



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις»

Μεταπτυχιακή εργασία

"Υπολογισμοί από πρώτες αρχές στρωματικών οξειδίων"

Κατσκογιάννη Τατιανή

Επιβλέπων:

Αν. Καθηγητής Λεωνίδας Τσέτσερης

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον κύριο Λεωνίδα Τσέτσερη, Αναπληρωτή Καθηγητή του ΕΜΠ, για την καθοδήγηση, την απλόχερη μετάδοση γνώσεων και εποικοδομητικών παρατηρήσεων και την ουσιαστική στήριξη καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Επίσης θερμές ευχαριστίες οφείλω και στον κύριο Ιωάννη Ράπτη, Καθηγητή του ΕΜΠ, για τη συνεχή στήριξη και καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Περίληψη

Η ανακάλυψη του γραφενίου και οι εντυπωσιακές ιδιότητές του οδήγησαν σε μεγάλη ανάπτυξη στην έρευνα για ανακάλυψη και μελέτη και άλλων δισδιάστατων υλικών. Οι εξαιρετικές ιδιότητες και η σταθερότητα που παρουσιάζουν αυτές οι δισδιάστατες δομές τα καθιστούν ιδανικά για πολλές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό στην μεταπτυχιακή αυτή εργασία θα μελετηθούν δύο στρωματικά οξειδία, το οξυιωδιούχο βισμούθιο και το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η κατηγοριοποίησή τους, οι τρόποι απομόνωσης και χαρακτηρισμού τους, καθώς και κάποια βασικά δισδιάστατα υλικά (γραφένιο, βοριοιτρίδιο, χαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, οξείδια μετάλλων μετάπτωσης). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε ένα ευρύ τεχνολογικό πεδίο που περιλαμβάνει ηλεκτρονικά, μηχανικά και βιολογικά συστήματα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι υπολογιστικές μέθοδοι με τις οποίες προσεγγίζεται η περιγραφή των δομών αυτών. Με χρήση υπολογιστικών προσομοιώσεων προσδιορίζονται οι ιδιότητες των υλικών αυτών, η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη για την περαιτέρω αξιοποίηση στις εφαρμογές τους. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) η οποία ακολούθησε μια σειρά προγενέστερων προσεγγίσεων στην επίλυση του προβλήματος πολλών σωματιδίων, όπως η προσέγγιση Hartree και η προσέγγιση Hartree-Fock. Οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του λογισμικού Quantum Espresso στην υπολογιστική υποδομή του ARIS.

Στο τρίτο κεφάλαιο και αφού έχει αναπτυχθεί το θεωρητικό υπόβαθρο, πραγματοποιούνται υπολογισμοί στη δομή του γραφενίου και στη δομή του οξειδίου του κασσίτερου και παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα όπως είναι οι βασικές ηλεκτρονικές ιδιότητες και η πυκνότητα καταστάσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στα αλογονίδια οξειδίου του βισμούθιου και στη συνέχεια μελετάται διεξοδικά το οξυιωδιούχο βισμούθιο (BiOI) το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Γίνονται υπολογισμοί DFT και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στη τρισδιάστατη και τη μονοστρωματική μορφή του για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, την πυκνότητα καταστάσεων και τη συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού. Μελετάται η επίδραση που έχει η εισαγωγή ατελειών στο καθαρό υλικό και γίνεται σύγκριση για τις ενέργειες σχηματισμού σε συνάρτηση με τον αριθμό στρωμάτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) το οποίο φαίνεται να έχει μεγάλες δυνατότητες σε εφαρμογές για θερμοηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Κι εδώ γίνονται υπολογισμοί DFT και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στη τρισδιάστατη, μονοστρωματική και διστρωματική μορφή του για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, την πυκνότητα καταστάσεων και τη συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού. Επίσης, όπως και με το BiOI , μελετάται η επίδραση που έχει η εισαγωγή ατελειών στο καθαρό υλικό και προσδιορίζονται οι ενέργειες σχηματισμού σε συνάρτηση με τον αριθμό στρωμάτων.

Abstract

The discovery of graphene and its impressive properties have led to a rapid increase in research for the discovery and study of other two-dimensional materials. The exceptional properties and stability of these two-dimensional (2D) structures make them ideal for many applications. For this reason, two layered oxides, Bismuth oxyiodide and Bismuth oxyselenide, will be studied in this master thesis.

The first chapter of this thesis presents their categorization of 2D materials, their isolation and characterization, as well as some representative examples (graphene, boron nitride, transition metal chalcogenides, transition metal oxides). These materials present interesting applications in a wide technological field including electronic, mechanical and biological systems.

The second chapter describes the computational methods by which the description of these structures is approached. The use of computational simulations determines the properties of these materials, knowledge of which is necessary for further exploitation in applications. In this Thesis, Density Functional Theory (DFT) is studied, which followed a series of earlier approaches to solving the many body problem, such as the Hartree and the Hartree-Fock methods. The calculations were made using the Quantum Espresso software in the ARIS computational infrastructure.

In the third chapter, and after the theoretical background has been developed, calculations are made for graphene and tin monoxide and the results on their basic electrical properties and densities of states are presented and commented,

In the fourth chapter an introduction to bismuth oxide halides is made and then bismuth oxyiodide (BiOI) is studied thoroughly, a material which exhibits excellent photocatalytic properties. DFT calculations are performed and the results in its three-dimensional and monolayer structure are presented with its electronic properties, density of states and electron localization function. The effect of the introduction of defects on the pristine material is studied and we obtain the formation energies of ultrathin slabs as a function of the number of layers.

In the fifth chapter bismuth oxyselenide ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) is presented, which seems to have great potential in applications of thermoelectric and electronic devices. Here, too, DFT calculations are performed and the results in its three-dimensional, monolayer and double layer structure are presented with its electronic properties, density of states and electron localization function. As with BiOI, the effect of the introduction of defects on the pure material is studied and comparison is made for the formation energies in relation to the number of layers.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Δισδιάστατα υλικά	1
1.1 Ταξινόμηση	1
1.2 Απομόνωση και χαρακτηρισμός δισδιάστατων υλικών	4
1.2.1 Απομόνωση δισδιάστατων υλικών	4
1.2.2 Χαρακτηρισμός δισδιάστατων υλικών	6
1.3 Δισδιάστατα υλικά και εφαρμογές	7
1.3.1 Γραφένιο	8
1.3.2 Βοριονιτρίδιο	12
1.3.3 Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης	12
1.3.4 Οξειδία μετάλλων μετάπτωσης	13
Κεφάλαιο 2 : Υπολογισμοί από πρώτες αρχές	16
2.1 Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων	16
2.2 Η προσέγγιση Hartree	18
2.3 Η προσέγγιση Hartree-Fock	19
2.4 Density Functional Theory	22
2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg - Kohn	22
2.4.2 Οι εξισώσεις Kohn-Sham	24
2.4.3 Συναρτησιοειδή	28
2.5 Ψευδοδυναμικά	30
2.6 Επιλογή βάσης τροχιακών	34
2.7 Εξισορρόπηση ατόμων	36
2.8 Εφαρμογή Θεωρίας DFT	36
2.8.1 Quantum Espresso Software	36

2.8.2 Αρχεία Εισόδου	37
2.9 Υπολογιστικό Σύστημα.....	39
2.9.1 Το υπολογιστικό σύστημα ARIS	39
Κεφάλαιο 3: Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά	40
3.1 Το Γραφένιο	40
3.2 Το μονοξείδιο του κασσιτέρου (SnO)	44
Κεφάλαιο 4 : Το οξειωδιούχο Βισμούθιο	49
4.1 Το οξειωδιούχο βισμούθιο (BiOI).....	50
4.2 Υπολογισμοί DFT για το BiOI.....	53
Κεφάλαιο 5: Το οξυσεληνιοδιούχο Βισμούθιο.....	63
5.1 Το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο Bi ₂ O ₂ Se.....	63
5.2 Υπολογισμοί DFT για το Bi ₂ O ₂ Se	65
Κεφάλαιο 6: Ανακεφαλαίωση	75
Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφία.....	77

Κεφάλαιο 1: Δισδιάστατα υλικά

Μετά την ανακάλυψη του μηχανισμού εξαγωγής γραφενίου από ακατέργαστο γραφίτη, από τους Andre Geim, Konstantin Novoselov και τους συνεργάτες τους το 2004 (βραβείο Νόμπελ Φυσικής 2010), μεγάλο μέρος του ερευνητικού ενδιαφέροντος στην βασική έρευνα στράφηκε προς την μελέτη των δισδιάστατων υλικών των οποίων η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός είναι από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στις νανοεπιστήμες και την νανοτεχνολογία. Τα νέα αυτά δισδιάστατα υλικά έχουν γίνει το επίκεντρο της έντονης έρευνας λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Η προέλευση αυτών των ιδιοτήτων αποδίδεται στην επίδραση της διαστατικότητας και στη διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών τους, αφού τα ηλεκτρόνια σε αυτά τα υλικά είναι ελεύθερα να κινούνται στο δισδιάστατο επίπεδο, αλλά η κίνηση τους είναι περιορισμένη στην τρίτη κατεύθυνση. Οι ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες των δισδιάστατων υλικών έχουν εφαρμογή στον τομέα της κατάλυσης, της ηλεκτρονικής, της οπτοηλεκτρονικής καθώς και σε αισθητήρες, ηλεκτρόδια υψηλής απόδοσης, συσσωρευτές ενέργειας και νανοσύνθετα υλικά. Κατηγορίες τέτοιων υλικών είναι τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDs), τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης, το βοριονιτρίδιο (BN), το γραφιτικό καρβίδιο του αζώτου ($g-C_3N_4$) και άλλα.

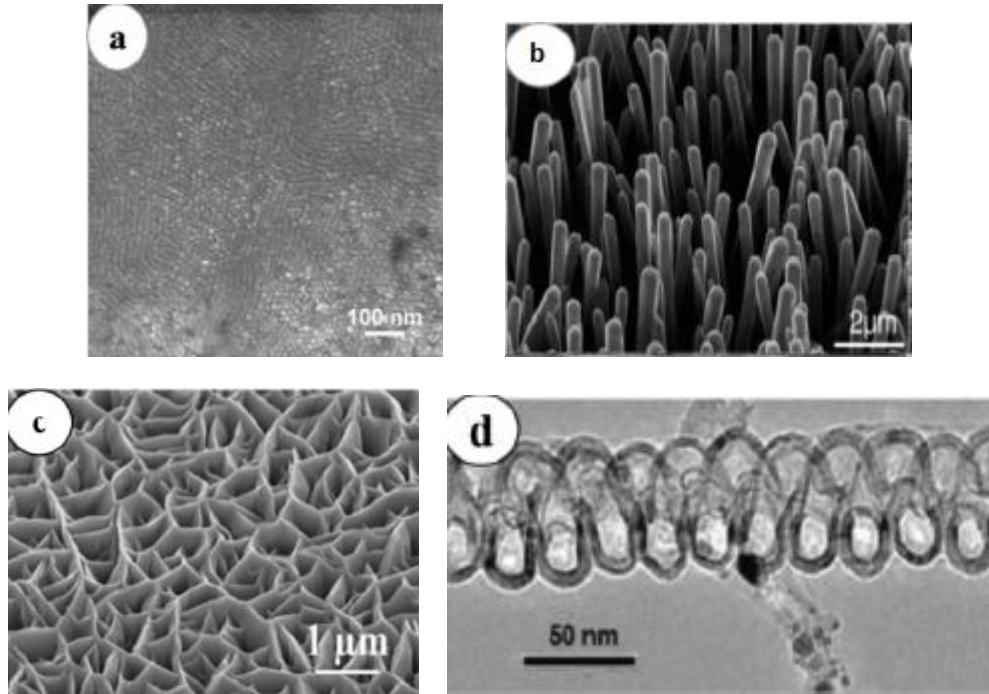
1.1 Ταξινόμηση

Τα νανοϋλικά, τα υλικά δηλαδή με τουλάχιστον μια διάσταση κάτω από 100nm, μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον αριθμό των διαστάσεων ως εξής:

- Μηδενικής διάστασης (quantum dots)
- Μιας διάστασης (νανοσύρματα, νανωσωλήνες)
- Δυο διαστάσεων (φύλλα, δίσκοι)
- Τριών διαστάσεων (νανοσφαίρες, νανοκώννοι)

Η διαστατικότητα είναι μια από τις βασικές παραμέτρους που ορίζουν την ατομική δομή του υλικού και καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό και τις ιδιότητές του αφού το ίδιο χημικό στοιχείο μπορεί να έχει διαφορετικές ιδιότητες σε διαφορετική διαστατικότητα.

Κεφάλαιο 1: Δισδιάστατα υλικά

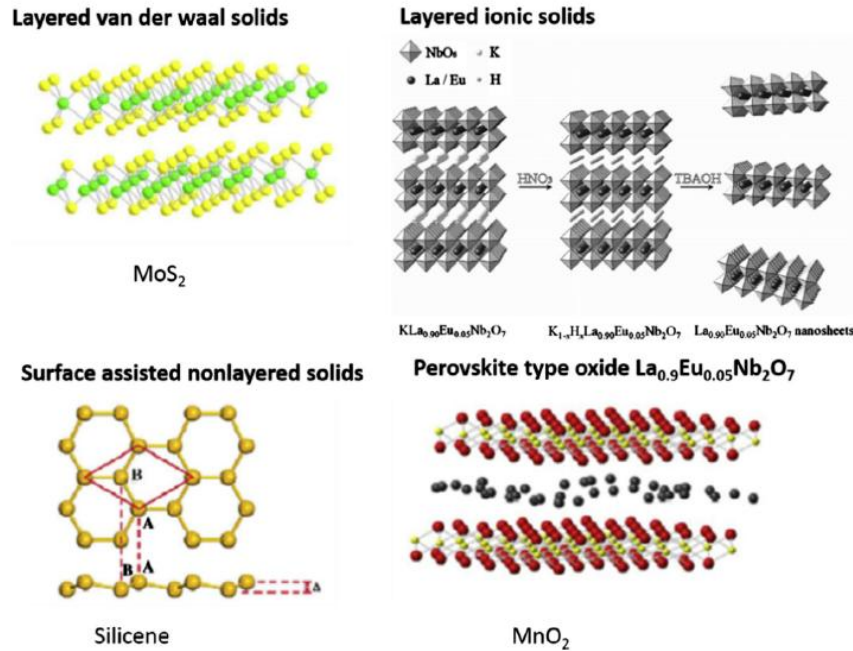


Εικόνα 1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για a) κβαντικές τελείες (0D), b) νανοσύρματα (1D), c) νανοτοιχία (2D) και d) νανοσπείρες (3D) [1]

Ειδικότερα τα δισδιάστατα υλικά που μας ενδιαφέρουν σε αυτή την εργασία μπορούν να καταταχθούν σε επιπλέον κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους.

- **Layered van der Waals solids:** Υλικά με μια ή περισσότερες στρώσεις, με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο επίπεδο του υλικού και ασθενείς δεσμούς Van den Waals ή δεσμούς υδρογόνου στο κάθετο επίπεδο. (πχ γραφένιο, διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης).
- **Layered ionic solids:** Υλικά με φορτισμένες πολυεδρικές στρώσεις μεταξύ στρώσεων υδροξειδίου ή αλογόνων τα οποία συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (π.χ. οξείδια με δομή περοβσκίτη ή υδροξείδια των μετάλλων).
- **Surface assisted nonlayered solids:** Υλικά που παρασκευάζονται με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) πάνω σε υπόστρωμα ή επιταξιακή ανάπτυξη (π.χ. silicene).

Κεφάλαιο 1: Δισδιάστατα υλικά



Εικόνα 2: Η διάταξη των ατόμων στις κατηγορίες των δισδιάστατων υλικών [1]

Από τα δισδιάστατα υλικά που είναι γνωστά μέχρι τώρα, μπορεί να προκύψει και μια κατηγοριοποίηση στις οικογένειες των: γραφενίου, χαλκογενιδίων και οξειδίων όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Η σταθερότητα των υλικών αυτών σε τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος δεν είναι πάντα δεδομένη. Τα σκιασμένα μπλε υλικά είναι σταθερά σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία δωματίου στον αέρα) για μονοστοιβάδες. Τα πράσινα σκιασμένα υλικά ίσως είναι σταθερά στον αέρα, αλλά αυτά που είναι σταθερά μόνο σε αδρανή ατμόσφαιρα είναι σκιασμένα πορτοκαλί. Η γκριζα σκίαση σημαίνει ότι η μονοστοιβάδα τους έχει απολεπιστεί, αλλά δεν έχουμε περισσότερες πληροφορίες εκτός από την παρατήρησή τους στο μικροσκόπιο ατομικής σάρωσης (AFM). [1]

Graphene family	Graphene		<i>h</i> BN “white graphene”	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ , and so on		Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₂ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on		Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on	
	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on			others	

Εικόνα 3: Οι οικογένειες των δισδιάστατων υλικών [1]

1.2 Απομόνωση και χαρακτηρισμός δισδιάστατων υλικών

1.2.1 Απομόνωση δισδιάστατων υλικών

Η απομόνωση των διασδιάστατων υλικών μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους και η επιλογή της πλέον κατάλληλης εξαρτάται τόσο από το είδος του υλικού, όσο και την εφαρμογή στην οποία θέλουμε να το χρησιμοποιήσουμε. Ακολουθεί μια περιγραφή των κυριότερων μεθόδων [2].

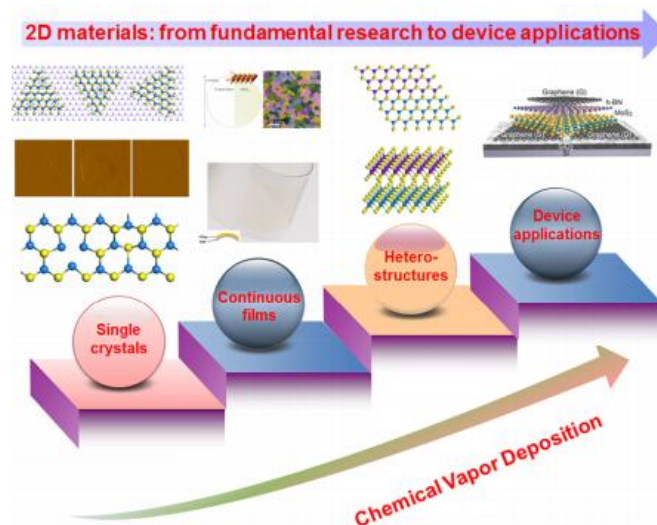
1) Μικρομηχανικός διαχωρισμός (Micromechanical cleavage): Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το γραφένιο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε στρωματοποιημένα υλικά με ασθενείς δυνάμεις van der Waals (vdW) μεταξύ των στρωμάτων. Αυτή η μέθοδος απαιτεί επανειλημμένο ξεφλούδισμα των στρωματοποιημένων υλικών και ακολουθεί η μεταφορά του αποφλοιωμένου δείγματος πάνω από ένα υπόστρωμα. Ο μικρομηχανικός διαχωρισμός εφαρμόστηκε αρχικά για την απομόνωση των h-BN, MoS₂, NbSe₂ και Ba₂Sr₂CaCu₂O_x [2]. Τα προκύπτοντα 2D φύλλα είναι σταθερά υπό συνθήκες περιβάλλοντος, παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλική ποιότητα και είναι συνεχή σε μακροσκοπική κλίμακα. Μετά από αυτό, αρκετές ομάδες ανέφεραν τη σύνθεση των νανοφύλλων BN[3,4], MoS₂, NbSe₂, WSe₂, [5] GaS, GaSe [6,7], Bi₂Se₃ [8] και Bi₂Te₃ [9] από τις στρωματοποιημένες φάσεις τους χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, με το λαμβανόμενο πάχος να κυμαίνεται από 1 έως 10 ατομικά στρώματα. Ο μικρομηχανικός διαχωρισμός έχει αποδειχτεί πως είναι ένας εύκολος και γρήγορος τρόπος απόκτησης αμιγώς κρυσταλλικού ατομικώς λεπτών νανοφύλλων. Παρ' όλα αυτά, αυτή η μέθοδος παράγει επίσης μια μεγάλη ποσότητα παχύτερων φύλλων και οι λεπτότερες ή μονοστρωματικές βρίσκονται μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό. Επομένως αυτή η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή σε πιθανές εφαρμογές [2].

