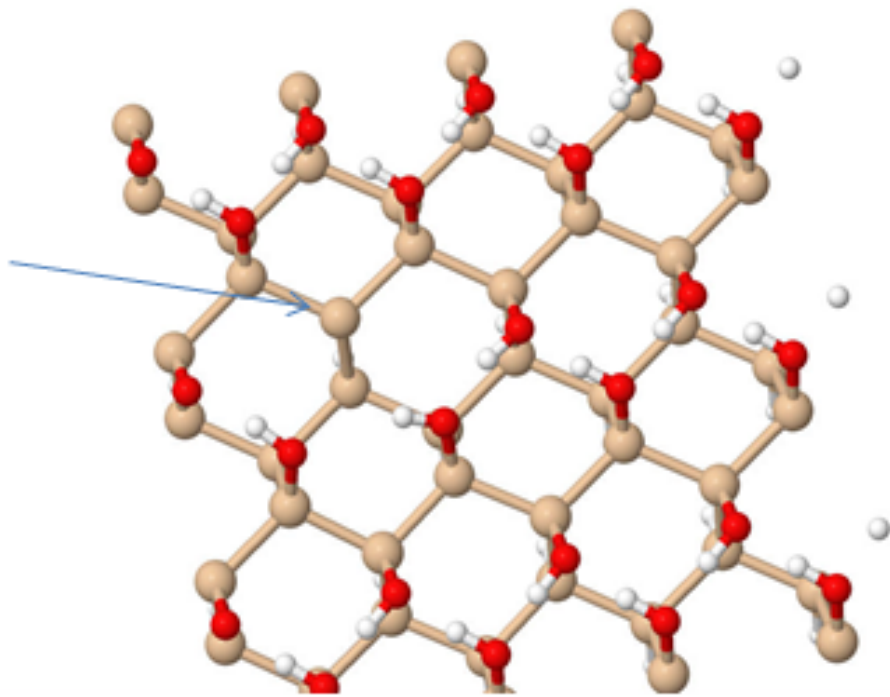
Οι σπές όμως των H,OH πέρα από την αλλαγή στη γεωμετρία της δομής επηρεάζουν και τη μαγνήτιση της δομής. Συγκεκριμένα, οι μονές σπές H, OH είναι spin-polarized. Η αποχώρηση των υδρογόνων γίνεται με μια ενδόθερμη αντίδραση 5.6 eV.

Στο σχήμα 5.6 φαίνεται με κίτρινο η πυκνότητα πιθανότητας του spin. Αριστερά φαίνεται η απουσία ενός OH (στη θέση του βέλους) και δεξιά η απουσία ενός H (στη θέση του βέλους). Στην περίπτωση όμως των διπλών σπών (H-H, OH-H , OH-OH) δεν αλλάζει η μαγνήτιση της δομής.

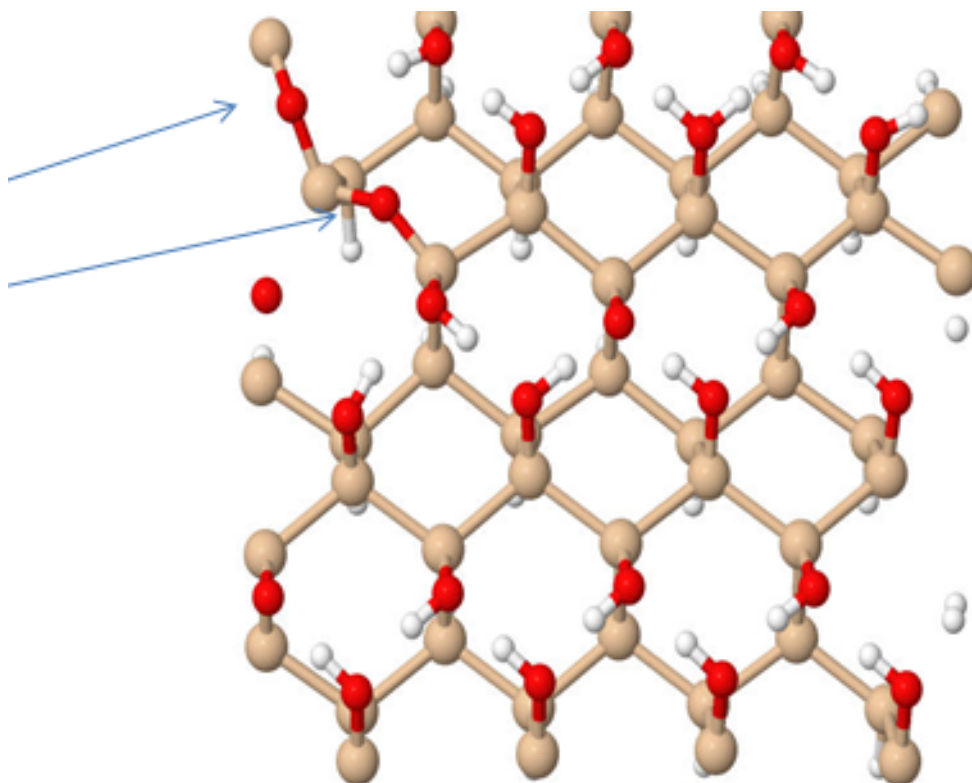
Τέλος, αξίζει να ειπωθεί πως όταν αποχωρεί ένα ζεύγος H-OH , δημιουργεί ένα μόριο νερού. Αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη και έχει ενεργειακό κόστος 2.35 eV.