2) Χημική αποφλοίωση (chemical exfoliation): Ως εναλλακτική μέθοδος, η χημική αποφλοίωση γίνεται με παρεμβολή ιόντων και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να απομονώνει αποτελεσματικά ένα μονό στρώμα. Η αποφλοίωση σε υγρή φάση θεωρείται ως μέθοδος διασποράς/αποφλοίωσης και συνίσταται στην υπερήχηση των στρωματοποιημένων κύριων υλικών σε πολικούς διαλύτες, τασιενεργά ή αντιδραστήρια και στη συνέχεια στην αποφλοίωση των παραγόμενων διασπορών σε ξεχωριστά λεπτά στρώματα με τη βοήθεια φυγοκέντρησης. Η ισχυρή συγγένεια μεταξύ των διαλυτών και των υλικών αποδυναμώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λεπτών στρωμάτων και έτσι διευκολύνει την απομόνωσή τους κατά την υπερήχηση. Ένας κατάλληλος διαλύτης θα πρέπει να έχει μια επιφανειακή ενέργεια που να ταιριάζει με την ενέργεια που απαιτείται για να ξεπεραστούν οι δυνάμεις vdW των υλικών και να μπορεί να σχηματίσει σταθερή διασπορά με τα υλικά ενάντια στην επανασυσσωμάτωση. Η ποιότητα των παραγόμενων υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους της επεξεργασίας του διαλύματος, όπως ο χρόνος υπερήχησης και ο ρυθμός φυγοκέντρησης [2].

3) Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor desposition – CVD): Κατά την μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος. Ειδικότερα, η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών ξεκινά με τη

μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία μπορεί να λάβει χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος, όσο και στον αέριο χώρο πάνω από την επιφάνεια. Συγκροτείται επομένως κρυσταλλικό πλέγμα και αρχίζει η δημιουργία στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και η απομάκρυνσή τους από τον χώρο της αντίδρασης [2].

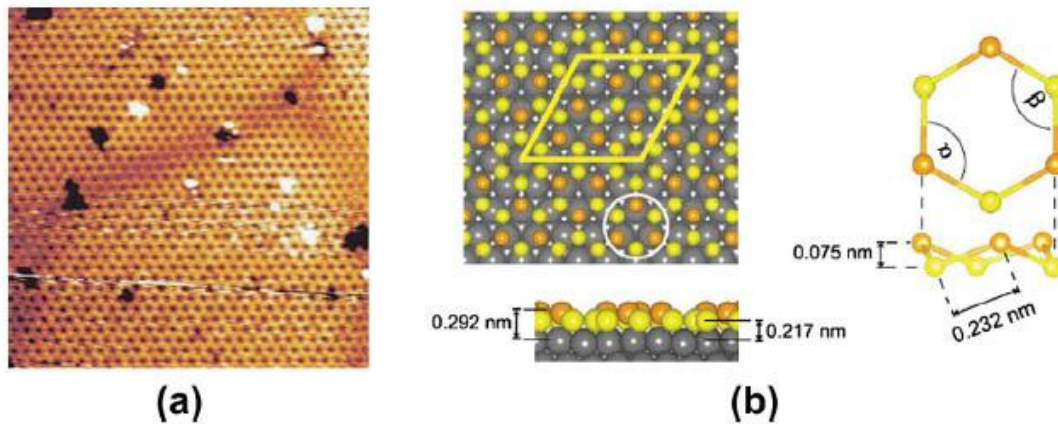
Γενικότερα η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης με ατμούς παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών και ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους των λεπτών υμενίων. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα όπως είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες, πολλές φορές δε και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα. Επιπλέον, λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών δεν είναι δυνατή η εναπόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τέλος, η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων αυξάνει την πιθανότητα να επηρεαστεί το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και προστατευμένο από την ύπαρξη ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως καταστρεπτικοί παράγοντες στη χημική σύσταση του επιστρώματος.



Εικόνα 4: Σύνοψη των διαδιάστατων υλικών με την μέθοδο CVD, από απλούς κρυστάλλους σε συνεχή φιλμ και σε ετεροδομές βασισμένες σε δισδιάστατα υλικά, καθώς και στις εφαρμογές τους. [10]

4) Επιταξιακή ανάπτυξη (Surface assisted epitaxial growth): Παρόμοια μέθοδος με τη χημική εναπόθεση ατμών με τη διαφορά ότι εδώ η επιφάνεια του υποστρώματος χρησιμοποιείται σαν πυρήνας του πλέγματος του προς κατασκευή υλικού. Η επιταξιακή ανάπτυξη έχει επιτυχώς εφαρμοστεί για την κατασκευή φύλλων Si (silicene) με πάχος ενός ατόμου και το μη ενεργό μέταλλο Ag με την τετραπλή συμμετρία της επιφάνειας

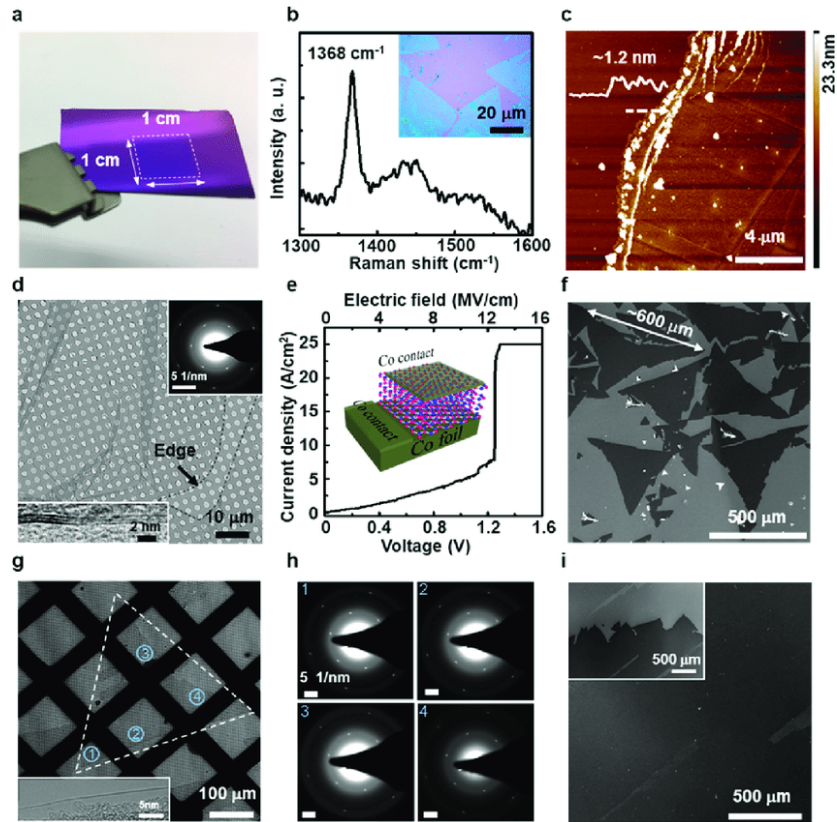
παρέχει ένα κατάλληλο υπόστρωμα για να διευκολύνει την ανάπτυξη του εξαγωνικού πυριτίου.[2]



Εικόνα 5: (a) Εικόνα STM από ανάπτυξη 2D Si σε υπόστρωμα Ag(111), (b) αποτελέσματα από DFT για ανάπτυξη silicene σε υπόστρωμα Ag(111) [11]

1.2.2 Χαρακτηρισμός δισδιάστατων υλικών

Το πάχος της στιβάδας των δισδιάστατων υλικών καθορίζεται κυρίως με απεικόνιση οπτικής μικροσκοπίας, με AFM και με Φασματοσκοπία Raman. Μια εύκολη παρατήρηση των λαμβανόμενων δισδιάστατων φύλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί με οπτική μικροσκοπία και περαιτέρω συνδυασμός με την τεχνική AFM προσφέρει μια γρήγορη εκτίμηση της κατανομής πάχους. Επιπρόσθετα, αφού το φάσμα των δονήσεων έχει σημαντική εξάρτηση από το πάχος, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του πάχους και για την εξέταση των ιδιοτήτων του υλικού συναρτήσει του πάχους. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) μπορεί να δώσει πληροφορίες για τα είδη ατόμων που το αποτελούν, το πάχος και τις συσχετίσεις των στρώσεων και την κρυσταλλικότητα του υλικού, ενώ με το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) μπορούν να προσδιοριστούν οι ηλεκτρονικές και τοπολογικές ιδιότητες υλικών πάχους ενός ατόμου. Τέλος, πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του δισδιάστατου νανοϋλικού, αλλά και την διάταξη και το πάχος των στρώσεων που το αποτελούν, μπορούν να ληφθούν και από περίθλαση ακτινών X (X-ray diffraction).



Εικόνα 6: Χαρακτηρισμός δισδιάστατου h-BN. (a) Φωτογραφία του δείγματος h-BN μεταφερόμενου στο υπόστρωμα SiO₂/Si. (b) Φασματοσκοπία Raman στα μεταφερόμενα στρώματα hBN στο SiO₂/Si. (c) AFM στην άκρη του δείγματος. (d) Εικόνα TEM για το δείγμα h-BN μεταφερμένο σε πλέγμα χαλκού επικαλυμμένου με φιλμ άνθρακα με οπές. (e) Γράφημα πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση της τάσης και του ηλεκτρικού πεδίου Co (foil)/h-BN/Co(επαφή). (f) Εικόνα SEM ενός δείγματος h-BN που αναπτύχθηκε σε ανθρακούχο 180-s υπόστρωμα Ni. (g) Εικόνα TEM μιας τέτοιας νιφάδας που μεταφέρεται σε ένα πλέγμα χαλκού επικαλυμμένο με μεμβράνη άνθρακα με οπές. (h) Πρότυπο SAED (selected area electron diffraction) σε 4 διαφορετικές θέσεις κατά μήκος της νιφάδας h-BN. (i) Εικόνα SEM ενός δείγματος h-BN που αναπτύχθηκε σε ένα ανθρακικό υπόστρωμα Ni με την εικόνα SEM της περιοχής ακμής του δείγματος στο ένθετο, επιδεικνύοντας μία συνεχή ομοιόμορφη ταινία 2D h-BN μεγάλης επιφάνειας σε ανθρακούχο Ni. [12]

1.3 Δισδιάστατα υλικά και εφαρμογές

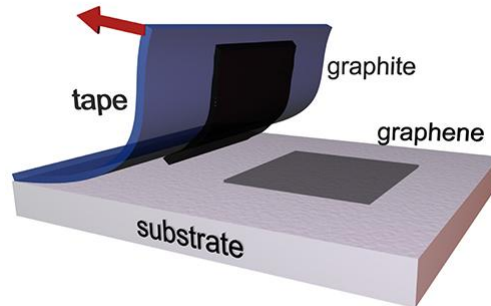
Οι εξαιρετικές ιδιότητες που παρατηρήθηκαν στο γραφένιο πυροδότησαν το επιστημονικό ενδιαφέρον και για άλλα παρεμφερή υλικά, ενός ή λίγων μόνο στρωμάτων, πέρα από τον άνθρακα. Έτσι η μεθοδολογία της μηχανικής αποφλοιώσης ακολουθήθηκε αρχικά και για μια πληθώρα άλλων υλικών όπως h-BN (Hexagonal Boron Nitride), τα διχαλκογενίδια (όπως το MoS₂ και το NbSe₂) και άλλα σύνθετα οξειδία (Ba₂-Sr₂CaCuO_x). Μετά από αυτά ακολούθησαν και πολλά άλλα, όπως τα BC₃, silicone, MXene και άλλα.

Αυτά τα νέα υλικά έχουν σημαντικές ιδιότητες και ελπιδοφόρες εφαρμογές. Για παράδειγμα τα νανοφύλλα BN είναι εξαιρετικά μονωτικά και παρουσιάζουν εξαιρετική χημική, θερμική και οξειδωτική σταθερότητα και διαθέτουν μηχανική αντοχή και θερμική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με εκείνη του γραφένιου. Ομοίως, τα νανοσωματίδια MoS₂ διερευνήθηκαν ως στερεά λιπαντικά υψηλής θερμοκρασίας, στη νανοηλεκτρονική, στα

υλικά ηλεκτροδίων για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και στους καταλύτες. Ας δούμε λοιπόν κάποια από αυτά. [2]

1.3.1 Γραφένιο

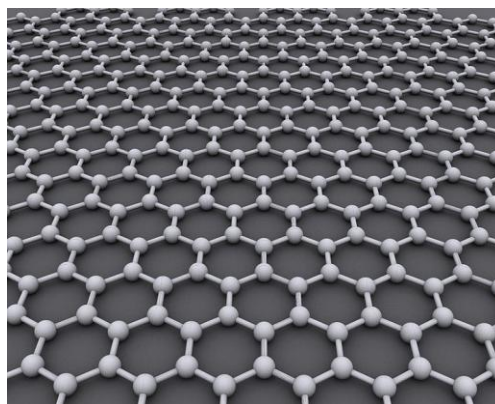
Οι Novoselov και Geim κατάφεραν να εξάγουν το γραφένιο με τη βοήθεια μια απλής κολλητικής ταινίας.



Εικόνα 7: Γραφίτης που έχει κολλήσει πάνω στην ταινία, πιέζεται σε κατάλληλο υπόστρωμα και τραβώντας την ταινία η κατώτερη στρώση του υλικού (γραφένιο) μένει πάνω στο υπόστρωμα [13].

Οι προσπάθειες για τη δημιουργία του είχαν γίνει πολύ νωρίτερα, το 1854 από τον Brodie, ο οποίος δημιούργησε οξείδιο του γραφίτη με κατεργασία γραφίτη χρησιμοποιώντας μίγμα χλωρικού καλίου (KClO_3) και ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3) [14] [15].

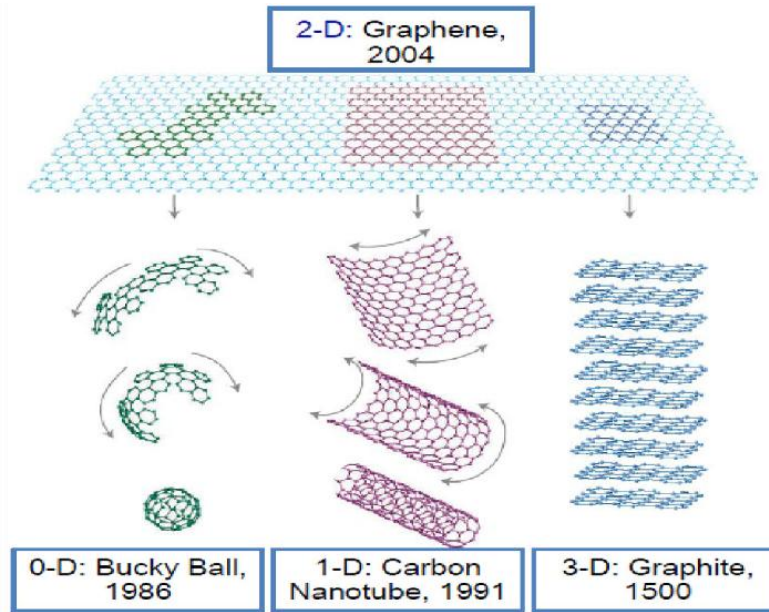
Το γραφένιο είναι ένας δισδιάστατος (2D) ατομικός κρύσταλλος, που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα (honeycomb).



Εικόνα 8: Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου

Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου αποτελεί τη μητρική δομή όλων των γραφιτικών μορφών. Συγκεκριμένα, αν "τυλιχθεί" σε σχήμα κυλίνδρου προκύπτουν οι νανοσωλήνες

άνθρακα μιας διάστασης(1D), ενώ σφαιρικό σχήμα έχουν τα μηδενικής διάστασης(0D) φουλερένια (10). (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Το γραφένιο(2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τις δομές των φουλερένιων(0D), των νανοσωλήνων άνθρακα(1D) και του γραφίτη(3D) [16].

Επιπλέον, ήταν ο πρώτος 2D ατομικός κρύσταλλος που έγινε γνωστός [14]. Το γραφένιο δηλαδή, αντιπροσωπεύει μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία έχουν πάχος ενός ατόμου άνθρακα. Ο σχηματισμός των 2D κρυστάλλων δεν είναι αυθόρμητος. Είναι όμως τελείως σταθεροί όταν στοιβάζονται και συγκρατούνται με δυνάμεις van der Waals ως μέρος μιας τρισδιάστατης (3D) δομής, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στον γραφίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δυνάμεις αυτές μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων είναι πολύ ασθενέστερες από τους ομοιοπολικούς δεσμούς του εσωτερικού του στρώματος, με αποτέλεσμα να διατηρείται η ακεραιότητα των 2D κρυστάλλων κατά τη μηχανική αποφλοιώση. Σε ό,τι αφορά τη δομή του γραφενίου, ορίζεται ως ένα μονοατομικού πάχους επίπεδο φύλλο που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, όπως προαναφέρθηκε. Ο sp^2 υβριδισμός ανάμεσα σε ένα s και δύο p τροχιακά (τα p_x, p_y), οδηγεί σε επίπεδη δομή με σχηματισμό ενός σ -δεσμού ανάμεσα στα ανθρακικά άτομα. Οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί ομοιοπολικοί και είναι υπεύθυνοι για την εξαιρετική μηχανική αντοχή του γραφενίου. Το p_z τροχιακό, του οποίου η κατεύθυνση είναι κάθετη στο επίπεδο του γραφενίου, αλληλεπιδρά με γειτονικά ανθρακικά άτομα σχηματίζοντας π δεσμούς [17]. Το πλέγμα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Τα πλεγματικά διανύσματα γράφονται ως εξής:

$$\vec{a}_1 = \frac{\alpha}{2} (3, \sqrt{3}) \text{ και } \vec{a}_2 = \frac{\alpha}{2} (3, -\sqrt{3})$$

όπου $\alpha \approx 1.42\text{\AA}$ η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος είναι:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3\alpha}(1, \sqrt{3}) \quad \text{και} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3\alpha}(1, -\sqrt{3})$$

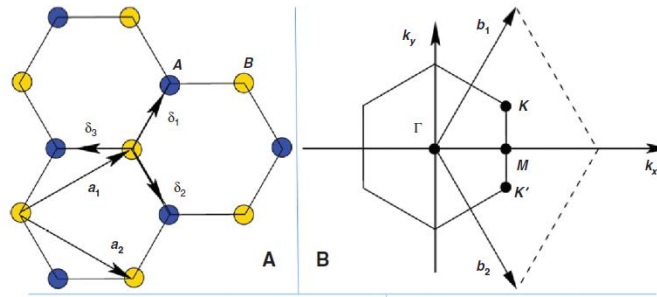
Ιδιαίτερης σημασίας για τη φυσική του γραφενίου είναι τα σημεία Dirac (K, K'), τα οποία βρίσκονται στις γωνίες της ζώνης Brillouin και είναι τα ακόλουθα:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3\alpha}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}\alpha} \right) \quad \text{και} \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3\alpha}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}\alpha} \right)$$

Οι τρεις κοντινότεροι γείτονες δίνονται από τα διανύσματα:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{\alpha}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{\alpha}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_3 = -\alpha(1, 0)$$

Όλα τα παραπάνω διανύσματα και σημεία παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 10).



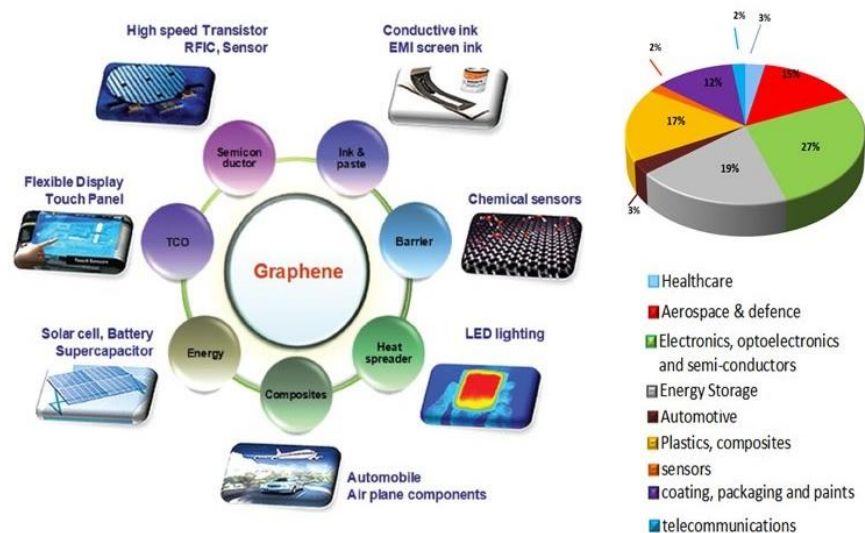
Εικόνα 10: Το εξαγωνικό πλέγμα και η Brillouin ζώνη του. *Αριστερά:* Το πλέγμα του γραφενίου. *Δεξιά:* Η αντίστοιχη ζώνη Brillouin [18]

Απο άποψη εφαρμογών η υψηλή κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητάς του το καθιστά κατάλληλο για ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Έτσι το γραφένιο βρίσκει εφαρμογή σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, ως πυκνωτής ή ως ανιχνευτής. Για παράδειγμα, αν DNA οδηγηθεί μέσα από έναν συγκεκριμένο πόρο του γραφενίου με συγκεκριμένη τάση η μεταβολή του ρεύματος δια μέσω της τρύπας λόγω της παρεμβολής του DNA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της αλληλουχίας του [19]. Η μικρή αλληλεπίδραση σπιν-στροφορμής επιτρέπει τη χρήση του γραφενίου στην ανάπτυξη ηλεκτρονικών με βάση το σπιν (spintronics). Μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτρονικών φακών, αλλά και σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές που απαιτούν τη χρήση διάφανου αγωγού, όπως για παράδειγμα στους ηλιακούς συλλέκτες [20].

Το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Το μέτρο ελαστικότητας Young χωρίς ατέλειες είναι $E=1.0$ TPa, ενώ η εγγενής αντοχή του φτάνει τα $\sigma_{int}=130$ MPa. Με ειδική διάταξη των φύλλων του μπορεί να προσφέρει είτε ευκαμψία είτε δυσκαμψία. Έτσι μπορεί να αναμειχθεί επιτυχώς με πολυμερή δημιουργώντας νανοσύνθετα υλικά γραφενίου τα οποία εκμεταλλεύονται τις μηχανικές ιδιότητες του ή να χρησιμοποιηθεί σε μορφή ενισχυτικών ινών από τυλιγμένα φύλλα τα οποία συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα με τις μηχανικές ιδιότητες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων νανοϋλικών [20].

Ένα ακόμα πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των φύλλων του γραφενίου είναι η διαπερατότητά τους. Το γραφένιο χωρίς ατέλειες και χωρίς την πρόσδοση εξωτερικής ενέργειας είναι αδιαπέραστο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συγκρατήσει διάφορες ουσίες. Με κατάλληλες, όμως, διαμορφώσεις, όπως εισαγωγή ελαττωμάτων ή διαστρωμάτωση των φύλλων του, το γραφένιο μπορεί να γίνει επιλεκτικά διαπερατό. Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο διαχωρισμού CO_2 και H_2 [20].

Τέλος, οι σημειακές ατέλειες στο φύλλο του γραφενίου διαφοροποιούν σημαντικά τις ιδιότητές του και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενισχύσουν την χημική δραστηριότητά του, να δημιουργήσουν ατέλειες άλλης μορφής ή και να ενισχύσουν τη χρήση του γραφενίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων δισδιάστατων νανοϋλικών. Από την άλλη πλευρά, οι σημειακές ατέλειες μπορεί μέσω διάχυσης να μετακινηθούν στα άκρα του φύλλου και να εξαφανιστούν με αποτέλεσμα το υλικό να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (self-healing) [21]. Η ιδιότητα αυτή θα μπορούσε να είναι πολύ χρήσιμη σε εφαρμογές της μηχανικής.

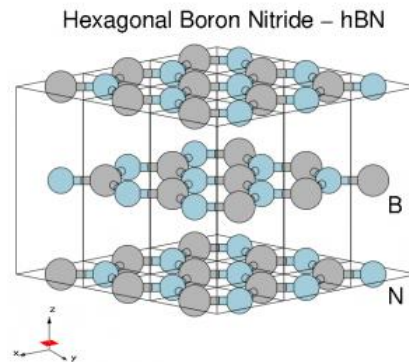


A. Ferrari et al, Nanoscale, 2015, 4597-5062

Εικόνα 11: Εφαρμογές του γραφενίου σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας. [22]

1.3.2 Βοριονιτρίδιο

Ένα υλικό, που ενώ παρουσιάζει παρόμοια δομή με το γραφένιο, έχει εξαιρετικά διαφορετικές ιδιότητες, είναι το βοριονιτρίδιο (BN). Από τις μορφές στις οποίες μπορεί να υπάρξει το βοριονιτρίδιο, αυτή του h-BN(εξαγωγικό βοριονιτρίδιο) αποτελεί το δομικό ανάλογο του γραφενίου με τους δεσμούς C-C να έχουν αντικατασταθεί από εναλλάξ ζεύγη B-N και γι αυτό λέγεται και «λευκό γραφένιο».

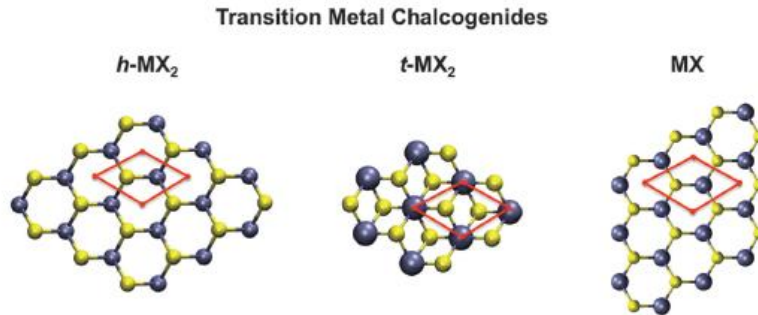


Εικόνα 15: Κρυσταλλική διάταξη του h-BN

Τα συστήματα του h-BN παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες. Είναι θερμικά και χημικά σταθερά και έχουν εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα, εντυπωσιακή μηχανική αντοχή, μεγάλη αντοχή στην οξείδωση (μέχρι και τους 800°C) και καλές οπτικές ιδιότητες. Με τις ιδιότητες αυτές και με κατάλληλη επεξεργασία το βοριονιτρίδιο μπορεί να έχει πολλές εφαρμογές όπως τα νανοφύλλα BN, (BNNS) που χρησιμοποιούνται ως UV λέιζερ συσκευές, ως εκπομπός πεδίου, ως δίοδος ημιαγωγού, ως μονωτικό φύλλο μέσα σε πολυμερή ή κεραμικά σύνθετα υλικά [2].

1.3.3 Χαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης

Λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος, το γραφένιο έχει περιορισμένη εφαρμογή στην τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής, κι έτσι ένα ευρύ φάσμα 2D ανόργανων υλικών έχει αναπτυχθεί. Μεταξύ αυτών, τα χαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης (TMDs) με το γενικό τύπο MX_2 που σχηματίζονται από ένα άτομο μετάλλου μετάπτωσης (M: Mo, W, Ta κτλ) το οποίο βρίσκεται ανάμεσα με δυο φύλλα από χαλκογενίδιο (X: Se, S, Te). Οι δεσμοί είναι κατά κύριο λόγο ομοιοπολικοί ενώ τα φύλλα μεταξύ τους συγκρατούνται από ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals.



Εικόνα 16: Χαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης

Η παρουσία d-τροχιακών που προέρχονται από τα μέταλλα μετάπτωσης στις ενεργειακές ζώνες του υλικού εισάγουν ένα πλήθος από ενδιαφέρουσες ιδιότητες μαγνητισμό και υπεραγωγιμότητα [23-27]. Το MoS_2 είναι ένα από τα πιο μελετημένα TMDC λόγω της διαθεσιμότητάς του στη φύση ως μολυβδαινίτης. Έχει μελετηθεί από την δεκαετία του 1960 στους τομείς της ξηρής λίπανσης, της κατάλυσης, των φωτοβολταϊκών. Πιο πρόσφατα το MoS_2 λίγων στρωμάτων έχει προσελκύσει πολλή προσοχή για τα υποσχόμενα ημιαγωγικά χαρακτηριστικά του με πιθανές εφαρμογές στη νανοηλεκτρονική και την οπτοηλεκτρονική.

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες που έχουν τα διχαλκογενίδια είναι μοναδικές και δεν συναντώνται σε άλλα δισδιάστατα υλικά. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος από μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς, μονωτές ακόμα και υπεραγωγούς με άμεσο ή έμμεσο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν επίσης μεγάλο εύρος κινητικότητας ηλεκτρονίων ή οπών ανάλογα με τη σύσταση τους. Συνεπώς, τα υλικά αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που αξιοποιούν την ρύθμιση μεταφοράς φορτίων, τον μαγνητισμό, την παρεμβολή ιόντων και μικρών μορίων ανάμεσα στις στρώσεις τους, καθώς και τις οπτικές και καταλυτικές τους ιδιότητες [28]. Ένα ακόμα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να ρυθμιστούν και να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής ανάλογα με τον αριθμό των στρώσεών τους. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι τα δισδιάστατα χαλκογενίδια έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα τρισδιάστατα ομόλογά τους κι έτσι σε ένα εύρος από 2 έως 10 στρώσεις μπορούμε να λάβουμε ενδιάμεσες ιδιότητες που δεν εμφανίζονται ούτε στα μονοατομικά φύλλα ούτε στα αντίστοιχα 3D στερεά [29].

Σε πρακτικό επίπεδο τα διχαλκογενίδια, και ειδικά το MoS_2 [30], μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τρανζίστορ πεδίου (FET), φωτοδιόδων, λογικών τελεστών και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

1.3.4 Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης

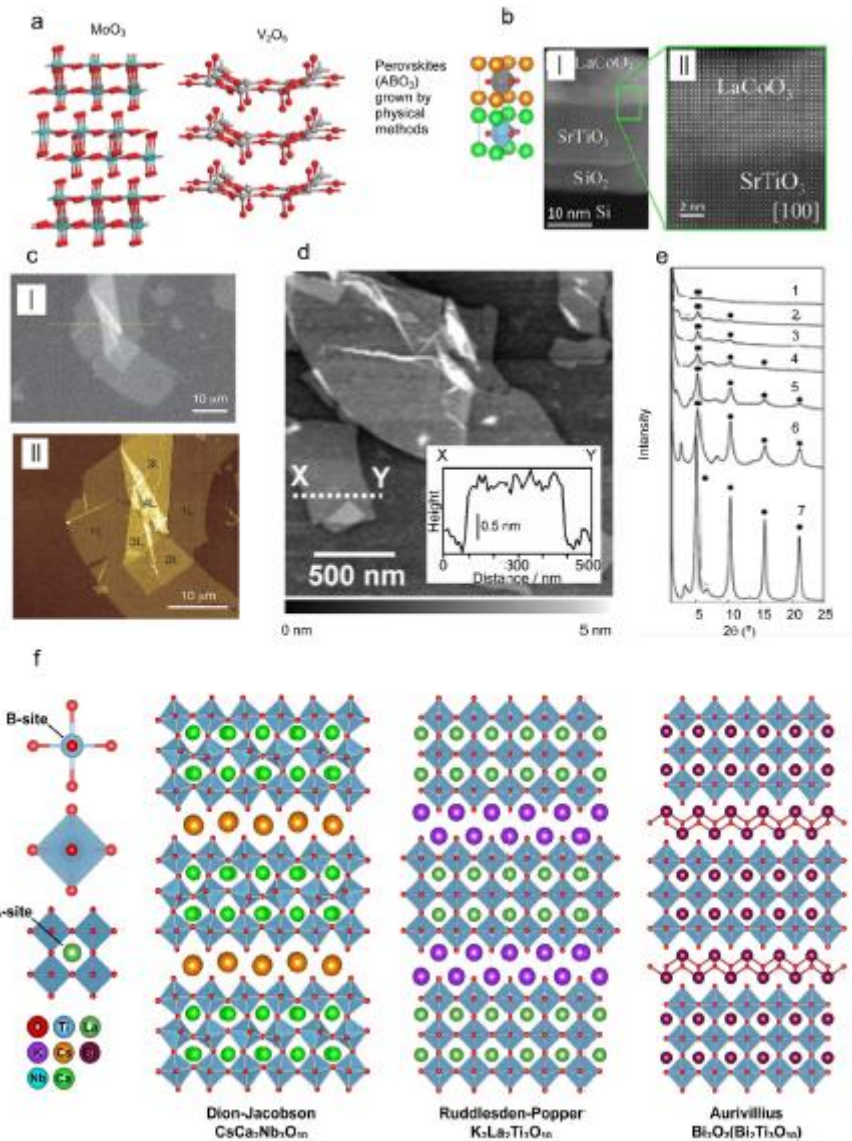
Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (transition metal oxides - TMOs) ενός ή πολλαπλών στρώσεων έχουν ένα σχετικά μεγαλύτερο ιστορικό σε σχέση με άλλα υλικά ατομικού πάχους. Τα TMOs περιλαμβάνουν άφθονα ορυκτά και έχουν χρησιμοποιηθεί για χιλιετίες ως δομικά υλικά, χρωστικές ουσίες, λιπαντικά, για τη διαχείριση της θερμότητας και πολλές άλλες εφαρμογές. Στα TMOs, τα ηλεκτρόνια s του μετάλλου μετάπτωσης έλκονται

έντονα από το οξυγόνο και συνεπώς οι δομικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες καθορίζονται ως επί το πλείστον από τα d ηλεκτρόνια. Τα TMOs είναι επίσης εξαιρετικά ρυθμίσιμα λόγω της ποικιλίας της χημικής τους σύνθεσης, της κρυσταλλικής δομής τους και της σχετικής ευκολίας στην πρόκληση ατελειών οξυγόνου στο πλέγμα τους. Τα δισδιάστατα TMOs εμφανίζουν συχνά διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα τρισδιάστατα υλικά. Αυτές οι διαφορές δημιουργούν μια ποικιλία από αξιόλογες ηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως η υπεραγωγιμότητα σε υψηλή θερμοκρασία και η πολυπερατότητα και επίσης μοναδικά οπτικά, μηχανικά και θερμικά φαινόμενα. Επιπλέον, μείωση του πάχους των TMOs μπορεί να μεταβάλλει τα καταλυτικά και χημικά χαρακτηριστικά τους [31].

Ο μοναδικός χαρακτήρας του ιόντος οξυγόνου είναι ο βασικός παράγοντας για τη γενίκευση των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων στην επιφάνεια των TMOs και στην περίπτωση των στρωματικών και 2D TMOs, αυτές οι επιφανειακές ιδιότητες κυριαρχούν στη συμπεριφορά των υλικών. Τα ιόντα O^{2-} είναι ισχυρά πολωμένα και αυτή η πολωσιμότητα επιτρέπει στα επίπεδα των TMOs να παρουσιάσουν μεγάλες, μη γραμμικές και μη-ομοιόμορφες κατανομές φορτίων εντός των πλεγμάτων τους οδηγώντας σε ηλεκτροστατική θωράκιση σε κλίμακες των 1-100 nm που παράγουν εξαιρετικές τοπικές επιφανειακές και διεπιφανειακές ιδιότητες. Το οξυγόνο είναι επίσης ιδιαίτερο επειδή οι οπές στην ζώνη $2p$ του οξυγόνου μπορούν να παράγουν μαγνητισμό. Η επίπεδη διάταξη κατιόντων οδηγεί σε μαγνητική σύγχυση, με αποτέλεσμα σύνθετα αντι-σιδηρομαγνητικά φαινόμενα και φαινόμενα Kondo. Συνολικά, αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να συνδυαστούν με τη διαστρωμάτωση διαφορετικών φύλλων 2D TMOs σε υπερκατασκευές πλέγματος ή με τη διαμόρφωση λιγότερο συνηθισμένων ετερογενών νανοσύνθετων υλικών [31].

Στα υλικά αυτά περιλαμβάνονται υλικά όπως τα MoO_3 , WO_3 , Ga_2O_3 και V_2O_5 που συναντώνται φυσικά σαν στρωματικοί κρύσταλλοι σε υδατικές ή άνυδρες φάσεις. Αυτά τα οξείδια μπορούν να απολεπιστούν χρησιμοποιώντας τεχνικές υγρής ή αέριας φάσης σε μέγεθος νανοσωματιδίων με βασικές επιφάνειες οξυγόνου που είναι σταθερές τόσο στον αέρα, όσο και στο νερό. Ανάλογα με το αν τα TMOs αποτελούνται από ένα ή δύο θεμελιώδη στρώματα, μπορεί να μειωθεί περαιτέρω ο αριθμός στρωμάτων σε πιο λεπτές επίπεδες διαμορφώσεις τους. Άλλα οξείδια όπως οι υπο-στοιχειομετρικές οξειδίων τιτανίου και ψευδαργύρου δεν έχουν φυσική στρωματοποιημένη κρυσταλλική φάση. Στις περιπτώσεις αυτές γίνεται η απολέπιση από τις πιο σταθεροποιημένες ενώσεις τους, ή εναλλακτικά εναποτίθενται μέσω τεχνικών στρώμα προς στρώμα. Οι περοβσκίτες είναι μια άλλη μεγάλη οικογένεια δισδιάστατων TMOs. Έχουν γενική φόρμουλα ABO_3 στην οποία τα ιόντα της θέσης A εντοπίζονται επί των γωνιών της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας, τα ιόντα της θέσης B του μετάλλου μετάπτωσης στο κέντρο της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας. Μπορούν να συντεθούν σε συνθετική μορφή σε μορφή 2D χρησιμοποιώντας τεχνικές εναπόθεσης στρωμάτων με πιθανά επακόλουθα βήματα σταθεροποίησης [31].

Κεφάλαιο 1: Διοδιάστατα υλικά



Εικόνα 17: Εκπρόσωποι 2D TMOs και επιλεγμένα χαρακτηριστικά τους. (a) Στρωματικά MoO_3 και V_2O_5 . (b) Εικόνα από HAADF-STEM (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) με εξαιρετικά λεπτή μεμβράνη περοβσκίτη επιταξιακά αναπτυγμένη σε υπόστρωμα πυριτίου με επιταξια μοριακής δέσμης (MBE) και μεγεθυμένη όψη της διεπαφής. (c) Ταυτοποίηση πάχους νανοφύλλων TiO_2 με οπτική μικροσκοπία: (d) Εικόνα AFM νανοφύλλων TaO_3 . Ο δεξιός πίνακας εμφανίζει ένα προφίλ ύψους κατά μήκος της διακεκομμένης γραμμής. (e) Το τετραβουτυλαμμώνιο (TBA) χρησιμοποιήθηκε για την απολέπιση του MnO_2 . Εξέλιξη του προφίλ περίθλασης ακτίνων X (XRD) ξεκινώντας από το κολλοειδές συσσωμάτωμα νανοφύλλων MnO_2 : (1) έναρξη γήρανσης, (2) μετά από 2.3 h, (3) 4.7 h, (4) 7.0 h, (5) (6) 11,7 ώρες και (7) 23,3 ώρες. (f) Διάφοροι στρωματικοί περοβσκίτες. [31]

Κεφάλαιο 2 : Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

Για την μελέτη των ιδιοτήτων ενός υλικού, πρέπει να προηγηθεί η μελέτη της ατομικής του δομής. Τα ηλεκτρόνια που είναι υπεύθυνα για τη συνοχή ενός στερεού αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων Coulomb μακράς εμβέλειας τόσο με τους πυρήνες του στερεού, όσο και με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Αυτό οδηγεί σε μια πολύ περίπλοκη κατάσταση πολλών ηλεκτρονίων και η δυναμική αυτών των σωματιδίων δεν μπορεί να εξεταστεί ανεξάρτητα οπότε και η ακριβής περιγραφή του συστήματος είναι υπολογιστικά ανέφικτη. Σε ορισμένα όρια, και για ορισμένες κατηγορίες φαινομένων, είναι εφικτό να περιγραφεί το στερεό σε όρους μιας προσεγγιστικής εικόνας που περιλαμβάνει (σχεδόν) «ανεξάρτητα» (ή οιονεί) ηλεκτρόνια, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα άλλα ηλεκτρόνια μέσω ενός μέσου πεδίου. Στην πραγματικότητα, αυτή η κατάσταση του «ενός ηλεκτρονίου» δεν το κάνει να αντιστοιχεί σε φυσικές καταστάσεις ηλεκτρονίων. Αυτή η εικόνα, αν και βασισμένη σε προσεγγίσεις που δεν μπορούν να βελτιωθούν συστηματικά, αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη και αξιοσημείωτα ρεαλιστική για πολλές, αλλά όχι για όλες τις καταστάσεις. Εκεί είναι αρκετά φαινόμενα – όπως η υπεραγωγιμότητα και ορισμένες περιπτώσεις των μαγνητικών φαινομένων να αποτελούν βασικά παραδείγματα - όπου η συλλογική συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό είναι απαραίτητη για την κατανόηση της φύσης του προβλήματος. Επειδή όμως, οι περισσότερες ιδιότητες και φαινόμενα που εμφανίζονται στα στερεά οφείλονται στην συμπεριφορά των ηλεκτρονίων και κυρίως των ηλεκτρονίων σθένους είναι δυνατόν να γίνουν κάποιες παραδοχές που καθιστούν ευκολότερη την επίλυση του προβλήματος. Η θεωρητική ανάλυση που θα ακολουθήσει έχει βασιστεί στο βιβλίο του καθηγητή Ευθύμιου Καξίρα «Atomic and Electronic Structure of Solids» [32].