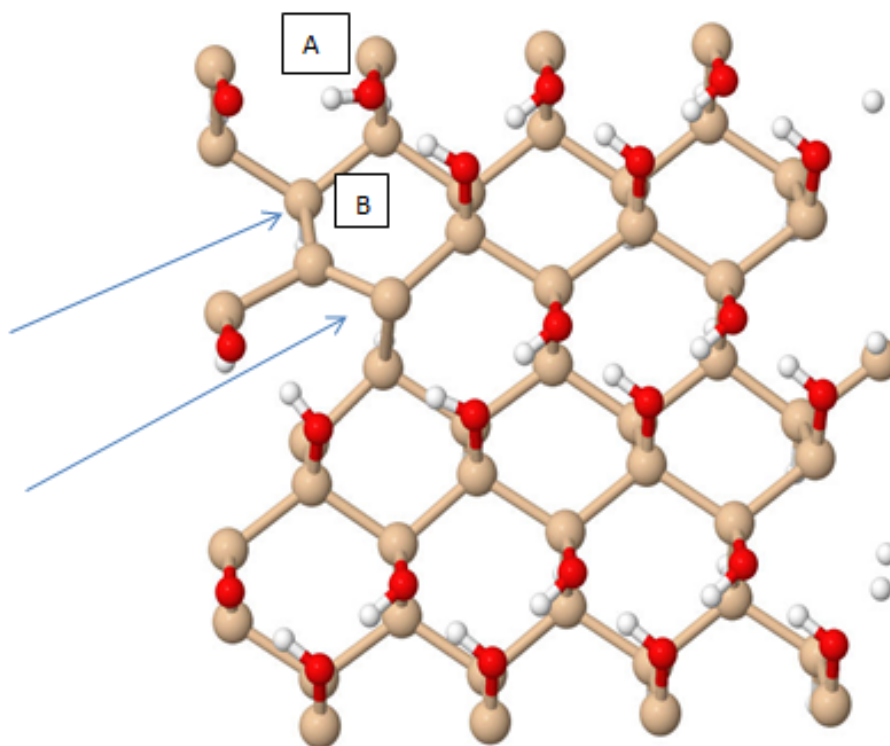
Σχήμα 5.1: Ατέλεια όταν λείπει ένα άτομο H



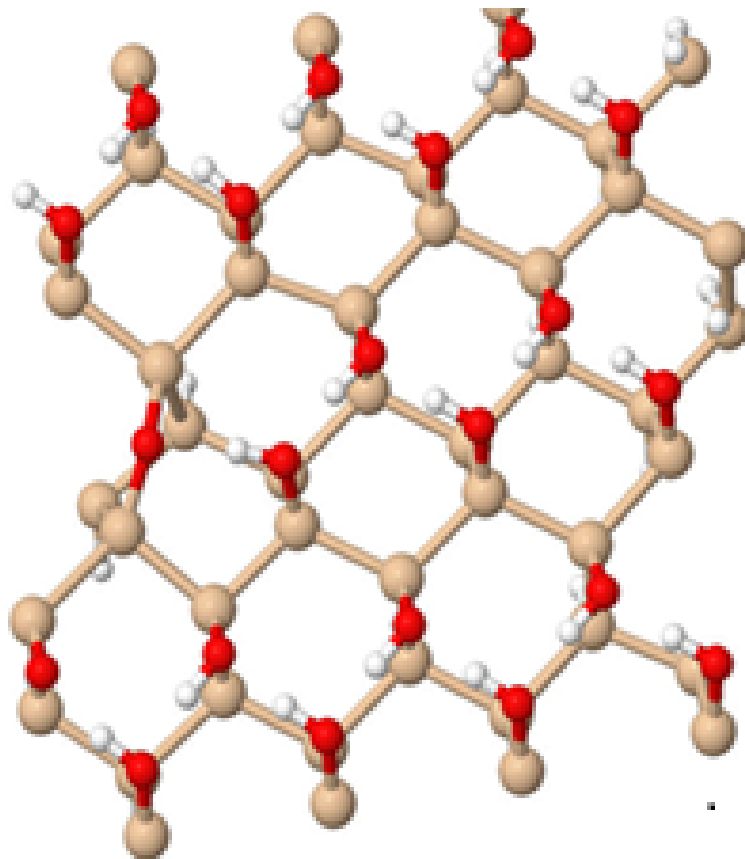
Σχήμα 5.2: Ατέλεια όταν λείπει ένα άτομο OH