2.1 Το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων

Μια ακριβής περιγραφή ενός συστήματος ιόντων και αλληλοεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι κατά βάση κβαντομηχανική και βασίζεται στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger η οποία, για ένα σύστημα πολλών σωματιδίων, έχει την μορφή

$$H\Psi(\{\mathbf{R}_i; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_i\}) \quad (2.1)$$

όπου E είναι η ολική ενέργεια του συστήματος, $\Psi(\{\mathbf{R}_i; \mathbf{r}_i\})$ η ολική κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίων-ιόντων και $\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}$ οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η μη σχετικιστική χαμιλτονιανή H περιλαμβάνει τους τελεστές κινητικής ενέργειας και τη δυναμική ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με την αλληλεπίδραση Coulomb. Είναι δηλαδή

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V_{ion}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.2)$$

$$\text{με } V_{ion}(r_i) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (2.3)$$

όπου \hbar είναι η ανηγμένη σταθερά του Planck, M_I η μάζα του ιόντος I , m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και Z_I ο αριθμός πρωτονίων. Οι δύο πρώτοι όροι της χαμιλτονιανής περιγράφουν την κινητική ενέργεια των ιόντων και των ηλεκτρονίων, ο τρίτος όρος την έλξη των ιόντων σε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη θέση r_i και τέλος, ο τέταρτος και πέμπτος όρος περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων και μεταξύ των πυρήνων αντίστοιχα.

Επειδή στην παραπάνω χαμιλτονιανή οι θέσεις των σωματιδίων είναι άγνωστες, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ όλων των σωματιδίων, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger καθίσταται δύσκολη, αφού καλούμαστε να επιλύσουμε ένα σύστημα με διαφορετικές εξισώσεις όσες και ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί αναλυτικά μόνο για σύστημα ενός ηλεκτρονίου, όπως για παράδειγμα το άτομο του υδρογόνου ή το ιόν He^+ .

Θέλοντας να επιλύσουμε συστήματα με περισσότερα ηλεκτρόνια, προχωράμε σε προσεγγίσεις. Η πρώτη απλοποίηση στη χαμιλτονιανή του συστήματος προκύπτει από την μεγάλη διαφορά μάζας μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων. Στην λεγόμενη προσέγγιση Born-Oppenheimer τα ηλεκτρόνια προσαρμόζονται ακαριαία στις αργές κινήσεις των κατά πολύ βαρύτερων ιόντων, έτσι τα ιόντα θεωρούνται ως κλασικά σωματίδια με σταθερή θέση στο χώρο (R_i). Η μόνη εξαίρεση σε αυτό αποτελούν τα ελαφρύτερα στοιχεία (όπως το H), τα ιόντα των οποίων πρέπει ενίοτε να θεωρηθούν ως κβαντομηχανικά σωματίδια. Με την προσέγγιση αυτή, ο πέμπτος όρος της χαμιλτονιανής είναι μία σταθερά και επειδή επίσης συνήθως μελετάται η κατάσταση ισορροπίας, η κινητική ενέργεια των πυρήνων μηδενίζεται οπότε αμελείται και ο αντίστοιχος πρώτος όρος της χαμιλτονιανής.

Η αλληλεπίδραση των πυρήνων παραμένει σημαντική για τον ακριβή υπολογισμό της ολικής ενέργειας του συστήματος. Για την μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής, επειδή εστιάζουμε στη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους, η σταθερά αυτή μπορεί να αγνοηθεί αρχικά και να ληφθεί υπόψη μετά τους πρώτους υπολογισμούς. Μετά τις παραπάνω παραδοχές η χαμιλτονιανή γίνεται:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V_{ion}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.4)$$

Η επίλυση της εξίσωσης (2.4) εξακολουθεί να έχει υψηλές υπολογιστικές απαιτήσεις ειδικά σε συστήματα πολλών ηλεκτρονίων.

Η απλούστερη και πιο συνηθισμένη μέθοδος για την επίλυση της (2.4) ανάγει το πρόβλημα στην λεγόμενη μονοσωματιδιακή προσέγγιση (single particle approximation) στη βάση κλασικών ιόντων και ανεξάρτητων κβαντομηχανικών ηλεκτρονίων. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια φαινόμενα όπως η σταθερότητα και η συνοχή ενός υλικού, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα κ.α., αλλά όχι φαινόμενα όπως η υπεραγωγιμότητα και φαινόμενα σε υψηλά μαγνητικά πεδία. Για τις περιπτώσεις αυτές πρέπει να ληφθούν υπόψη πιο σύνθετες αλληλεπιδράσεις. Στην προσέγγιση του μέσου πεδίου δε θα αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, αλλά θα τις υπολογίσουμε ως μέση τιμή. Για να το κάνουμε αυτό θα πρέπει να περάσουμε από την εικόνα των πολλών σωματιδίων στην ισοδύναμη εικόνα του ενός σωματιδίου.

2.2 Η προσέγγιση Hartree

Θα ξεκινήσουμε θεωρώντας τα ηλεκτρόνια ως ανεξάρτητα μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια με κυματοσυναρτήσεις $\varphi_i(r_i)$ και με ολική κυματοσυνάρτηση την:

$$\Psi^H(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_N(r_N) \quad (2.5)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος και οι κυματοσυναρτήσεις $\varphi_i(r_i)$ είναι κανονικοποιημένες. Η μορφή αυτή για την ολική κυματοσυνάρτηση αποτελεί την προσέγγιση Hartree. Με δεδομένη την $\Psi^H(\{r_i\})$, η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$E^H = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle$$

$$= \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(r) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{|r-r'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (2.6)$$

Για την ελάχιστη τιμή της ενέργειας $E = E_{min}$ έχουμε το ελάχιστο ακρότατο της παραπάνω έκφρασης και συνεπώς για στοιχειώδη μεταβολή της κυματοσυνάρτησης η τιμή της ενέργειας E δεν θα μεταβληθεί (αρχή των μεταβολών). Ταυτόχρονα οι κυματοσυναρτήσεις κάθε ηλεκτρονίου φ_i πρέπει να είναι κανονικοποιημένες, άρα καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης της ενέργειας με τον περιορισμό $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$, το οποίο λύνεται με την μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange σύμφωνα με την οποία θα έχουμε:

$$\delta \left[E^H - \sum_i \varepsilon_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \right] = 0 \quad (2.7)$$

Αναπτύσσοντας την παραπάνω σχέση καταλήγουμε στην μονοσωματιδιακή εξίσωση Hartree:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{nucl}(r) + e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r-r'|} | \varphi_j \rangle \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.8)$$

Και ορίζουμε ως δυναμικό Hartree V^H την έκφραση:

$$V^H(r) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r - r'|} | \varphi_j \rangle \quad (2.9)$$

Δηλαδή το δυναμικό Hartree που είναι συνάρτηση της θέσης ενός ηλεκτρονίου περιγράφει το σύνολο των κλασικών ηλεκτροστατικών απωστικών αλληλεπιδράσεων που υφίσταται αυτό το ηλεκτρόνιο από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια του συστήματος.

Από την εξίσωση (2.8) μπορεί να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(r_i)$ εάν γνωρίζουμε όλες τις υπόλοιπες $\varphi_j(r_j)$ για $j \neq i$. Το αυτοσυνεπές αυτό πρόβλημα (self-consistent problem) μπορεί να λυθεί θεωρώντας ένα αρχικό σύνολο από φ_i με το οποίο υπολογίζονται οι νέες τιμές των φ_i από την επίλυση της εξίσωσης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι τα φ_i να συγκλίνουν ικανοποιητικά. Για να προσεγγιστεί καλύτερα η τελική λύση του προβλήματος, τόσο οι αρχικές, όσο και οι ενδιάμεσες και οι τελικές λύσεις για τα φ_i πρέπει να επιλέγονται ώστε να είναι ορθογώνιες μεταξύ τους. Η προσέγγιση Hartree είναι τελικά προσέγγιση μέσου πεδίου γιατί κάθε ηλεκτρόνιο «βλέπει» ένα ενεργό μέσο δυναμικό το οποίο υπολογίζεται με βάση μόνο τις αλληλεπιδράσεις Coulomb στα πλαίσια της μονοσωματιδιακής προσέγγισης.

2.3 Η προσέγγιση Hartree-Fock

Η προσέγγιση Hartree-Fock, σε μια προσπάθεια να πλησιάσει καλύτερα την πραγματική λύση του πολυσωματιδιακού προβλήματος, λαμβάνει υπόψη τη φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων που υπαγορεύεται από την αρχή του Pauli και απαιτεί όταν δύο ηλεκτρόνια εναλλάσσουν τους βαθμούς ελευθερίας τους (π.χ. θέση και σπιν) η ολική κυματοσυνάρτηση να αλλάζει πρόσημο. Η ορίζουσα Slater για N αριθμό ηλεκτρονίων κατασκευάζεται συνδυάζοντας τις κυματοσυναρτήσεις τύπου Hartree (εξίσωση (2.5)) και σχηματίζοντας την επιθυμητή αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi^{HF}(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Στην παραπάνω έκφραση κάθε στήλη αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο στη θέση r_i συνεπώς αν ανταλλάξουν θέση δύο ηλεκτρόνια θα αλλάξουν θέση δύο στήλες της ορίζουσας και άρα και το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης. Ο παράγοντας $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης.

Η ολική ενέργεια δίνεται από την μέση τιμή της χαμιλτονιανής συνεπώς θα είναι:

$$E^H = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle$$

Κεφάλαιο 2 : Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

$$= \sum_i \langle \varphi_j | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(r) | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{|r-r'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{|r-r'|} | \varphi_j \varphi_i \rangle \quad (2.11)$$

όπου όπως ορίστηκε και στην (2.3), $V_{ion}(r) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r|}$. Χρησιμοποιώντας και πάλι την μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange και την αρχή των μεταβολών, θα προκύψουν οι εξισώσεις Hartree-Fock της μορφής:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(r) + V^H \right] \varphi_i(r) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r-r'|} | \varphi_i \rangle \varphi_j(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.12)$$

Η διαφορά από την εξίσωση Hartree είναι ως προς τον τελευταίο όρο, τον όρο ανταλλαγής, ο οποίος προκύπτει από τον ορισμό της πολυσωματιδιακής κυματοσυνάρτησης μέσω της ορίζουσας Slater, και μειώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος.

Μετασχηματίζουμε το αριστερό μέλος της (2.12) στην μορφή $V(r)\varphi_i(r)$ και έχουμε:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(r) + V_i^{HF}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.13)$$

όπου το δυναμικό Hartree-Fock $V_i^{HF}(r)$ δίνεται από τη σχέση:

$$V_i^{HF}(r) = e^2 \int \frac{\rho(r') - \rho_i^{HF}(r,r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.14)$$

και $\rho_i^{HF}(r,r')$ είναι η πυκνότητα Hartree-Fock που υπολογίζεται ως εξής:

$$\rho_i^{HF}(r,r') = \sum_j \frac{\varphi_i(r') \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{\varphi_i(r) \varphi_i^*(r)} \quad (2.15)$$

Κατά τα γνωστά ισχύει $\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$

Οπότε το δυναμικό Hartree-Fock $V_i^{HF}(r)$ περιλαμβάνει τόσο τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος που εκφράζονται από τον πρώτο όρο του, όσο και την αλληλεπίδραση ανταλλαγής που εκφράζεται μέσω της πυκνότητας $\rho_i^{HF}(r,r')$.

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της προσέγγισης Hartree-Fock είναι η περίπτωση του μοντέλου Jellium ή αλλιώς μοντέλου ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων [32]. Στην περίπτωση αυτή το ιοντικό δυναμικό μοντελοποιείται ως ένα ομοιόμορφα κατανομημένο θετικό φορτίο και οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις ως επίπεδα κύματα της μορφής:

$$\varphi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_i r} \quad (2.16)$$

όπου Ω είναι ο όγκος του στερεού και k_i το κυματόνισμα που χαρακτηρίζει την κατάσταση φ_i . Η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων ισούται με την πυκνότητα φορτίου του θετικού ιόντος και συνεπώς ο όρος δυναμικού Hartree, δηλαδή της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, εξουδετερώνει τον όρο του ιοντικού δυναμικού. Έτσι η χαμιλτονιανή του συστήματος περιλαμβάνει μόνο τον όρο ανταλλαγής και την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και η μονοσωματιδιακή εξίσωση Hartree-Fock παίρνει την μορφή:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - e^2 \int \frac{\rho_k^{HF}(r, r')}{|r-r'|} dr' \right] \varphi_k(r) = \varepsilon_k \varphi_k(r) \quad (2.17)$$

όπου ο δεύτερος όρος μέσα στην αγκύλη είναι ο όρος της ανταλλαγής. Από την επίλυση της εξίσωσης Hartree-Fock για το παραπάνω σύστημα προκύπτει:

$$\frac{E^{HF}}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \right] Ry \quad (2.18)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος, $a_0=0,529\text{\AA}$ είναι η ακτίνα Bohr, r_s είναι η ακτίνα της σφαίρας που αντιστοιχεί στον μέσο όγκο που καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και δίνεται από τη σχέση $r_s=(3/4\pi n)^{1/3}$ και n είναι η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων. Στη σχέση (2.18) ο δεύτερος όρος που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανταλλαγής μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της πυκνότητας n ως εξής:

$$\frac{E^X}{N} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} = -1,477(\alpha_0^3 n)^{1/3} Ry \quad (2.19)$$

εφόσον γνωρίζουμε ότι $1Ry=e^2/2a_0$. Παρατηρούμε ότι η ενέργεια ανταλλαγής είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά απόλυτη τιμή.

Ο Slater πρότεινε τη γενίκευση της παραπάνω σχέσης για ένα σύστημα με μεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου, δηλαδή με ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε:

$$\frac{E^X}{N} = -2 \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3n(r)}{\pi} \right)^{1/3} = -2,954[\alpha_0^3 n(r)]^{1/3} Ry \quad (2.20)$$

Η γενίκευση αυτή είναι ένα βήμα πιο κοντά στην έκφραση της ολικής ενέργειας του συστήματος ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας, που είναι η βασική ιδέα πάνω στην οποία αναπτύχθηκε η θεωρία DFT.

2.4 Density Functional Theory

Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT) είναι μια πιο ολοκληρωμένη και ακριβής προσέγγιση στην επίλυση προβλημάτων πολλών σωματιδίων που εισήγαγαν οι Hohenberg, Kohn και Sham [33] [34]. Η βασική ιδέα είναι η επίλυση του προβλήματος μέσω του προσδιορισμού της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού φορτίου, αντί των κυματοσυναρτήσεων του συστήματος. Η προσέγγιση αυτή καθιστά τους υπολογισμούς αρκετά πιο εύκολους καθώς η πυκνότητα του φορτίου είναι συνάρτηση μιας μόνο μεταβλητής και συγκεκριμένα της θέσης του σωματιδίου, ενώ η ολική κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση των θέσεων όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος. Έτσι αντί να ξεκινάμε με μια δραστική προσέγγιση για τη συμπεριφορά του συστήματος, όπως κάνουμε με τις εξισώσεις Hartree και Hartree-Fock, μπορούμε να αναπτύξουμε τις κατάλληλες εξισώσεις ενός σωματιδίου και μετά να εισάγουμε τις αναγκαίες προσεγγίσεις.

2.4.1 Θεωρήματα Hohenberg - Kohn

Η θεωρία DFT στηρίζεται σε δύο θεωρήματα γνωστά ως Θεωρήματα Hohenberg - Kohn.

Θεώρημα I: Για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό είναι αμφιμονοσήμαντα ορισμένο από την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης, με εξαίρεση μια σταθερά [35].

Πρώτα θα δείξουμε ότι η πυκνότητα $n(r)$ ορίζεται με μοναδικό τρόπο δεδομένου ενός εξωτερικού δυναμικού $V(r)$ για τα ηλεκτρόνια. Για να το αποδείξουμε αυτό, υποθέτουμε ότι δύο εξωτερικά δυναμικά, $V(r)$ και $V'(r)$, δημιουργούν την ίδια πυκνότητα $n(r)$ και θα δείξουμε ότι αυτό είναι αδύνατον. Υποθέτουμε ότι τα $V(r)$ και $V'(r)$ είναι διαφορετικά με έναν μη τετριμμένο τρόπο, ότι δεν διαφέρουν δηλαδή κατά μια σταθερά. Έστω E και Ψ η ολική ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση και κυματοσυνάρτηση του συστήματος, με χαμιλτονιανή H και E' και Ψ' τα αντίστοιχα μεγέθη του συστήματος με χαμιλτονιανή H' , όπου η πρώτη χαμιλτονιανή περιέχει το δυναμικό $V(r)$ και η δεύτερη το $V'(r)$. Τότε θα έχουμε:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

$$E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (2.22)$$

Από την αρχή των μεταβολών προκύπτει:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H + V' - V | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H + V - V | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E < E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (2.23)$$

Ομοίως λαμβάνουμε

$$E' < E - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (2.24)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις παραπάνω ανισότητες προκύπτει ότι

$$(E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (2.25)$$

Όμως οι δύο τελευταίοι όροι στο δεξιό μέλος της ανίσωσης αλληλοαναιρούνται και το δυναμικό δίνει έναν όρο στην ενέργεια που περιγράφεται στη εξίσωση που ακολουθεί εφόσον έχουμε υποθέσει ότι $n(r) = n'(r)$:

$$\int n'(r)[V(r) - V'(r)]dr - \int n(r)[V(r) - V'(r)]dr = 0 \quad (2.26)$$

Συνεπώς προκύπτει ότι $(E + E') < (E + E')$ που είναι άτοπο. Άρα η αρχική υπόθεση ότι τα δυναμικά δημιουργούν την ίδια πυκνότητα είναι λανθασμένη. Έτσι αποδεικνύεται η αμφιμονοσήμαντη σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας και επειδή το εξωτερικό δυναμικό προσδιορίζει τις κυματοσυναρτήσεις, τότε και αυτές είναι ορισμένες από το συναρτησιοειδές της πυκνότητας κατά μοναδικό τρόπο. Τελικά σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα για να ορίσουμε ένα σύστημα αρκεί να γνωρίζουμε την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης.

Θεώρημα II: Υπάρχει μια γενική έκφραση για την ενέργεια του συστήματος ως συναρτησιοειδές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ανεξάρτητα του εξωτερικού δυναμικού που εφαρμόζεται στο σύστημα. Για κάθε εξωτερικό δυναμικό, η ακριβής ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος είναι η τιμή του συναρτησιοειδούς στο τοπικό ελάχιστο ενώ η πυκνότητα που ελαχιστοποιεί το συναρτησιοειδές είναι η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης [35].

Από το δεύτερο θεώρημα συμπεραίνει κανείς ότι το συναρτησιοειδές της ενέργειας αρκεί για τον προσδιορισμό της ενέργειας και της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση.

Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ενώ τα θεωρήματα αποδεικνύουν ότι το συναρτησιοειδές αρκεί για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, δεν υποδεικνύουν κάποια μέθοδο κατασκευής τους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ορίζοντας την πυκνότητα των ηλεκτρονίων $n(r)$:

$$n(r) = N \int \Psi^*(r, \dots, r_N) \Psi(r, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (2.27)$$

η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[n(r)] = F[n(r)] + \int V(r)n(r)dr$$

$$\text{όπου } F[n(r)] = T + W \quad (2.28)$$

Οι όροι T και W στην παραπάνω έκφραση αντιστοιχούν στους όρους της κινητικής ενέργειας του συστήματος και στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων αντίστοιχα, δηλαδή στην εσωτερική ενέργεια. Οι όροι αυτοί εξαρτώνται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα, συνεπώς σε ένα σύστημα ισχύουν για κάθε εξωτερικό δυναμικό V . Το εξωτερικό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις V_{ion} μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων, όπου ως ιόν λαμβάνουμε τον πυρήνα μαζί με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά σε αυτόν. Για να οδηγηθούμε στην επίλυση του προβλήματος θα πρέπει σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα να προσδιοριστεί η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης η οποία σύμφωνα με το θεώρημα II προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του συστήματος.

2.4.2 Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Οι Kohn και Sham πρότειναν για την εφαρμογή της θεωρίας DFT την αντικατάσταση του αρχικού προβλήματος πολλών σωματιδίων με ένα πρόβλημα ανεξάρτητων σωματιδίων. Η θεώρηση αυτή είναι γνωστή και ως «Kohn-Sham Ansatz» και στηρίζεται σε δυο βασικές παραδοχές [35].

Παραδοχή I: Η θεμελιώδης κατάσταση ενός συστήματος μπορεί να εκφραστεί ακριβώς από τη θεμελιώδη κατάσταση ενός άλλου συστήματος «φανταστικών» μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Αυτό προϋποθέτει ότι θα έχουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων αφού αυτή ορίζει μονοσήμαντα τη θεμελιώδη κατάσταση. Επίσης, δεδομένων των ανεξάρτητων σωματιδίων, μπορεί να χρησιμοποιηθούν μονοσωματιδιακά τροχιακά και έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση θα έχει τη μορφή της ορίζουσας Slater.

Παραδοχή II: Η χαμιλτονιανή του συστήματος H_{eff} , περιέχει τον όρο του τοπικού δυναμικού $V_{\text{eff}}(r)$ που δρα σε ηλεκτρόνιο με σπιν σ στη θέση r και συμπεριλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων:

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{\text{eff}}(r) \quad (2.29)$$

Αγνοούμε προς το παρόν το σπίν για την επίλυση. Σύμφωνα με την 2.28 για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την ολική ενέργεια πρέπει να βρούμε μια έκφραση του συναρτησιοειδούς $F[n(r)]$. Χρησιμοποιώντας τις μήτρες πυκνοτήτων για ένα και δύο σωματίδια και εκφράζοντας τα μονοσωματιδιακά τροχιακά σύμφωνα με την ορίζουσα Slater(S) λαμβάνουμε το συναρτησιοειδές όπως το όρισαν οι Kohn-Sham[34]:

$$F[n(r)] = T^s[n(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E^{xc}[n(r)] \quad (2.30)$$

Στην παραπάνω έκφραση ο πρώτος όρος εκφράζει την κινητική ενέργεια των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων η οποία μπορεί να γραφεί λόγω των παραδοχών στη μορφή:

$$T^s[n(r)] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.31)$$

ενώ ο όρος του διπλού ολοκληρώματος αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων (όρος Hartree). Ο τελευταίος όρος η μορφή του οποίου θα προσδιοριστεί στη συνέχεια περιγράφει όλες τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος που ορίζονται ως φαινόμενα «ανταλλαγής-συσχέτισης».

Αλληλεπίδραση ανταλλαγής: Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής απορρέουν από την απαγορευτική αρχή του Pauli και υποδεικνύουν την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης. Όταν δηλαδή δυο φερμιόνια, για παράδειγμα δύο ηλεκτρόνια, με το ίδιο σπιν αλλάξουν θέσεις μεταξύ τους θα πρέπει να αλλάξει πρόσημο η κυματοσυνάρτηση. Το ίδιο θα πρέπει να συμβεί αν τα ηλεκτρόνια ανταλλάξουν σπιν ταυτόχρονα με τη θέση τους.

Αλληλεπίδραση συσχέτισης: Σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων κάθε σωματίδιο εκτός από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα γειτονικά σωματίδια, υφίσταται αλλαγή στην ενέργειά του και λόγω των αλληλεπιδράσεων που έχουν και όλα τα υπόλοιπα σωματίδια μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση συσχέτισης είναι δύσκολο να μοντελοποιηθεί καθώς επηρεάζει τόσο τη δυναμική, όσο και την κινητική ενέργεια των σωματιδίων. Έτσι τελικά η κίνηση του κάθε σωματιδίου στο χώρο επηρεάζεται από όλους τους συσχετισμούς μεταξύ των υπόλοιπων σωματιδίων ακόμα και από το δυναμικό του ίδιου του ηλεκτρονίου.

Με την εξίσωση (2.30) έχει εκφραστεί η ενέργεια του πραγματικού συστήματος ως μια επαλληλία ενέργειας ενός συστήματος ανεξάρτητων ηλεκτρονίων (όρος κινητικής ενέργειας και όρος Hartree) και μιας ενέργειας που περιλαμβάνει όλα τα σύνθετα δυναμικά φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης του πραγματικού συστήματος αλληλοεπιδρώντων σωμάτων. Επιπλέον τα φαινόμενα αυτά είναι εκφρασμένα συναρτήσει της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Για την εύρεση της ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης εφαρμόζουμε την αρχή των μεταβολών για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας που δίνεται από την (2.28). Στην περίπτωση της DFT η ελαχιστοποίηση γίνεται συναρτήσει της έκφρασης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και συνεπώς θα βρούμε την πυκνότητα που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια και όχι τις κυματοσυναρτήσεις. Θέτοντας τον περιορισμό το

ολοκλήρωμα της μεταβολής της πυκνότητας να είναι μηδενικό, δηλαδή $\int \delta n(r) dr = 0$, ώστε να διασφαλίσουμε τη διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων, έχουμε:

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E[n(r)] - \varepsilon_i \int n(r) dr = 0 \right] \quad (2.32)$$

Και επιλύοντας καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V^{eff}(r, n(r)) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.33)$$

όπου:

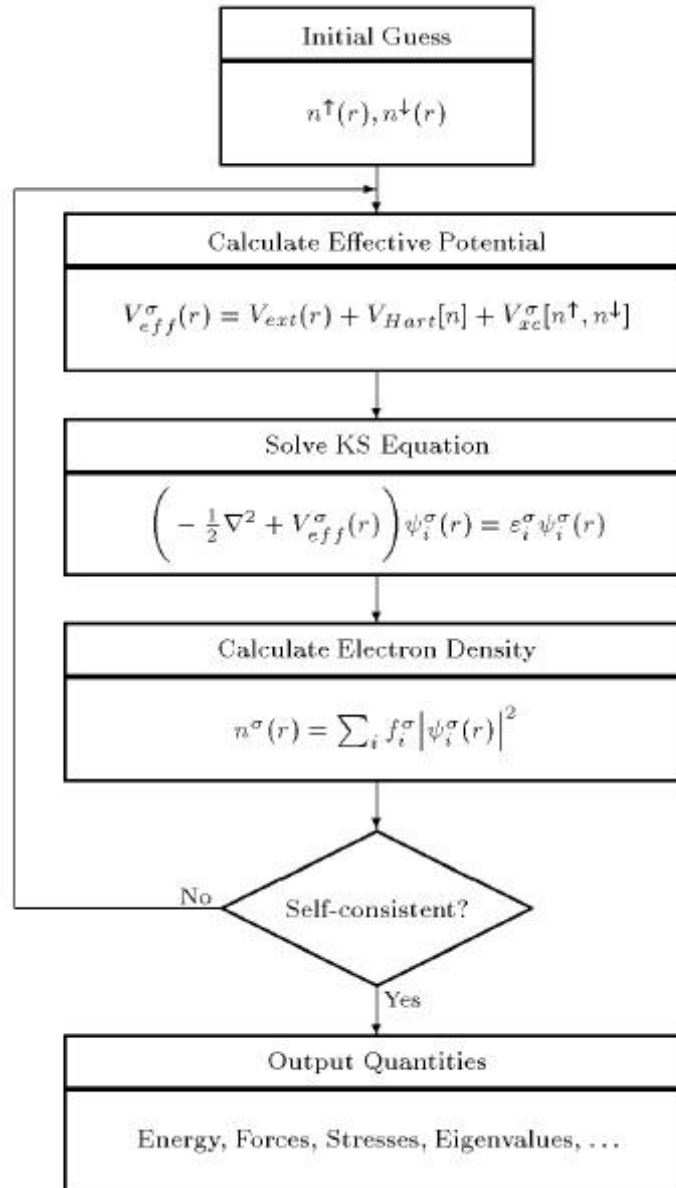
$$\begin{aligned} V^{eff}(r, n(r)) &= V_{ion}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E^{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \\ &= V_{ion}(r) + V_{Coulomb}(r) + V_{xc}(r) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Στη σχέση (2.34) ο όρος $V_{xc}(r)$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Η επίλυση της (2.33) γίνεται επαναληπτικά με δεδομένο ότι:

$$n(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.35)$$

Οι εξισώσεις (2.33)-(2.35) αποτελούν τις εξισώσεις Kohn-Sham και οι λύσεις φ_i ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham. Στην παραπάνω ανάλυση δεν λάβαμε υπόψη την εξάρτηση της λύσης από το σπιν. Εάν θεωρήσουμε ανεξάρτητα το τροχιακό της θέσης και το σπιν ενός ηλεκτρονίου τότε η κυματοσυνάρτηση του κάθε ηλεκτρονίου θα είναι το γινόμενο των δυο αυτών τροχιακών. Η διαδικασία που περιγράφηκε παραμένει ίδια απλά θα πρέπει να λάβουμε υπόψη δυο αρχικές πυκνότητες, μια για κάθε τιμή του σπιν.

Η ολοκληρωμένη διαδικασία επίλυσης του προβλήματος σύμφωνα με τη θεωρία DFT σκιαγραφείται στο ακόλουθο διάγραμμα ροής (Εικόνα 18). Αρχικά υποθέτουμε τις εκφράσεις πυκνότητας για τα δύο δυνατά σπιν των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια υπολογίζουμε το πραγματικό ολικό εξωτερικό δυναμικό του συστήματος με βάση τις κατάλληλες εκφράσεις που έχουν επιλεγεί για το ιοντικό δυναμικό και το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης. Το δυναμικό αυτό χρησιμοποιείται στις εξισώσεις Kohn-Sham οι οποίες επιλύονται θεωρώντας μια βάση κυματοσυναρτήσεων. Από τις κυματοσυναρτήσεις που θα προκύψουν ως λύσεις υπολογίζεται η νέα πυκνότητα των ηλεκτρονίων η οποία συγκρίνεται με την αρχική. Με την νέα πυκνότητα επαναλαμβάνεται η διαδικασία ώσπου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύγκλιση. Εφόσον επιτευχθεί αυτό μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις κυματοσυναρτήσεις για υπολογίσουμε τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του συστήματος.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής για την επίλυση του προβλήματος των πολλών σωματιδίων σύμφωνα με τη θεωρία DFT [35].

2.4.3 Συναρτησιοειδή

Στην εξίσωση (2.34) δεν έχει οριστεί έως τώρα ο όρος του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης:

$$V^{xc}[n(r)] = \frac{\delta E^{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.36)$$

Η έκφραση της ενέργειας ανταλλαγής συσχετισμού $E^{xc}[n(r)]$ θα μας οδηγήσει σε μια επιτυχημένη προσέγγιση της πραγματικής φύσης του προβλήματος της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και για αυτό θα την ερευνήσουμε με περισσότερη λεπτομέρεια. Πρόκειται για αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας, όμως ο όρος $E^{xc}[n(r)]$ μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά σαν τοπικό ή ημιτοπικό συναρτησιοειδές της πυκνότητας. Οι διάφορες εκφράσεις των συναρτησιοειδών για τη σύνθετη αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων παρουσιάζονται στη συνέχεια με σειρά αυξανόμενης ακρίβειας, σύμφωνα με την κατάταξη γνωστή ως “Jacob’s ladder” [36].

Local Spin Density Approximation (LSDA): Η πιο απλή έκφραση για το συναρτησιοειδές της συσχέτισης-ανταλλαγής προκύπτει από τη θεώρηση ότι η πυκνότητα της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης σε κάθε θέση είναι αυτή ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους (homogeneous gas) με την ίδια πυκνότητα σε όλο το χώρο.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow n^\downarrow] &= \int \varepsilon_{xc}[n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)] n(r) dr \\ &= \int (\varepsilon_x^{\text{hom}}[n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)] + \int \varepsilon_c^{\text{hom}}[n^\uparrow(r), n^\downarrow(r)]) n(r) dr \end{aligned} \quad (2.37)$$

όπου οι δείκτες x και c αντιστοιχούν στην ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης. Η μέθοδος είναι γνωστή και ως LDA όταν θεωρείται ενιαίο συναρτησιοειδές πυκνότητας ανεξάρτητα από το σπιν. Πρέπει να σημειωθεί ότι η έκφραση LDA δεν δίνει καλά αποτελέσματα όταν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Generalised Gradient Approximation (GGA): Μια ακριβέστερη έκφραση για το κάθε συναρτησιοειδές που λαμβάνει υπόψη τόσο την τιμή της πυκνότητας σε κάθε θέση όσο και την τιμή των παραγώγων της είναι η GGA [35]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow n^\downarrow] &= \int \varepsilon_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow | \Delta n^\uparrow |, | \Delta n^\downarrow |, \dots] n(r) dr \\ &= \int \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] F_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow | \Delta n^\uparrow |, | \Delta n^\downarrow |, \dots] n(r) dr \end{aligned} \quad (2.38)$$

όπου F_{xc} αδιάστατο συναρτησιοειδές και $\varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)]$ η ενέργεια ανταλλαγής μη πολωμένου νέφους ηλεκτρονίων. Η έκφραση GGA δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε περιπτώσεις ισχυρής συσχέτισης όπου η πυκνότητα δεν είναι ομαλή και συνεπώς πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι κλίσεις της κατανομής της. Μια τέτοια περίπτωση είναι όταν υπάρχουν d τροχιακά που βρίσκονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα.

Το συναρτησιοειδές F_{xc} γράφεται ως:

$$F_{xc} = F_x + F_c \quad (2.39)$$

και εκφράζει την διόρθωση της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού συναρτήσει της διορθωμένης πυκνότητας [35]. Για τα φαινόμενα ανταλλαγής προκύπτει:

$$F_x = \sum_m a_m s_m^2$$

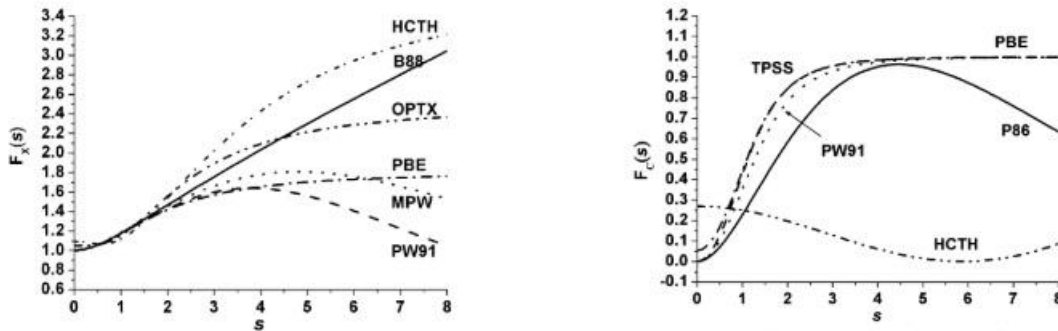
ενώ για τα φαινόμενα συσχετισμού:

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}}{\epsilon_x^{LDA}} (1 - a_1 s_1^2 + \dots + a_m s_m^{m-1})$$

Η διορθωμένη πυκνότητα δίνεται ως εξής:

$$s_m = \frac{\nabla^m n}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{1+m/3}} \quad (2.40)$$

Ανάλογα με τους συντελεστές που επιλέγονται για το συναρτησιοειδές F_{xc} διαφοροποιείται η μέθοδος GGA. Στην παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιηθούν κυρίως οι προσεγγίσεις GGA-PW [37] και GGA-PBE [38] και που χρησιμοποιούν παραγώγους πρώτης τάξης. Η προσέγγιση PW(91) θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τους πρωτότυπους υπολογισμούς μιας και είναι ακριβέστερη, ειδικά για την ενέργεια συσχέτισης. Στην εικόνα 19 μπορούμε να δούμε τη σύγκριση των τιμών της F_{xc} για τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις.



Εικόνα 19: Παράγοντες ενσωμάτωσης ενέργειας ανταλλαγής F_x και συσχέτισης F_c συναρτήσει της αδιάστατης πυκνότητας s για διάφορους τύπους συναρτησιοειδών. Τα περισσότερα υλικά κυμαίνονται μεταξύ πυκνότητας 0 και 3. Στην περίπτωση της προσέγγισης LSDA οι συντελεστές είναι 1 και 0 αντίστοιχα [39].

META-GGA: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν εκφράσεις συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης παρόμοια με τα GGA που λαμβάνουν όμως υπόψη και την πυκνότητα κινητικής ενέργειας Kohn-Sham [35].

Hybrid Functionals: Τα υβριδικά συναρτησιοειδή είναι ο συνδυασμός της ακριβούς ενέργειας ανταλλαγής Hartree-Fock, δηλαδή του 4^{ου} όρου της εξίσωσης (2.11), και κάποιας άλλης έκφρασης συναρτησιοειδούς από αυτές που ήδη αναπτύχθηκαν για αυτό και ονομάζεται υβριδική. Για παράδειγμα το συναρτησιοειδές B3P91 που προτάθηκε από τον Becke, περιλαμβάνει την έκφραση Hartree-Fock, το συναρτησιοειδές GGA-B88 και τη συσχέτιση από το συναρτησιοειδές PW91 στην μορφή [35]:

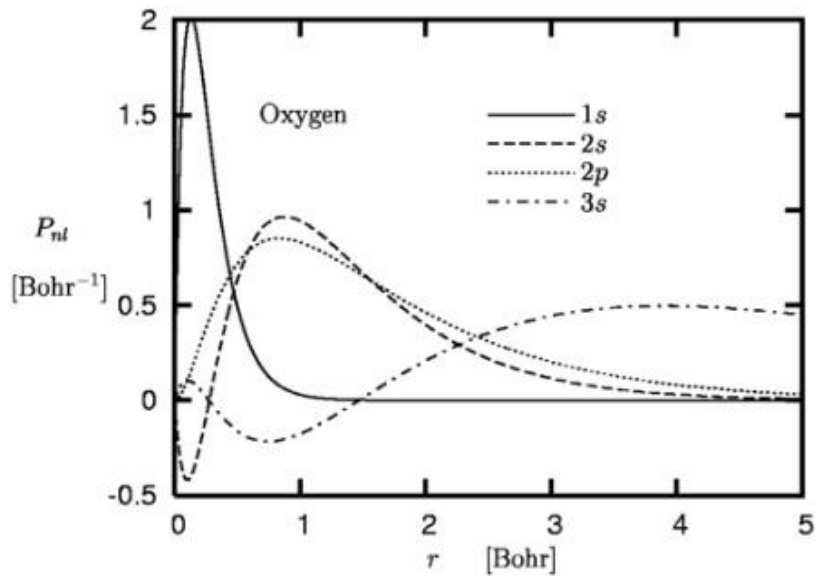
$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_o (E_x^{HF} - E_x^{DFA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (2.41)$$

όπου DFA είναι είτε μέθοδος LDA, είτε GGA και a_o , a_x , a_c σταθερές που υπολογίζονται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Ο προσδιορισμός των σταθερών από πειραματικά δεδομένα σε συνδυασμό με την μέθοδο GGA έχει ως αποτέλεσμα την πιο ακριβή περιγραφή του συναρτησιοειδούς. Η μέθοδος Quantum Monte Carlo είναι μια μέθοδος για τον υπολογισμό των σταθερών. Τέτοιου είδους προσεγγίσεις στα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης έχουν πολλές εφαρμογές. Η πιο ενδιαφέρουσα είναι ο υπολογισμός των διεγερμένων ενεργειακών ζωνών και του ενεργειακού χάσματος.

2.5 Ψευδοδυναμικά

Το ιοντικό δυναμικό περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος, είναι δηλαδή το συνολικό δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια όταν τοποθετούνται στο πλέγμα. Όπως τονίστηκε από τις πρώτες παραγράφους ενδιαφερόμαστε κυρίως για τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια του πυρήνα είναι σχεδόν ανεπηρέαστα από μεταβολές στη συνολική σύνθεση των ηλεκτρονίων του ατόμου. Αυτό απορρέει κυρίως από τη μεγάλη χωρική απόσταση των ηλεκτρονίων σθένους από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων.