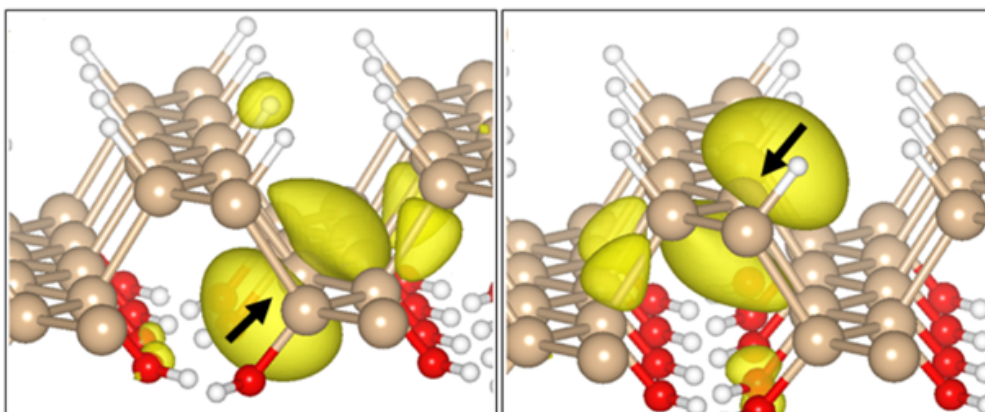
Σχήμα 5.3: Ατέλεια όταν λείπουν δύο άτομα Η



Σχήμα 5.4: Ατέλεια όταν λείπουν δύο άτομα OH



Σχήμα 5.5: Ατέλεια όταν λείπουν δύο άτομα H-OH



Σχήμα 5.6: Πυκνότητα πιθανότητας spin

Κεφάλαιο 6

Silicane on graphene

Η ανάπτυξη του γραφενίου γίνεται συχνά πάνω σε άλλα υλικά. Σε αυτή την διπλωματική μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του γραφενίου με το silicane. Ένα ακόμα θέμα που μελετήθηκε στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής είναι αν υπάρχει κάποια ενεργειακό όφελος όταν τοποθετήσουμε ένα φύλλο silicane πάνω σε ένα φύλλο γραφενίου.

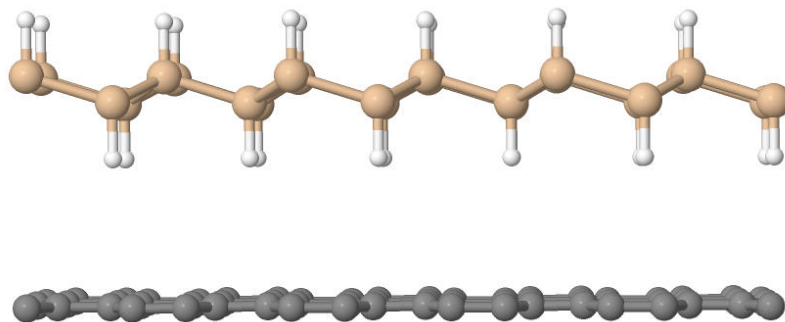
Είναι εύλογο αν σκεφτούμε το έντονο ενδιαφέρον που υπάρχει τόσο για το silicane όσο και για το graphene να τα μελετήσουμε και τα δύο υλικά μαζί. Επίσης, η γεωμετρία αυτών των δύο υλικών μοιάζει πολύ μιας και τα δύο έχουν εξαγωνικό πλέγμα.

Το πρώτο πρόβλημα που έπρεπε να λυθεί για να μελετηθεί η αλληλεπίδραση αυτών των υλικών είναι πως θα καταφέρουμε να φτιάξουμε μια θεμελιώδη κυψελίδα που να περιέχει την θεμελιώδη κυψελίδα τόσο του γραφενίου όσο και του silicane χωρίς να συμπίεζεται ή να εφελκύεται κάποιο από τα δύο υλικά. Δηλαδή ο σκοπός ήταν να φτιαχτεί μια θεμελιώδη κυψελίδα που να περιέχει και τις δύο θεμελιώδεις κυψελίδες των δύο υλικών. Αυτό το πρόβλημα ξεπεράστηκε με τον κατάλληλο προσδιορισμό των x και y συνιστωσών της κυψελίδας.