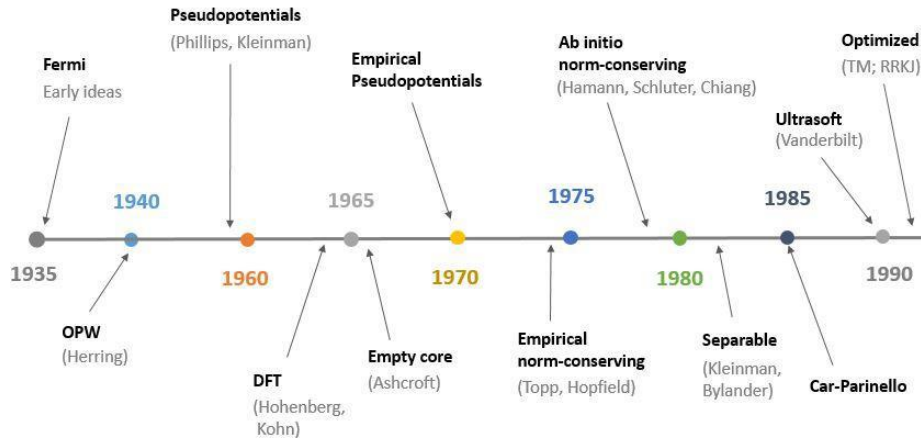
Αυτά που μόλις αναφέραμε, σκιαγραφούνται στο διάγραμμα της εικόνας 20, όπου P_{nl} είναι τα ακτινικά τροχιακά του ατόμου του οξυγόνου.



Εικόνα 20: Ακτινικά τροχιακά οξυγόνου. Η πρώτη στοιβάδα εντοπίζεται με μεγαλύτερη πιθανότητα σε ακτίνα περίπου 0.2 Bohr ενώ η 2^η σε ακτίνα 1.2 Bohr. Η μη κατειλημμένη 3^η στοιβάδα του τροχιακού 3s είναι επίσης αρκετά μακριά από τη στοιβάδα σθένους στα 3.5 Bohr. Έτσι λοιπόν το συνολικό φάσμα μπορεί να αποσυντεθεί στις καταστάσεις του πυρήνα, των ηλεκτρονίων σθένους και των διεγερμένων καταστάσεων. Ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι πάντα ευδιάκριτος [40].

Οι προσπάθειες για τη δημιουργία των ψευδοδυναμικών ξεκίνησαν τις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα με πρωτοπόρο τον Enrico Fermi. Έκτοτε γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία ψευδοδυναμικών που να μπορούν να έχουν γενική εφαρμογή σε όλα τα είδη ατόμων με καλή ακρίβεια. Σε περίπτωση που τα άτομα έχουν ηλεκτρόνια σθένους σε τροχιακά 3d και 4f οι κυματοσυναρτήσεις τους έχουν μεγάλες ταλαντωτικές διακυμάνσεις και χρειάζεται μεγάλη βάση για να τις καλύψει. Απαιτούνται δηλαδή τεχνικές ομαλοποίησης της κυματοσυναρτήσεως σε περιοχές που η ακριβής μορφή της δεν είναι τόσο σημαντική. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά σε μερικά από τα ψευδοδυναμικά τα οποία φαίνονται στην εικόνα 21 όπου παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη των ψευδοδυναμικών.

Κεφάλαιο 2 : Υπολογισμοί από πρώτες αρχές



Εικόνα 21: Χρονοδιάγραμμα εξέλιξης ψευδοδυναμικών

Εμπειρικά ψευδοδυναμικά: Τα εμπειρικά ψευδοδυναμικά έχουν κατασκευαστεί με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα όπως το ενεργειακό χάσμα, η ενέργεια ιοντισμού και το ολικό δυναμικό. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι τα ψευδοδυναμικά Cohen-Bergstresser (1966)[41] για το διαμάντι και τις δομές zinc-blende που βασίστηκαν στα πειραματικά δεδομένα των ενεργειακών ζωνών των αντίστοιχων δομών. Μειονέκτημά τους είναι ότι προφανώς μια τέτοια μέθοδος περιορίζει τη χρήση της σε μια μόνο δομή κάθε φορά.

Ατομικά ψευδοδυναμικά: Τα ατομικά ψευδοδυναμικά για αυτοσυνεπείς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν με τη μορφή:

$$V(r) = -e^2 \int \frac{n_o(r')}{|r-r'|} dr' + (u_1 + u_2 \rho^2) e^{-ar^2} \quad (2.42)$$

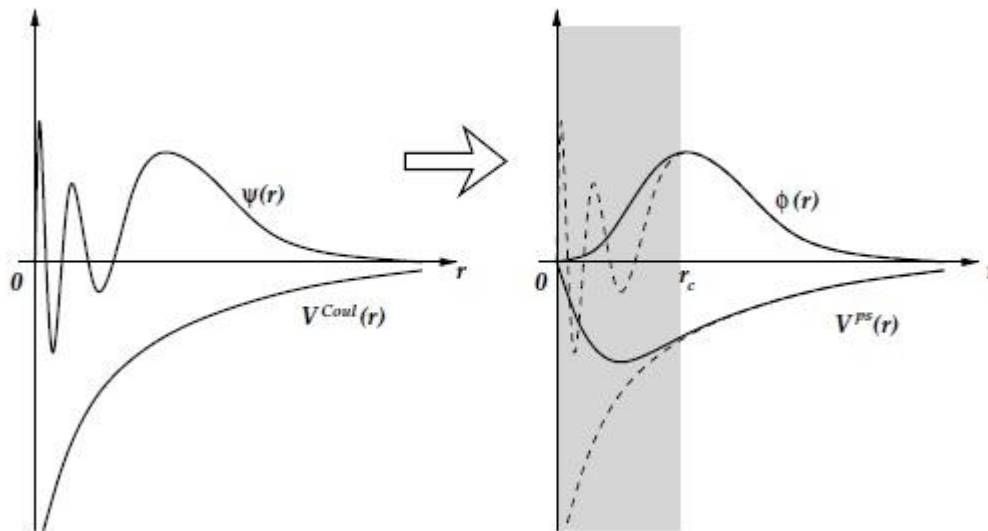
Οι πρώτοι που εφάρμοσαν αυτή την μέθοδο ήταν οι Apellbaum και Hamann (1973) για το πυρίτιο [42].

Norm-Conserving: Τα ψευδοδυναμικά αυτού του τύπου προτάθηκαν για την εφαρμογή στη θεωρία DFT από τους Hamann, Schlüter και Chiang το 1979 [43]. Θεωρούμε ότι ορίζεται η ψευδο-κυματοσυνάρτηση κατά αντιστοιχία με το ψευδοδυναμικό και τότε η θεωρία στηρίζεται στα εξής σημεία:

- Οι ιδιοτιμές όλων των ηλεκτρονίων και οι ψευδο-ιδιοτιμές πρέπει να συμφωνούν
- Η ψευδο-κυματοσυνάρτηση δεν έχει κόμβους
- Η ψευδο-κυματοσυνάρτηση ταυτίζεται με την πραγματική κυματοσυνάρτηση σε ακτίνες μεγαλύτερες της ακτίνας αποκοπής, η οποία θα οριστεί στη συνέχεια
- Τα ολοκληρώματα της πραγματικής πυκνότητας και της ψευδο-πυκνότητας

φορτίου πρέπει να είναι ίσα για ακτίνες μεγαλύτερες της ακτίνας απόκοπής (Norm-conservation)

Τυπικά ψευδοδυναμικά κατασκευάζονται σύμφωνα με τις παραπάνω απαιτήσεις με την μέθοδο που περιγράφεται στη συνέχεια [32]. Αρχικά για ένα άτομο επιλύεται το αυτοσυνεπές πρόβλημα για όλα τα ηλεκτρόνια σθένους και πυρήνα. Στη συνέχεια για κάθε κατάσταση σθένους κρατάμε την μορφή της ακτινικής κυματοσυνάρτησης από τη θέση λίγο πριν την ακτίνα στην οποία αυτή εμφανίζει το τελευταίο ακρότατο (ουρά κυματοσυνάρτησης). Όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (εικόνα 22) η ακτίνα αυτή είναι η r_c και ονομάζεται ακτίνα αποκοπής. Το τμήμα αυτό της κυματοσυνάρτησης ($r > r_c$) είναι πολύ ουσιαστικό γιατί όταν βρεθεί το άτομο κοντά σε κάποιο άλλο είναι αυτό που δημιουργεί την αλληλεπίδραση και είναι υπεύθυνο για το δεσμό μεταξύ των ατόμων. Για μικρότερες ακτίνες, από αυτήν της αποκοπής, βρισκόμαστε στην περιοχή του πυρήνα όπου η συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης δεν μας ενδιαφέρει τόσο πολύ και δεν επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά του ατόμου.

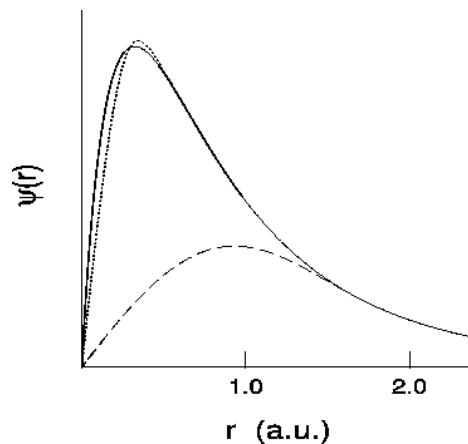


Εικόνα 22: Σύγκριση πραγματικής κυματοσυνάρτησης $\psi(r)$ με την ψευδο-κυματοσυνάρτηση $\phi(r)$ και αντίστοιχα του δυναμικού $V^{Coul}(r)$ με το ψευδοδυναμικό $V^{ps}(r)$. [32]

Με τα παραπάνω δεδομένα μπορούμε να ορίσουμε μια κανονικοποιημένη ψευδο-κυματοσυνάρτηση $\phi(r)$ χωρίς κόμβους από το συνδυασμό ομαλών συναρτήσεων, προσαρμοσμένων πολύ καλά στα πραγματικά δεδομένα για $r > r_c$ ενώ για $r < r_c$ θα τείνει ομαλά στο μηδέν. Στη συνέχεια από την εξίσωση Schrödinger επιλύοντας με δεδομένη την ψευδο-κυματοσυνάρτηση υπολογίζεται το αντίστοιχο ψευδοδυναμικό $V^{sp}(r)$. Το ψευδοδυναμικό που θα προκύψει είναι εκ κατασκευής ακριβές για $r > r_c$ και θα τείνει ομαλά και χωρίς κόμβους στο μηδέν.

Τα ψευδοδυναμικά που κατασκευάζονται με αυτό τον τρόπο χρειάζονται, παρά την απλοποίηση που έχει γίνει, έναν μεγάλο αριθμό κυματοσυναρτήσεων βάσης (κατά κανόνα επίπεδα κύματα) απαιτώντας μεγάλη υπολογιστική ισχύ και μνήμη.

Ultrasoft: Το ζητούμενο είναι να μεγαλώσει η ακτίνα αποκοπής ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος αριθμός στοιχείων βάσης των κυματοσυναρτήσεων, χωρίς να μειωθεί η προσαρμοστικότητα του ψευδοδυναμικού στα διάφορα είδη ατόμων. Με διάφορες μεθόδους αυτό επιτυγχάνεται με τα ψευδοδυναμικά Ultrasoft που πρότεινε ο Vanderbilt [44] τα οποία προορίζονται για στοιχεία της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα και συστήματα με μέταλλα μετάπτωσης. Σε αυτή τη μέθοδο υπάρχει μια ελαστικότητα στη διατήρηση της πυκνότητας φορτίου για $r > r_c$ (non norm-conservative) και συνεπώς το συνολικό φορτίο για $r > r_c$ μπορεί να διαφέρει από το πραγματικό.



Εικόνα 23: Στο σχήμα βλέπουμε την κυματοσυνάρτηση του 2p ακτινικού τροχιακού του οξυγόνου (συνεχής γραμμή) και τις αντίστοιχες ψευδο-κυματοσυναρτήσεις που παράχθηκαν με τις μεθόδους non-conserving (διάστικτη γραμμή) και Ultrasoft (διακεκομμένη γραμμή). Παρατηρούμε πως στην μέθοδο η ψευδο-κυματοσυνάρτηση έχει κρατήσει το σχήμα της πραγματικής από τη θέση του μέγιστου και μετά ενώ στην μέθοδο ultrasoft η ακτίνα αποκοπής είναι σχεδόν διπλάσια.

2.6 Επιλογή βάσης τροχιακών

Ένα σύνολο βάσης αποτελείται από διανύσματα τα οποία ορίζουν το χώρο (συγκεκριμένα στην κβαντομηχανική μιλάμε για διανυσματικούς χώρους Hilbert) στον οποίο λύνεται ένα πρόβλημα. Εν προκειμένω το σύνολο της βάσης είναι ένα σύνολο μονοσωματιδιακών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος ως γραμμικοί συνδυασμοί των πρώτων. Συνεπώς για την επίλυση του προβλήματος πρέπει να επιλεγεί καταρχήν μια βάση τροχιακών ψ .

Μερικά από τα πιο συνηθισμένα σύνολα βάσης που χρησιμοποιούνται είναι τα παρακάτω [45] [35]:

Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO): Η πιο απλή μέθοδος κατασκευής μοριακών τροχιακών για μια ποιοτική προσέγγιση είναι η μέθοδος σύμφωνα με την οποία το μοριακό τροχιακό είναι γραμμικός συνδυασμός των τροχιακών των ηλεκτρονίων.

Γκαουσιανά τροχιακά (GTO): Ο λόγος που ώθησε στη χρήση των GTO είναι το θεώρημα του γκαουσιανού γινομένου που κατοχυρώνει ότι το γινόμενο δύο γκαουσιανών τροχιακών με κέντρα δυο διαφορετικά άτομα είναι ένα πεπερασμένο άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων με κέντρο πάνω στον άξονα που τα συνδέει.

Γραμμικά Muffin-Tin τροχιακά (LMTO): Η βάση των τροχιακών αυτού του τύπου στοχεύει στην εύρεση της ελάχιστης δυνατής βάσης, όπως και οι υπόλοιπες τοπικές προσεγγίσεις, όμως έχει μεγαλύτερη ακρίβεια καθώς τα τροχιακά προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης ιδιοενεργειών της χαμιλτονιανής Kohn-Sham [45].

Επίπεδα κύματα (PW): Η κατασκευή της βάσης των επιπέδων κυμάτων [32] βασίζεται στο θεώρημα του Bloch το οποίο ισχύει για κάθε σύστημα με περιοδικό δυναμικό και θεωρεί κυματοσυναρτήσεις της μορφής:

$$\psi_k = \sum_G a_k(G) e^{i(k+G)r} \quad (2.43)$$

όπου G είναι το διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος και k τα σημεία του αντίστροφου χώρου. Για να περιορίσουμε τον αριθμό των επιπέδων κυμάτων, δηλαδή της βάσης, που θα χρησιμοποιηθούν για την επίλυση του προβλήματος, ορίζουμε την ενέργεια αποκοπής E_{cut} για την οποία πρέπει να ισχύει:

$$\frac{\hbar^2 |k+G|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (2.44)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ενέργειας αποκοπής, τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχουν οι υπολογισμοί. Η βάση των επιπέδων κυμάτων δεν είναι τοπική και προσφέρει το πλεονέκτημα ότι η σύγκλιση της επιβεβαιώνεται εύκολα αυξάνοντας την ενέργεια αποκοπής μέχρι να μην μεταβάλλονται (σε σχέση με κάποια κριτήρια σύγκλισης) οι βασικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν όπως για παράδειγμα η ενέργεια ενός συγκεκριμένου συστήματος. Προσφέρει επίσης ευκολία στον υπολογισμό των δυνάμεων, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, σε αντίθεση με τις τοπικές μεθόδους και είναι συμβατή με τους μετασχηματισμούς Fourier που επιτρέπουν την εύκολη μετάβαση μεταξύ πραγματικού και αντίστροφου χώρου. Η φυσική περιοδικότητα της βάσης μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη σε περιοδικά συστήματα, αλλά θέλει ιδιαίτερο χειρισμό σε πεπερασμένα συστήματα.

Τέλος οι δύο προσεγγίσεις που ακολουθούν αποτελούν μια μίξη των παραπάνω μεθόδων.

Επαυξημένα επίπεδα κύματα (APW): Στην προσέγγιση APW [46], όπως και στην περίπτωση των τροχιακών muffin-tin, το άτομο χωρίζεται σε δυο περιοχές. Κοντά στον

πυρήνα οι κυματοσυναρτήσεις προσεγγίζονται ως γραμμικός συνδυασμός ιδιοσυναρτήσεων της εξίσωσης Schrödinger, ενώ μακριά απ αυτόν προσεγγίζονται γενικευμένα ως επίπεδα κύματα με μορφή που προσαρμόζεται στην κρυσταλλική δομή.

Προβεβλημένα επίπεδα κύματα (PAW): Η μέθοδος PAW βασίζεται στην μέθοδο LAPW. Η διαφορά τους έγκειται στην οριακή συνθήκη μεταξύ των δυο περιοχών, μέσα και έξω από τη σφαίρα που χωρίζει τις καταστάσεις κοντά στην πυρήνα και τις καταστάσεις σθένους. Στην περίπτωση της PAW τα επίπεδα κύματα δεν ορίζονται από την τιμή και την παράγωγο στο όριο της σφαίρας αλλά από την επικάλυψη με τοπικές συναρτήσεις προβολής [47]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η βάση PAW όπως προτάθηκε από τους Kresse και Joubert [48].

2.7 Εξισορρόπηση ατόμων

Για να προσδιοριστεί η δομή του πλέγματος ενός συστήματος ατόμων θα πρέπει παράλληλα με την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham να επιλυθεί και το αυτοσυνεπές πρόβλημα προσδιορισμού των θέσεων ισορροπίας των ιόντων, δηλαδή να προσδιοριστεί η διάταξη (ή διατάξεις) των ατόμων για την οποία οι ασκούμενες δυνάμεις μηδενίζονται. Για να γίνει αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη το θεώρημα Hellman-Feynman που διευκολύνει τον υπολογισμό της συνολικής δύναμης η οποία ασκείται σε ένα ιόν στη θέση I του πλέγματος:

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\int \frac{\partial V_{nucl}(r)}{\partial R_I} n(r) dr - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I} \quad (2.45)$$

όπου $E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I, J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων και

$V_{nucl}(r)$ το δυναμικό του πυρήνα. Ουσιαστικά οι δυνάμεις που ασκούνται προκύπτουν λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ιόντων ηλεκτρονίων και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων την οποία είχαμε αμελήσει για την επίλυση του αυτοσυνεπούς προβλήματος Kohn-Sham.

2.8 Εφαρμογή Θεωρίας DFT

Η επιτυχία της θεωρίας DFT με την προσέγγιση των Kohn-Sham έδωσε ώθηση για να αναπτυχθούν κώδικες για την εκτέλεση των αντίστοιχων υπολογισμών. Στη παρούσα εργασία το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση των δομών ήταν το **Quantum ESPRESSO** (οpEn Source Package for the Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization).

2.8.1 Quantum Espresso Software

Το Quantum Espresso [45], βασισμένο στη θεωρία DFT, τα επίπεδα κύματα και τα ψευδοδυναμικά, παρέχει τη δυνατότητα εκτέλεσης υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής και μοντελοποίησης υλικών. Ο κώδικας είναι κυρίως γραμμένος σε FORTRAN και εν μέρει σε

C++ και έχει τη δυνατότητα να κάνει παραλληλοποίηση μέσω MPI αλλά και OpenMP.

Δυνατότητες: Υπάρχουν πολλές καθώς διαθέτει σχεδόν όλους τους τύπους συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης και πολλών ψευδοδυναμικών συμπεριλαμβανομένου του Ultrasoft. Έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει υπολογισμούς για σπιν τροχιακά, μαγνητισμό, φωνόνια και δυναμικές προσομοιώσεις Car-Parinello.