Αργότερα μελετήθηκε σε ποια απόσταση πρέπει να είναι τοποθετημένα τα δύο υλικά ώστε η ενέργεια της δομής να είναι η ελάχιστη δυνατή, δηλαδή η δομή να είναι πιο σταθερή. Αυτό φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα όπου βλέπουμε το γράφημα της ενέργειας συναρτήσει της απόστασης. Όπως έχει αναφερθεί στο 1ο κεφάλαιο πρέπει να βρούμε τα κατάλληλα KPOINTS για τα οποία η ενέργεια αρχίζει να συγκλίνει σε μια ενέργεια. Για την δομή που μελετήθηκε ο κατάλληλος αριθμός των KPOINTS είναι $3 \times 3 \times 1$. Έτσι, στην εικόνα φαίνονται τα γραφήματα της ενέργεια συναρτήσει της απόστασης τόσο για $1 \times 1 \times 1$ όσο και για $3 \times 3 \times 1$ KPOINTS όπου ο αναγνώστης μπορεί να διαπιστώσει πως τα γραφήματα διαφέρουν μεταξύ τους. Το γράφημα που έχει φυσική σημασία είναι αυτό με $3 \times 3 \times 1$ KPOINTS μιας και από αυτήν την τιμή και μετά ($4 \times 4 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $5 \times 4 \times 1$ κτλ.) έχουμε διαπιστώσει πως η ενέργεια δεν διαφέρει παραπάνω από 0.001 eV. Επίσης παραθέτονται δύο γραφήματα μιας και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις του δυναμικού

της δομής που είναι απαραίτητο για να εκτελεστούν οι DFT υπολογισμοί όπως έχει αναφερθεί στο 1ο κεφάλαιο.

Τέλος, μελετήθηκε μια διαφορετική διάταξη τοποθέτησης φύλλων γραφενίων και silicane η λεγόμενη περιοδική. Αρχικά, μελετήσαμε δύο απομονωμένα φύλλα γραφενίου και silicane όπως φαίνεται και στα σχήματα 6.1, 6.2. Η περιοδική δομή λοιπόν δεν είναι τίποτα διαφορετικό από την δημιουργία μιας δομής με φύλλο γραφενίου πάνω από φύλλο silicane που είναι πάνω από φύλλο γραφενίου κ.ο.κ. . Φαίνονται στα σχήματα τα γραφήματα των ενεργειών συναρτήσεως της απόστασης για τις περιοδικές δομές για δύο διαφορετικές προσεγγίσεις δυναμικών όπως αναφέρθηκε και πριν. Συμπεραίνουμε πως τόσο η απομονωμένη δομή γραφενίου-silicane όσο και η περιοδική, έχει αποστάσεις γύρω στα 4 Angstrom ανάμεσα στα φύλλα των δισδιάστατων υλικών.

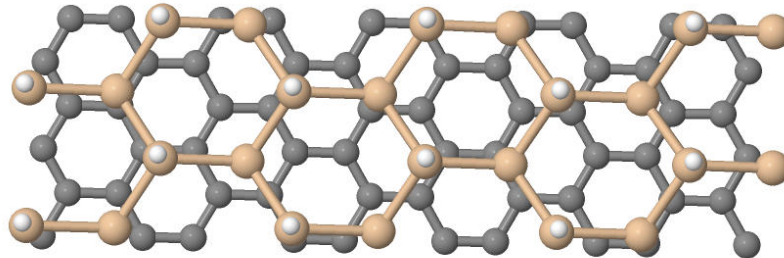


Jmol

Σχήμα 6.1: Silicane on top of graphene

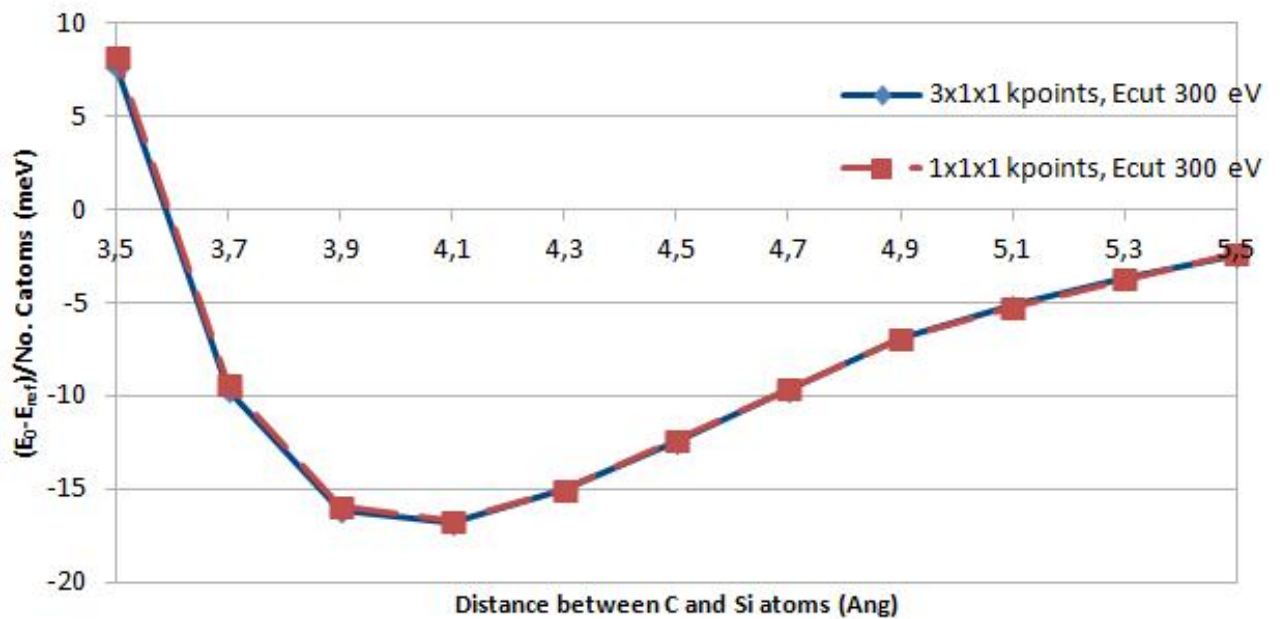
Φαίνεται από το σχήμα 6.1 πως η απόσταση ανάμεσα στα φύλλα των υλικών είναι σίγουρα ένας παράγοντας που θα επηρεάζει τη σταθερότητα της δομής. Από τους υπολογισμούς που έγιναν διαπιστώθηκε πως η ζητούμενη απόσταση είναι 4Å.