2.8.2 Αρχεία Εισόδου

Τα αρχεία εισόδου διαφοροποιούνται, αναλόγως με το είδος του υπολογισμού που θα εκτελεστεί. Για τους υπολογισμούς της εν λόγω εργασίας χρησιμοποιείται το αρχείο εισόδου PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) για το εκτελέσιμο pw.x του Quantum Espresso το οποίο επιλύει το αυτοσυνεπές πρόβλημα και εκτελεί υπολογισμούς χαλάρωσης της δομής. Μια τυπική δομή αυτού του αρχείου (το συγκεκριμένο παράδειγμα αναφέρεται στο οξειωδιούχο βισμούθιο που μελετήθηκε διεξοδικά και οι ιδιότητές του θα παρουσιαστούν σε επόμενο κεφάλαιο) είναι η παρακάτω:

Παράδειγμα αρχείου PWscf

&control

```
calculation = 'vc-relax', prefix='Bi2O2I2', outdir = 'output'  
nstep = 200, etot_conv_thr = 1.d-6, forc_conv_thr = 1.d-4,  
/
```

&system

```
ibrav = 0, nat = 6, ntyp = 3, ecutwfc = 145,  
occupations='smearing',smearing='methfessel-paxton', degauss=0.015,  
vdw_corr = 'grimme-d2'  
/
```

&electrons

```
diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-7  
/
```

&ions

```
ion_dynamics = 'bfgs'  
/
```

&cell

```
cell_dynamics = 'bfgs', press = 0  
/
```

ATOMIC_SPECIES

```
Bi 208.98 Bi.pw91-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF  
O 16.00 O.pw91-n-kjpaw_psl.0.1.UPF  
I 126.90 I.pw91-n-kjpaw_psl.0.2.UPF
```

K_POINTS (automatic)

6 6 2 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)

4.024116589 0.000000200 0.000024983
0.000000193 4.024117484 0.000002959
0.000064528 -0.000006658 9.038223899

ATOMIC_POSITIONS (crystal)

Bi 0.249992740 0.250001466 0.137410049
Bi 0.750007260 0.749998534 0.862589951
O 0.750015142 0.249985547 -0.000000051
O 0.249984858 0.750014453 0.000000051
I 0.250003632 0.249999880 0.658838208
I 0.749996368 0.750000120 0.341161792

Στο παραπάνω αρχείο μπορούμε να διακρίνουμε τα εξής 9 υποχρεωτικά πεδία εισόδου:

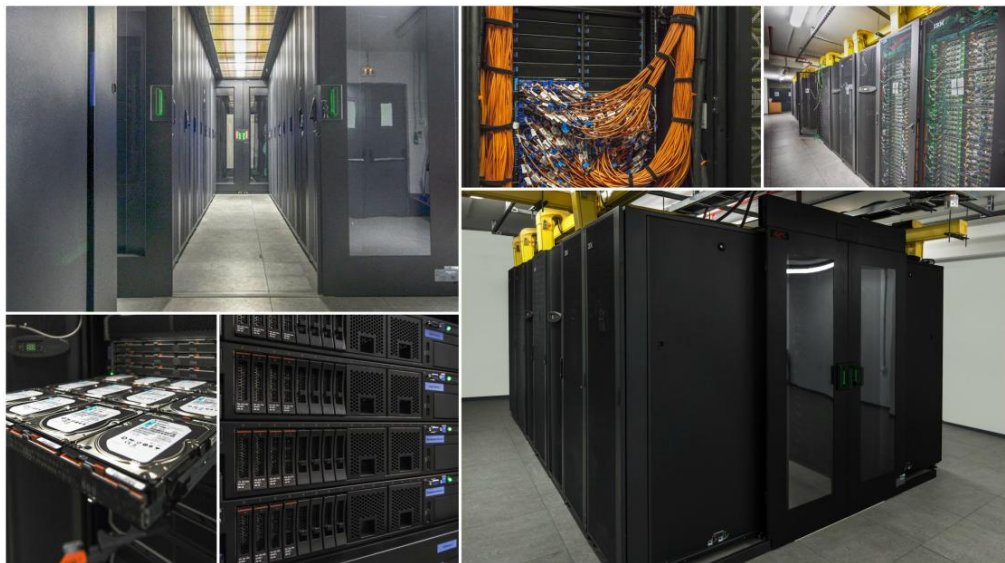
- Στο πεδίο «**control**» ορίζονται οι μεταβλητές που καθορίζουν το είδος του υπολογισμού, ελέγχουν τη ροή του και τα δεδομένα εισόδου και εξόδου. Για παράδειγμα εδώ ορίζεται ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων για την επίλυση του προβλήματος, καθώς και το κριτήριο σύγκλισης της ολικής ενέργειας και των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα. Επίσης ορίζεται αν ο υπολογισμός που θα γίνει είναι απλός αυτοσυνεπής υπολογισμός, χαλάρωση της δομής ή υπολογισμός για τις ενεργειακές ζώνες καταστάσεων.
- Στη συνέχεια τα χαρακτηριστικά του προς μελέτη συστήματος εισάγονται στο πεδίο «**system**». Εδώ ορίζεται ο τύπος bravais του πλέγματος, το πλήθος των ατόμων, χαρακτηριστικά που αφορούν το σπιν, το φορτίο και τις μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος. Επίσης ορίζεται η μέθοδος με την οποία θα ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων.
- Στο πεδίο «**electrons**» εισάγονται οι μεταβλητές που ελέγχουν την αυτοσυνεπή λύση των εξισώσεων Kohn-Sham όπως το κριτήριο σύγκλισης των τροχιακών και ο παράγοντας υποχαλάρωσης της επαναληπτικής διαδικασίας.
- Το όνομα, η μάζα και το ψευδοδυναμικό που θα χρησιμοποιηθεί για κάθε είδος ατόμου ορίζεται στο πεδίο «**atomic_species**».
- Το είδος και οι αρχικές θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα ορίζονται στο πεδίο «**atomic_positions**».
- Αντίστοιχα τα *k-points* που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την ολοκλήρωση στην πρώτη ζώνη Brillouin τοποθετούνται στη θέση «**k-points**».

- Το επονομαζόμενο πεδίο «ions» είναι απαραίτητο όταν ο υπολογισμός περιλαμβάνει μετακίνηση των αρχικών θέσεων των ατόμων όπως στην περίπτωση του υπολογισμού χαλάρωσης της δομής (relaxation) και ορίζει τον τρόπο αριθμητικής επίλυσης για την εύρεση της θέσης των ατόμων.
- Αντίστοιχα όταν τα όρια της κυψελίδας είναι ελεύθερα, κάτι που και πάλι συμβαίνει σε υπολογισμούς χαλάρωσης της δομής, στο πεδίο «cell» καθορίζεται ο τρόπος με τον οποίο θα αλλάζει το σχήμα της κυψελίδας.

2.9 Υπολογιστικό Σύστημα

2.9.1 Το υπολογιστικό σύστημα ARIS

Επειδή οι απαιτήσεις για υπολογιστική ισχύ ήταν αυξημένες, χρησιμοποιήθηκε το εθνικό υπερ-υπολογιστικό σύστημα ARIS το οποίο είναι υπό τη διαχείριση του δικτύου GRNET (Greek Research and Technology Network) [49]. Ο υπερ-υπολογιστής ARIS, όπως ονομάζεται, αποτελείται από 532 υπολογιστικούς κόμβους μοιρασμένους σε τέσσερις νησίδες υπολογιστικών συστημάτων βασισμένων στην πλατφόρμα NeXtScale της IBM και τους επεξεργαστές Intel Xeon E5 v2 τεχνολογίας Ivy Bridge. Οι τέσσερις νησίδες είναι διασυνδεδεμένες σε ένα ενιαίο δίκτυο, ενώ η υποδομή ολοκληρώνεται από ένα αποθηκευτικό σύστημα υψηλών επιδόσεων, μεγέθους 1 Petabyte (τετράκις εκατομμύρια bytes), το οποίο βασίζεται στο IBM Elastic Cloud.

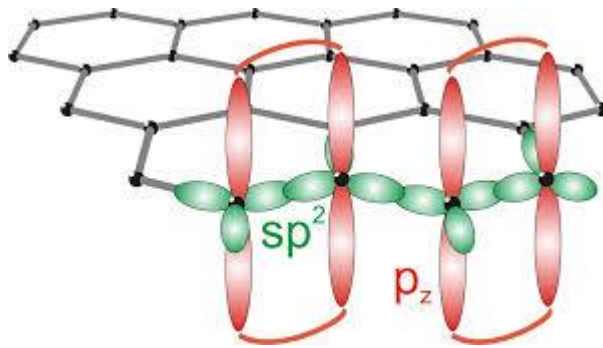


Εικόνα 28: Το υπερ-υπολογιστικό σύστημα ARIS που βρίσκεται στο υπόγειο του υπουργείου παιδείας [49].

Κεφάλαιο 3: Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά

3.1 Το Γραφένιο

Το γραφένιο όπως είπαμε, αποτελεί μια αλλότροπη μορφή του άνθρακα που προκύπτει από την απόσχιση ενός φύλλου ατόμων από τον γραφίτη. Ο χημικός τύπος του άνθρακα είναι s^2p^2 , δηλαδή έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους. Τα s τροχιακά είναι σφαιρικά συμμετρικά, ενώ τα p έχουν κατευθυντικό χαρακτήρα. Τα άτομα του άνθρακα στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό. Τα s τροχιακά αναμειγνύονται με τα p_x , p_y τροχιακά και σχηματίζουν sp^2 κατευθυντικά τροχιακά στο επίπεδο του γραφενίου.



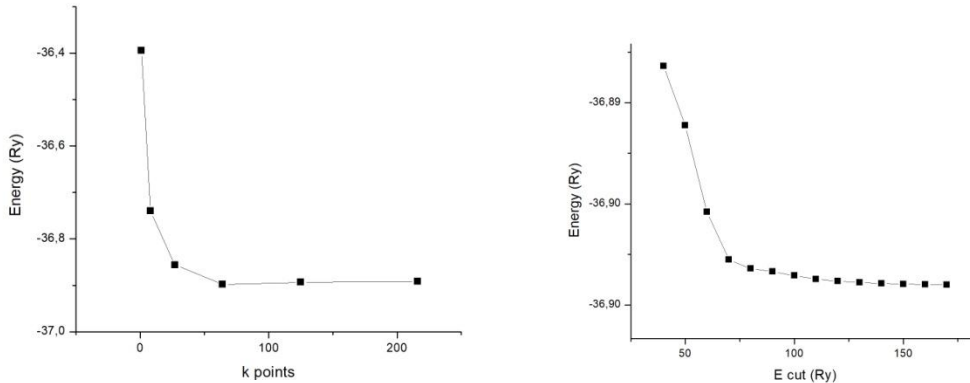
Εικόνα 29: Τα τροχιακά του C στο γραφένιο

Τα υβριδικά τροχιακά όπως φαίνεται στην εικόνα 29 έχουν ισχυρή αλληλεπικάλυψη με τα αντίστοιχα sp^2 τροχιακά των γειτονικών ατόμων άνθρακα δίνοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι το κάθε άτομο άνθρακα πλαισιώνεται από άλλα 3 άτομα με τα οποία σχηματίζει ομοιοπολικούς σ δεσμούς με γωνία 120° . Το τέταρτο τροχιακό p_z έχει ασθενή αλληλεπικάλυψη με τα άλλα p_z τροχιακά με τα οποία δίνει ασθενείς π δεσμούς. Η επίπεδη δομή του γραφενίου και η συνοχή του στο επίπεδο οφείλεται στους σ και π δεσμούς των ατόμων άνθρακα, ενώ τα διαδοχικά φύλλα γραφενίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι το μήκος του δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα στο επίπεδο είναι 1.41 \AA ενώ η απόσταση μεταξύ διαδοχικών φύλλων γραφενίου είναι 3.35 \AA . Οι αλληλεπιδράσεις van den Waals ευθύνονται δηλαδή για τη συνοχή μεταξύ των διαδοχικών φύλλων στο γραφίτη.

Ξεκινώντας τους υπολογισμούς με την DFT γίνεται πρώτα ο προσδιορισμός των δομών που μας ενδιαφέρουν στην διάταξη ισορροπίας (δηλαδή ελάχιστης ενέργειας). Στους υπολογισμούς χρησιμοποιείται το ψευδοδυναμικό PAW (Projector Augmented-Wave) και το συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων εξαρτάται από τον αριθμό σημείων (k -points) του αντίστροφου χώρου και την ενέργεια αποκοπής E_{cut} (E_{cut} : ενέργεια που ορίζουμε για να περιορίσουμε τον αριθμό των επίπεδων κυμάτων βάσης και να οδηγηθούμε σε σύγκλιση, είναι η μέγιστη

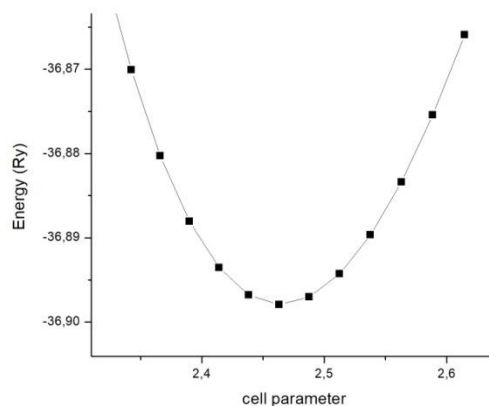
Κεφάλαιο 3: Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά

κινητική ενέργεια για τις κυματοσυναρτήσεις της βάσης), έτσι γίνονται υπολογισμοί ώστε να διαπιστωθεί σύγκλιση της ενέργειας του συστήματος ως προς τα μεγέθη αυτά. Τα αποτελέσματα για το γραφένιο φαίνονται στο Σχήμα 1 που ακολουθεί.



Σχήμα 1 : Σύγκλιση για το γραφένιο της ενέργειας ως προς τον αριθμό σημείων του αντίστροφου χώρου και ως προς την ενέργεια αποκοπής.

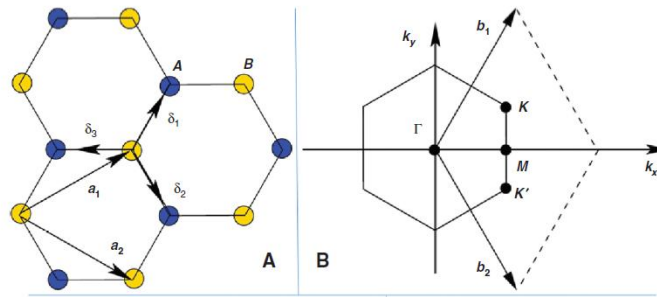
Αφού προσδιοριστούν η ενέργεια αποκοπής και το πλέγμα των σημείων k στον αντίστροφο χώρο για τα οποία τα αποτελέσματα (και συγκεκριμένα, η ολική ενέργεια του συστήματος) συγκλίνουν, οι παράμετροι αυτές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πλεγματικής σταθεράς a του υλικού. Αυτό επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας ως συνάρτηση της σταθεράς a . Τα σχετικά αποτελέσματα δίνουν την καμπύλη του Σχήματος 2, η οποία, όπως αναμένεται, είναι κατά προσέγγιση παραβολική γύρω από το ελάχιστο στο σημείο $a=2.46 \text{ \AA}$. Η τιμή είναι σε εξαιρετική συμφωνία με την πειραματική σταθερά πλέγματος.[50]



Σχήμα 2: Προσδιορισμός σταθεράς πλέγματος του γραφενίου από το ελάχιστο της καμπύλης.

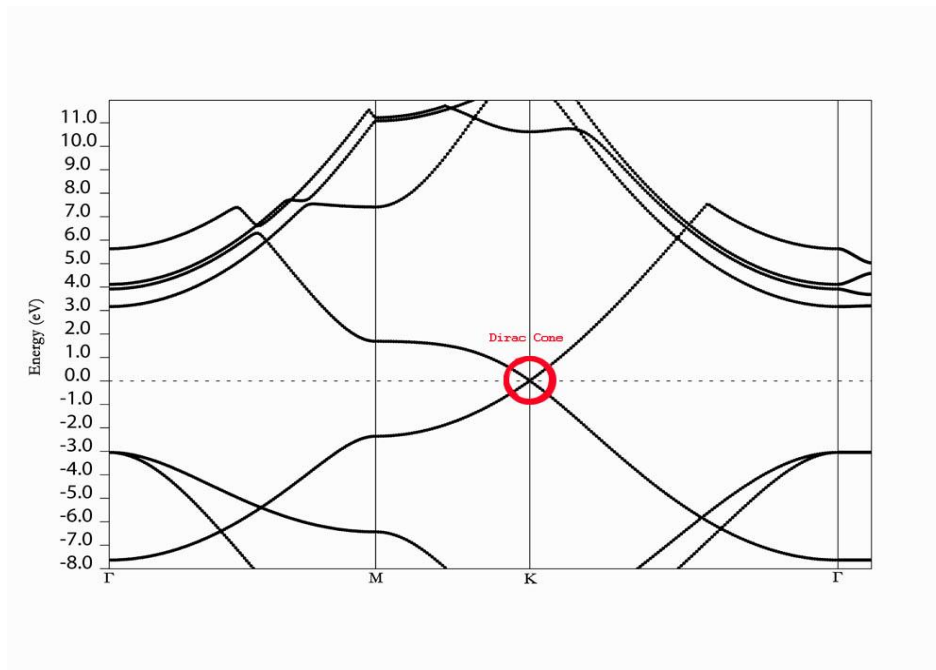
Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου

Στο σχήμα 30 δίνεται το ευθύ και το αντίστροφο πλέγμα της κρυσταλλικής δομής του γραφενίου (δομή honeycomb). Επίσης δίνεται η λεγόμενη μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin με τα σημεία υψηλής συμμετρίας Γ , M και K.



Εικόνα 30: Η μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin του γραφενίου με τις γραμμές υψηλής συμμετρίας Γ M και Γ K.[18]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Σχήματος 3, στο σημείο K του εξαγώνου, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας σχεδόν ακουμπάνε μεταξύ τους στο επίπεδο Fermi σχηματίζοντας τον λεγόμενο κώνο Dirac (σχήμα 3).



Σχήμα 3: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου με το επίπεδο Fermi μεταφερόμενο στο μηδέν.

Το μηδενικό αυτό ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας K προσδίδει στο γραφένιο ημιμεταλλικό χαρακτήρα. Στην περιοχή του κώνου Dirac η σχέση διασποράς, δηλαδή η μεταβολή της ενέργειας του ηλεκτρονίου με τη θέση, είναι γραμμική

υποδεικνύοντας ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά σωματίδια με μηδενική μάζα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι φορείς του φορτίου, ηλεκτρόνια και οπές, που αποκαλούνται φερμιόνια Dirac, να μεταπηδούν πολύ γρήγορα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ώστε το γραφένιο να παρουσιάζει πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η μικρή ηλεκτρική αντίσταση του γραφενίου οφείλεται επίσης στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στα p_z τροχιακά.

Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων γραφενίου

Η πυκνότητα καταστάσεων (Density of states/DOS) μας πληροφορεί για το πλήθος των καταστάσεων που βρίσκονται σε κάθε μικρό ενεργειακό διάστημα συναρτήσει της ενέργειας. Αν $N(E)$ είναι ο ολικός αριθμός καταστάσεων με ενέργεια από μηδέν έως E , τότε ο αριθμός εκείνων που περιέχονται στο διάστημα από E έως $E+\Delta E$ θα ισούται προφανώς με

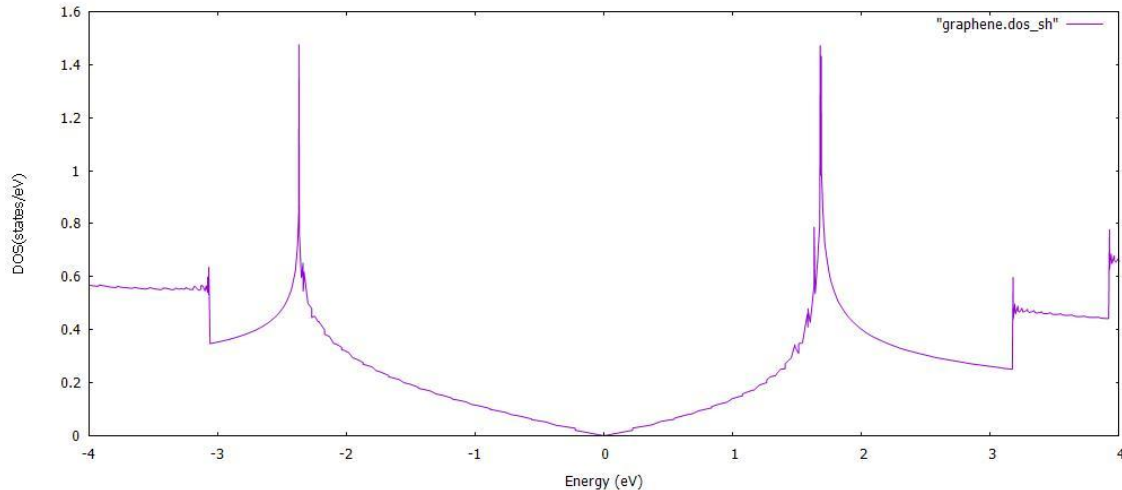
$$\Delta N = N(E+\Delta E) - N(E) \quad (3.1)$$

Οπότε η ζητούμενη πυκνότητα καταστάσεων (αριθμός καταστάσεων ανά μονάδα ενεργειακού διαστήματος) θα δίνεται από τον τύπο:

$$g(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{dN(E)}{dE} \quad (3.2)$$

Η συνάρτηση $g(E)$ είναι καθοριστική για τη συγκέντρωση φορέων. Το πλήθος των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις διαθέσιμες καταστάσεις στην περιοχή ενεργειών ($E, E+dE$) είναι $dn(E) = g(E)f(E)dE$ όπου $f(E)$ η πιθανότητα κατάληψης, δηλαδή η κατανομή Fermi-Dirac.