Στο ακόλουθο γράφημα, φαίνεται η ενέργεια συναρτήσεως της απόστασης ανάμεσα στα φύλλα [32].



Jmol

Σχήμα 6.2: Silicane on top of graphene

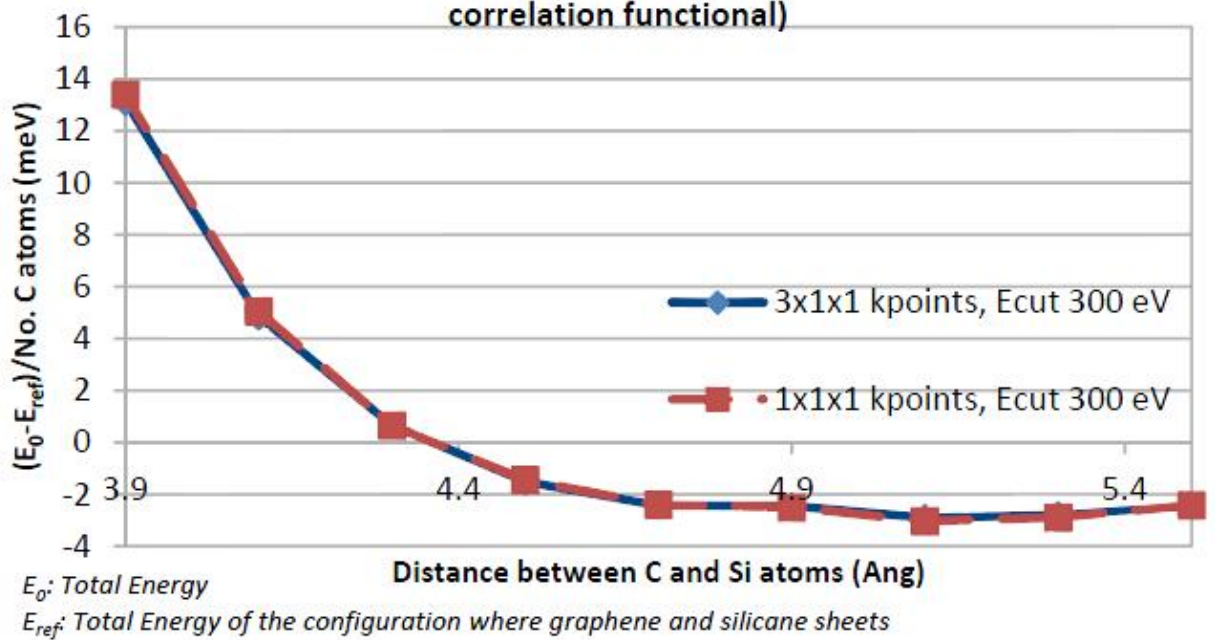


E_0 : Total Energy

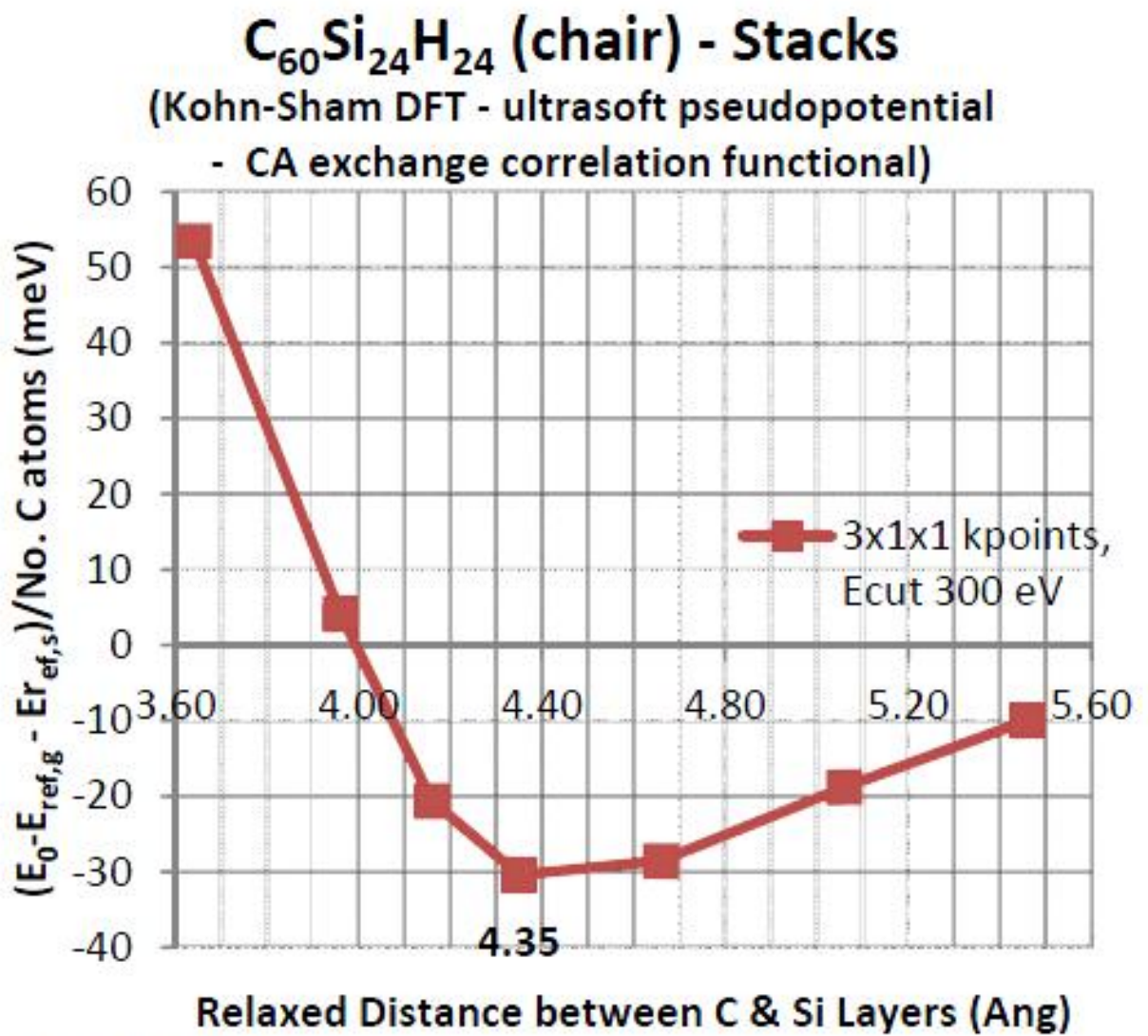
E_{ref} : Total Energy of the configuration where graphene and silicane sheets have more than 10 Ang distance

Σχήμα 6.3: Ενέργεια ανα άτομο άνθρακα συναρτήσει της απόστασης

Graphene-(chair) Silicane isolated Sheets (Khon Sham DFT - ultrasoft pseudopotential - PW exchange correlation functional)



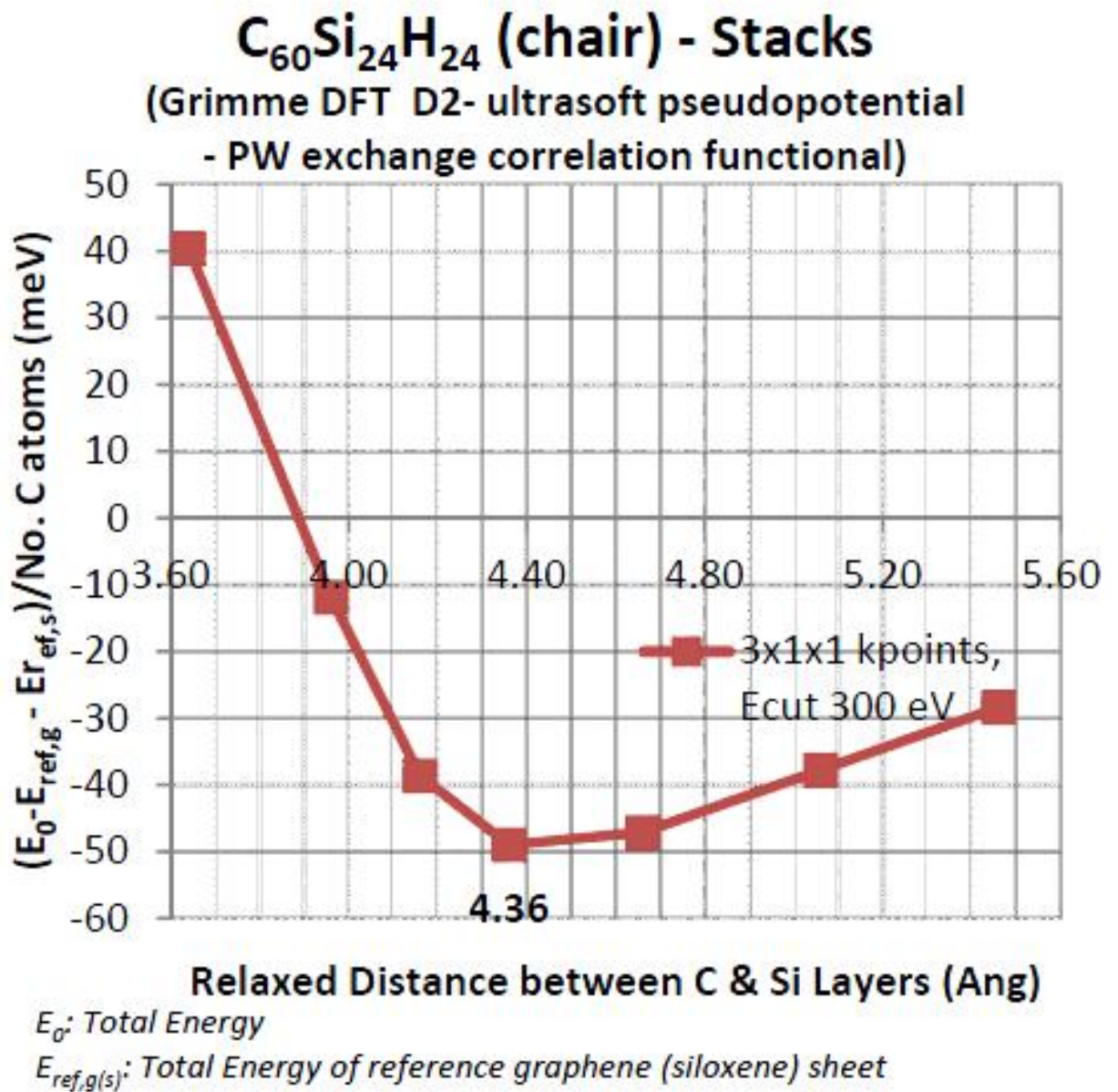
Σχήμα 6.4: Ενέργεια ανα άτομο άνθρακα συναρτήσει της απόστασης με διαφορετικό δυναμικό.



E_0 : Total Energy

$E_{ref,g(s)}$: Total Energy of reference graphene (siloxene) sheet

Σχήμα 6.5: Ενέργεια ανα άτομο άνθρακα συναρτήσει της απόστασης για περιοδική διάταξη.



Σχήμα 6.6: Ενέργεια ανα άτομο άνθρακα συναρτήσει της απόστασης για περιοδική διάταξη με διαφορετικό δυναμικό.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα. Τα συμπεράσματα που αποδείχτηκαν από τους DFT υπολογισμούς αυτής της εργασίας συνοψίζονται παρακάτω:

Πρώτον, βρέθηκε μια πιο σταθερή δομή για τα δισδιάστατα υλικά του siloxene και gerموxene όταν αυτά έχουν ημι-επικάλυψη με υδροξύλια ή και πλήρη επικάλυψη με υδροξύλια.

Δεύτερον, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών siloxene και gerموxene και αποδείχθηκε πως είναι ημι-αγωγοί με ενεργειακό χάσμα 3.20 eV και 2.64 eV αντίστοιχα.

Τρίτον, μελετήθηκαν οι ατέλειες του siloxene όταν λείπουν άτομα υδρογόνου και υδροξυλίων ή ακόμα και ζευγάρια υδρογόνων – υδροξυλίων.

Τέταρτον, αποδείχθηκε πως υπάρχει ενεργειακό όφελος της τάξεως των 3meV ανά άτομο Si για την δομή siloxene με ημι-κάλυψη υδροξυλίων, όταν χωρίζεται σε μια περιοχή silicane και σε μια περιοχή siloxene με πλήρη κάλυψη υδροξυλίων (phase separation). Το ίδιο ισχύει και για το gerموxene με ενεργειακό όφελος 12meV ανά άτομο Ge.

Πέμπτον, αποδείχτηκε πως υπάρχει ένα ενεργειακό όφελος που διαφέρει σε σχέση με την προσέγγιση του δυναμικού που έχουμε χρησιμοποιήσει όταν τοποθετηθεί ένα φύλλο silicane πάνω από ένα φύλλο graphene. Επίσης, μελετήθηκε η περιοδικότητα αυτού του φαινομένου, δηλαδή τι συμβαίνει όταν τοποθετήσουμε ένα φύλλο γραφενίου πάνω από ένα φύλλο silicane και μετά πάλι ένα φύλλο silicane κ.ο.κ. . Προσδιορίστηκαν και οι βέλτιστες αποστάσεις που πρέπει να υπάρχουν ανάμεσα στα υλικά που είναι και για τις δύο περιπτώσεις της τάξεως των 4 Å.

7.1 Μελλοντική Έρευνα.

Από τα συμπεράσματα που βγήκαν μπορούν να προκύψουν τα εξής ερευνητικά θέματα προς μελέτη:

Πρώτον, τι συμβαίνει όταν το siloxene αρχίσει να θερμαίνεται και αποχωρίσουν τα υδρογόνα από την ένωση. Είναι γνωστή η δομή που δημιουργείται αλλά η μετάβαση από την μια δομή στην άλλη είναι ένα ανοιχτό θέμα.

Δεύτερον, πως θα είναι οι νανοσωλήνες από siloxene και gerboxene με τη δομή washboard που αποδείχτηκε πως είναι πιο σταθερή από τη δομή chair. Αξίζει να σημειωθεί πως έχουν γίνει μελέτες για τους νανοσωλήνες siloxene και gerboxene αλλά όταν έχουν δομή chair.

Τρίτον, γίνεται στην άκρη των νανοσωλήνων από siloxene και gerboxene με δομή washboard να τοποθετηθούν άτομα οξυγόνου?

Βιβλιογραφία

- [1] Kaxiras E. Atomic and Electronic Structures of Solids
- [2] Kaltsas D and Tsetseris L 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 9710
- [3] Kaltsas D, Tsetseris L and Dimoulas A 2012 J.Phys. Condens. Matt. 24 442001
- [4] Garcia J C, De Lima D B, Assali L V C and Justo J F 2011 J.Phys. Chem. C 115 13242
- [5] Dahn J R, Way B M, Fuller E and Tse J S 1993 Phys. Rev. B 48 17872
- [6] Van de Walle C G and Northrup J E 1993 Phys. Rev. Lett. 70 1116
- [7] Jepson O and Andersen O K 1971 Solid State Commun. 9 1763
- [8] Wang W L and Kaxiras E 2010 New J. Phys. 12 125012
- [9] Yan J A and Choy M Y 2010 Phys. Rev. B 82 125403
- [10] Blochl P E 1994 Phys. Rev. B 45 13244
- [11] Pedrew J P and Wang Y 1992 Phys. Rev. B 45 13244
- [12] Pedrew J P and Zunger A 1981 Phys. Rev. B 23 5048
- [13] Tsetseris L and Pantelides S T 2012 J. Mater. Sci. 47 7571
- [14] Kaltsas D., Tsatsoulis T, Ziogos O G and Tsetseris L 2013 J. Chem. Phys. 139 124709
- [15] Elias D C et al 2009 Science 323 610
- [16] Stutzmann M, Brandt M S, Rosenbauer M, Weber J and Fucks H D 1993 Phys. Rev. B 47 4806
- [17] Wikipedia
- [18] Takeda, K.; Shiraishi, K. (1994). "Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite". Physical Review B 50 (20): 14916
- [19] Guzmán-Verri, G.; Lew Yan Voon, L. (2007). "Electronic structure of silicon-based nanostructures". Physical Review B 76 (7)
- [20] Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Aktürk, E.; Şahin, H.; Ciraci, S. (2009). "Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium". Physical Review Letters

- [21] Aufray, B.; Kara, A.; Vizzini, S. B.; Oughaddou, H.; LéAndri, C.; Ealet, B.; Le Lay, G. (2010). "Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene". *Applied Physics Letters* 96
- [22] Lalmi, B.; Oughaddou, H.; Enriquez, H.; Kara, A.; Vizzini, S. B.; Ealet, B. N.; Aufray, B. (2010). "Epitaxial growth of a silicene sheet". *Applied Physics Letters*
- [23] Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B. N. D.; Le Lay, G. (2012). "Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon". *Physical Review Letters*
- [24] Lin, C. L.; Arafune, R.; Kawahara, K.; Tsukahara, N.; Minamitani, E.; Kim, Y.; Takagi, N.; Kawai, M. (2012). "Structure of Silicene Grown on Ag(111)". *Applied Physics Express*
- [25] Feng, B.; Ding, Z.; Meng, S.; Yao, Y.; He, X.; Cheng, P.; Chen, L.; Wu, K. (2012). "Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111)". *Nano Letters* 12 (7)
- [26] Wohler F 1863 *Ann. Chem. Pharm.* 127 257
- [27] Stutzmann M, Brandt M S, Rosenbauer M, Weber J and Fuchs H D 1993 *Phys. Rev. B* 47 4806.
- [28] Dahn J R, Way B M, Fuller E W, Weydanz W J, Tse J S, Klug D D, Van Buuren T and Tiedje T, 1994 *J. Appl. Phys.* 75 1964.
- [29] Dettlaff-Weglikowska U, Hönle W, Molassioti-Dohms A, Finkbeiner S and Weber J 1997 *Phys. Rev. B* 56 13132.
- [30] Nakano H, Ishii M and Nakamura H 2005 *Chem. Commun.* 2945.
- [31] Ruben Mas-Balleste, Cristina Gomez-Navarro, Julio Gomez-Herrero and Felix Zamora, 2D materials: to graphene and beyond.
- [32] E. Gkogkosi, A. Atsalakis and L. Tsetseris, unpublished.