Στην περίπτωση του γραφενίου παρατηρούμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων είναι συμμετρική ως προς το επίπεδο Fermi και γίνεται μηδενική ακριβώς πάνω σε αυτό. Επειδή όμως δεν υπάρχει ενεργειακή περιοχή όπου η πυκνότητα καταστάσεων να είναι μηδενική, το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος.



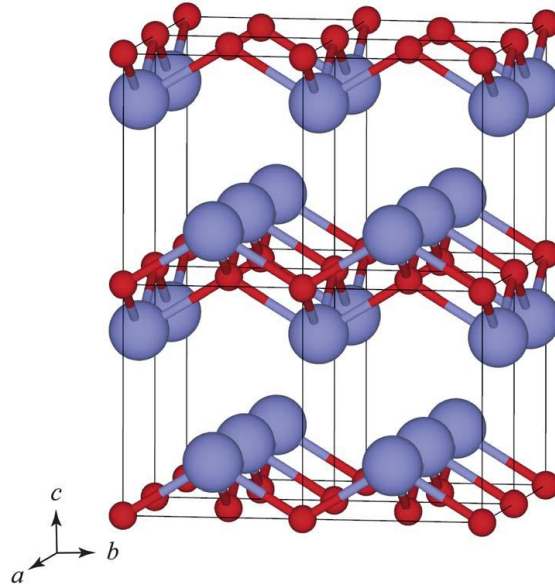
Σχήμα 4: Διάγραμμα ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων γραφενίου (Density of states, DOS) ως συνάρτηση της ενέργειας. Η ενέργεια του επιπέδου Fermi έχει οριστεί ως η μηδενική ενέργεια αναφοράς.

3.2 Το μονοξείδιο του κασσιτέρου (SnO)

Το μονοξείδιο του κασσιτέρου (SnO) είναι ένα ενδιαφέρον ημιαγωγίμο υλικό και είναι πολλά υποσχόμενο για μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογικών εφαρμογών. Στις τελευταίες δεκαετίες, το SnO έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό ανόδου για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου και για την παραγωγή αλάτων κασσιτέρου για ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [51]. Πρόσφατα, το SnO έχει προσελκύσει περισσότερη προσοχή στις ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές επειδή είναι ένα σπάνιο παράδειγμα ενός ημιαγωγίμου οξειδίου με διπολική αγωγιμότητα που μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί. Ωστόσο, το SnO διαθέτει σχετικά μικρό σε μέγεθος έμμεσο χάσμα ζώνης περίπου στα $\sim 0.7\text{eV}$ σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις [52]. Αυτό το στενό χάσμα ζώνης περιορίζει τις τεχνολογικές εφαρμογές του SnO σε περιοχές όπως η φωτοκατάλυση και διαφανή αγωγιμότητα [53].

Τα ημιαγωγίμα οξείδια παίζουν σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές ηλεκτρονικών συσκευών. Λόγω της μεγάλης ενεργού μάζας των οπών (πλήρως κατειλημμένες ζώνες O-p), οι περισσότεροι από τους γνωστούς ημιαγωγούς οξειδίων είναι *n*-τύπου. Μεταξύ των λίγων γνωστών ημιαγωγών οξειδίων τύπου *p*, το SnO έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω της υψηλής κινητικότητας των οπών του.

Εκτός αυτού, η μετατροπή του σε ημιαγωγό τύπου *n* μπορεί να επιτευχθεί με νόθευση (doping) με Y ή Sb, κάνοντας το SnO ένα διπολικό αγωγίμο οξείδιο. Εκτός από τις συναρπαστικές ηλεκτρονικές εφαρμογές, έχει παρατηρηθεί υπεραγωγιμότητα υπό εφαρμογή πίεσης [54]. Έχει ενδιαφέρον ότι η κρυσταλλική δομή του SnO είναι η ίδια με αυτή του εκτενώς μελετημένου υπεραγωγού με βάση το Fe, FeSe οπότε θα μπορούσε να συνδεθεί η υπεραγωγιμότητά του με αυτή του FeSe [55].

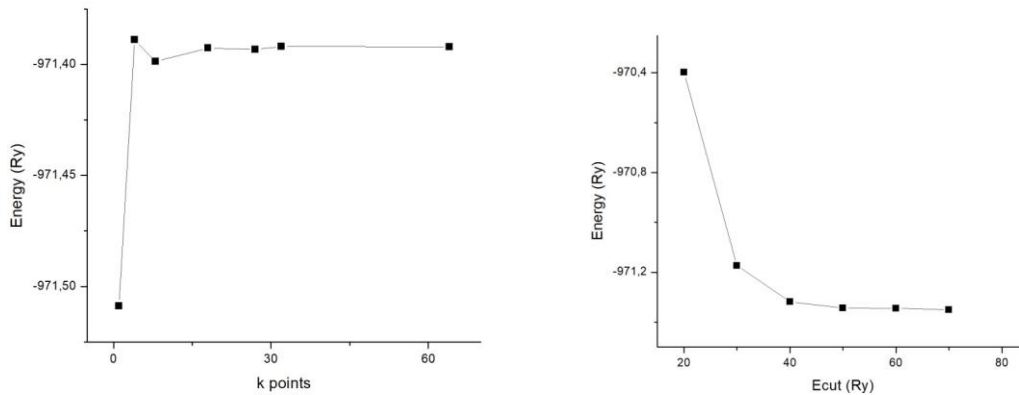


Εικόνα 31: Κρυσταλλική δομή του SnO (P4/nmm). (Sn: μωβ, O: κόκκινες σφαίρες)

Το μονοξείδιο του κασσίτερου κρυσταλλώνεται σε τετραγωνική δομή, και συγκεκριμένα, στην τετραγωνική ομάδα συμμετρίας χώρου P4/nmm. Η δομή αυτή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 31, αποτελείται από στρώματα τα οποία συγκρατώνται κυρίως με σχετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals (όπως δηλαδή στην περίπτωση του γραφίτη). Αξίζει να σημειωθεί ότι η δομή του SnO είναι πρότυπη δομή για πλήθος άλλων υλικών, μεταξύ αυτών και τα στρωματικά οξειδία του βισμούθιου που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια.

Ξεκινώντας τους υπολογισμούς με τη DFT όπως και για το γραφένιο, γίνεται πρώτα ο προσδιορισμός της δομής ισορροπίας. Στους υπολογισμούς χρησιμοποιείται το ψευδοδυναμικό Ultrasoft και το συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής PW91 (Perdew-Wang 91). Το αποτέλεσμα μεταβάλλεται ανάλογα με τον αριθμό σημείων k του αντίστροφου χώρου (k -points) και την ενέργεια αποκοπής E_{cut} , έτσι γίνονται υπολογισμοί ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση της ενέργειας του συστήματος ως προς τα μεγέθη αυτά. Από τα αποτελέσματα της σύγκλισης, επιλέγεται η ενέργεια αποκοπής $E_{cut}=75$ και το k -grid=48 για τους υπολογισμούς των σταθερών πλέγματος και των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Τα αποτελέσματα της σύγκλισης για το SnO φαίνονται στο Σχήμα 5 που ακολουθεί.

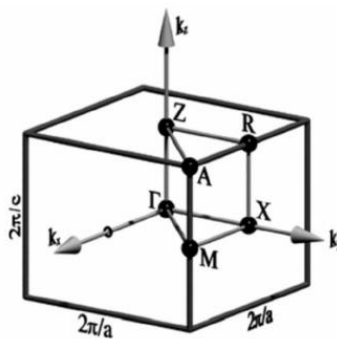
Κεφάλαιο 3: Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά



Σχήμα 5 : Σύγκλιση για το SnO της ενέργειας ως προς τον αριθμό σημείων του αντίστροφου χώρου και ως προς την ενέργεια αποκοπής.

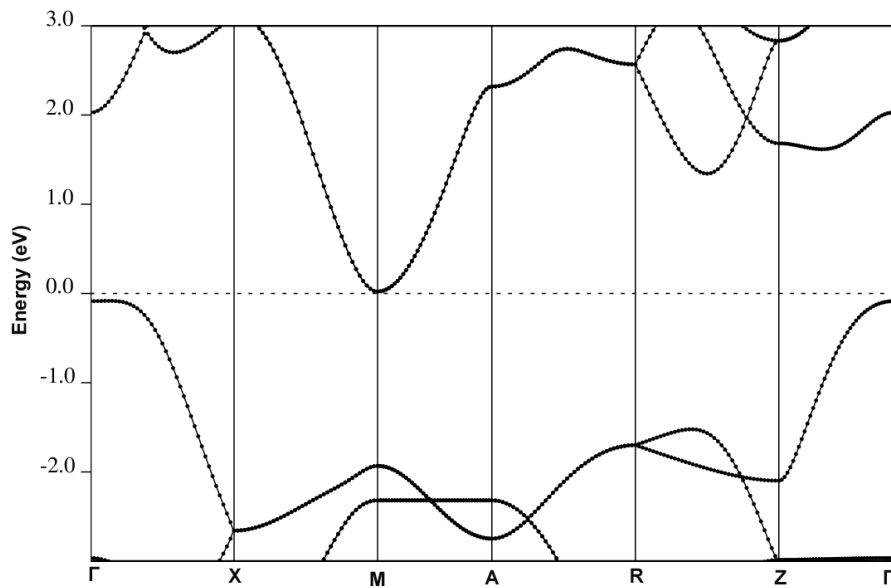
Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητα καταστάσεων του SnO

Οι ευθείες υψηλής συμμετρίας του SnO στη μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin φαίνονται στην Εικόνα 32 που ακολουθεί.



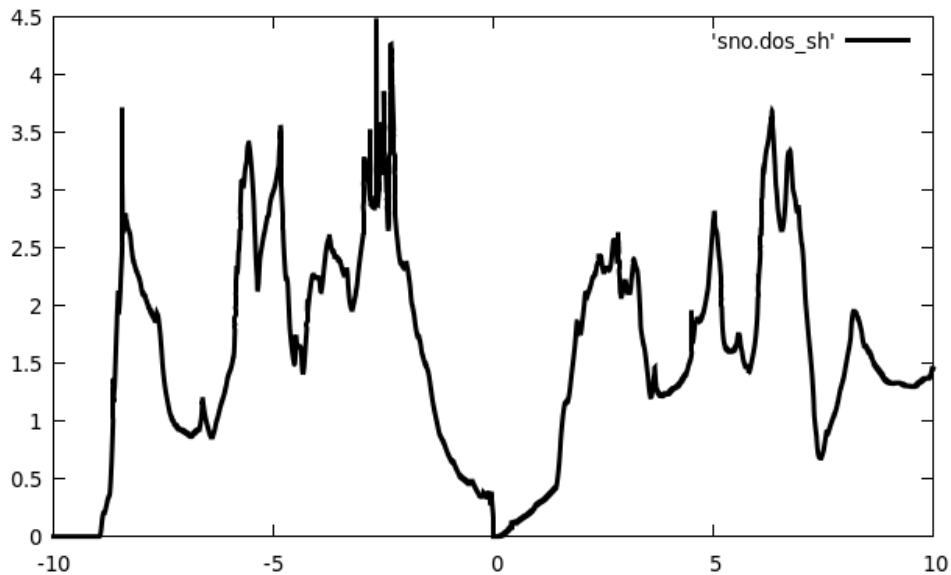
Εικόνα 32: Η πρώτη ζώνη Brillouin για το τετραγωνικό πλέγμα του SnO και τα σημεία υψηλής συμμετρίας αυτής.

Από τους υπολογισμούς προκύπτει το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του σχήματος 6. Παρατηρούμε πως το SnO παρουσιάζει ημιμεταλλική συμπεριφορά έμμεσου χάσματος το οποίο είναι πολύ μικρό. Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών κοντά στο χάσμα μπορεί να χωριστεί σε 2 ζώνες σθένους και μια ζώνη αγωγιμότητας. Η δεύτερη ζώνη σθένους κυριαρχείται από τα s τροχιακά του O, ενώ η πρώτη ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας από τα p τροχιακά του O και τα s, p και d τροχιακά του Sn [53].



Σχήμα 6: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του SnO με το επίπεδο Fermi μετατοπισμένο στο μηδέν.

Στο Σχήμα 7 που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα για την ηλεκτρονική πυκνότητα του SnO.



Σχήμα 7: Διάγραμμα ηλεκτρονική πυκνότητας καταστάσεων SnO όπου το επίπεδο Fermi έχει οριστεί στο μηδέν.

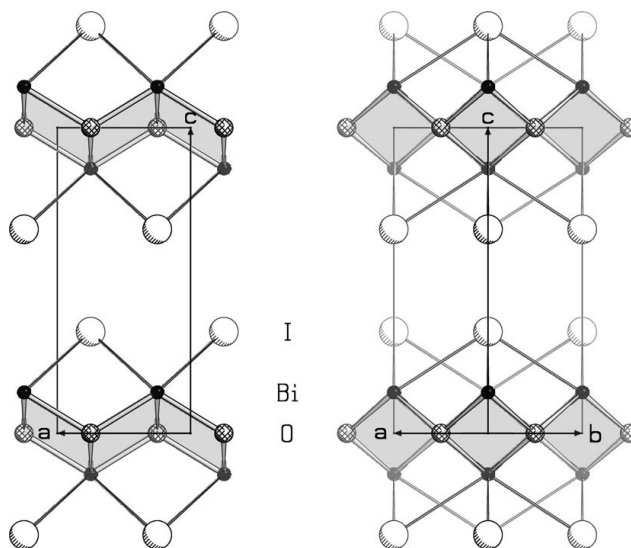
Όσον αφορά το διάγραμμα της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων του SnO, αυτή δίνεται στο Σχήμα 7 (ως συνάρτηση της ενέργειας). Τα αποτελέσματα DOS είναι σε συμφωνία με αυτά του Σχήματος 6 για τις ενεργειακές ζώνες και καταδεικνύουν ότι το μονοξείδιο του SnO έχει ένα μικρό ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους (κάτω από την ενέργεια μηδέν στο σχήμα) και της ζώνης αγωγιμότητας (θετικές ενέργειες). Θα

πρέπει να τονιστεί βέβαια, ότι λόγω γνωστής αδυναμίας των συνηθισμένων συναρτησιακών συσχέτισης και ανταλλαγής (όπως είναι το PW91 που χρησιμοποιήθηκε εδώ), το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα (0.104 eV) είναι αισθητά μικρότερο από την πειραματικά μετρούμενη τιμή (0.7 eV) [56]. Η απόκλιση από την πειραματική τιμή για το υπολογισμένο ενεργειακό χάσμα μπορεί να μικρύνει αν χρησιμοποιηθούν επιπλέον διορθώσεις στην DFT, όπως για παράδειγμα προκύπτουν από τα προαναφερθέντα υβριδικά τροχιακά που περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Κάτι τέτοιο έγινε στην περίπτωση των οξειδίων του βισμούθιου που θα συζητηθούν στα δύο επόμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 4 : Το οξειωδιούχο Βισμούθιο

Σε αυτό και το επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε πρωτότυπα αποτελέσματα σχετικά με στρωματικά υλικά που έχουν ως βάση το βισμούθιο. Συγκεκριμένα, θα αναλύσουμε τις ιδιότητες (δομικές και ηλεκτρονικές) του οξειωδιούχου βισμούθιου (BiOI) και οξυσεληνιοδιούχου βισμούθιου ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$). Ως στρωματικές δομές, τα υλικά αυτά μπορούν εν γένει, με κατάλληλη επεξεργασία ή μεθόδους ανάπτυξης, να απομονωθούν ως φύλλα ενός ή λίγων στρωμάτων.

Τα απλά αλογονίδια οξειδίου του βισμούθιου BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ανακαλύφθηκαν ήδη από τον 19ο αιώνα. Οι δομές τους προσδιορίστηκαν αρχικά γύρω στο 1941 από δεδομένα περίθλασης σκόνης, ενώ πλήρης κρυσταλλική ανάλυση έγινε για το BiOCl και το BiOBr περίπου μισό αιώνα αργότερα [57]. Οι τρεις ενώσεις είναι ισοτυπικές και κρυσταλλοποιούνται στην ομάδα συμμετρίας χώρου $P4/nmm$ (τύπος δομής PbFCl). Η ατομική διάταξη αποτελείται από τετραγωνικά $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ στρώματα τα οποία είναι σε "σάντουιτς" από δύο στρώματα αλογόνου (εικόνα 33). Τα στρώματα Bi_2O_2 είναι παρόμοια με αυτά που εμφανίζει η δομή του SnO .



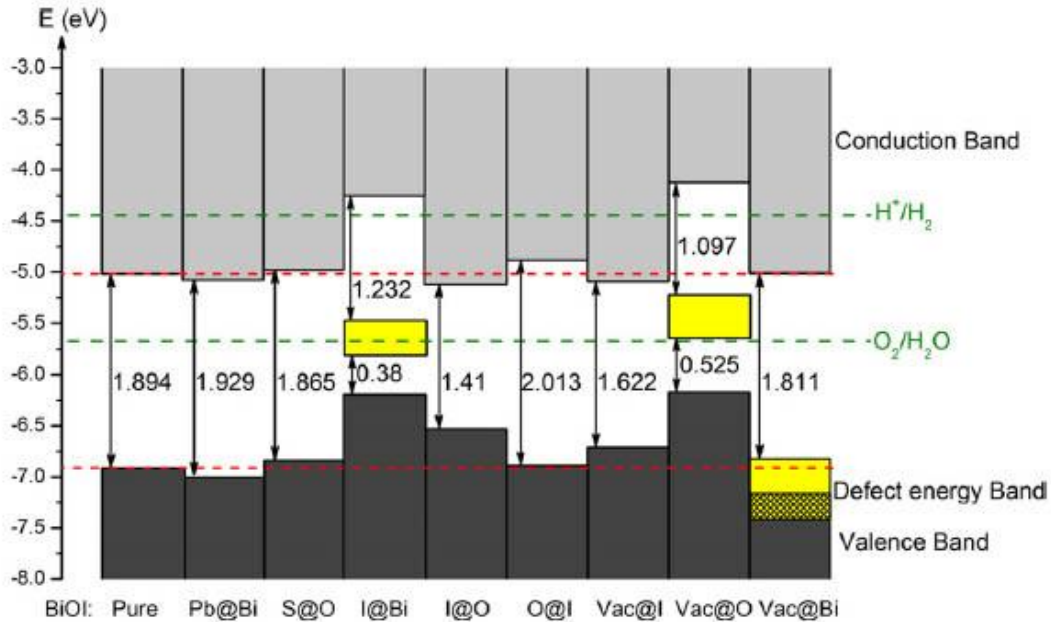
Εικόνα 33: Η δομή του BiOI όπως φαίνεται από τα επίπεδα $[010]$ (αριστερά) και $[110]$ (δεξιά). Η σκιασμένη περιοχή είναι τα επίπεδα του Bi_2O_2 . [57]

Τα γειτονικά στρώματα $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{X}_2$ αλληλεπιδρούν κυρίως με δυνάμεις Van-der-Waals, κάτι που θα καταδειχτεί και με τα αποτελέσματα που θα περιγραφούν παρακάτω. Από το BiOCl προς το BiOI η παράμετρος πλέγματος a αυξάνεται μόνο κατά 0.1 \AA (από 3.89 \AA έως 3.98 \AA) ενώ η κρυσταλλική σταθερά c αυξάνεται κατά 1.8 \AA (από 7.35 \AA έως 9.13 \AA) [57].

4.1 Το οξειωδιούχο βισμούθιο (BiOI)

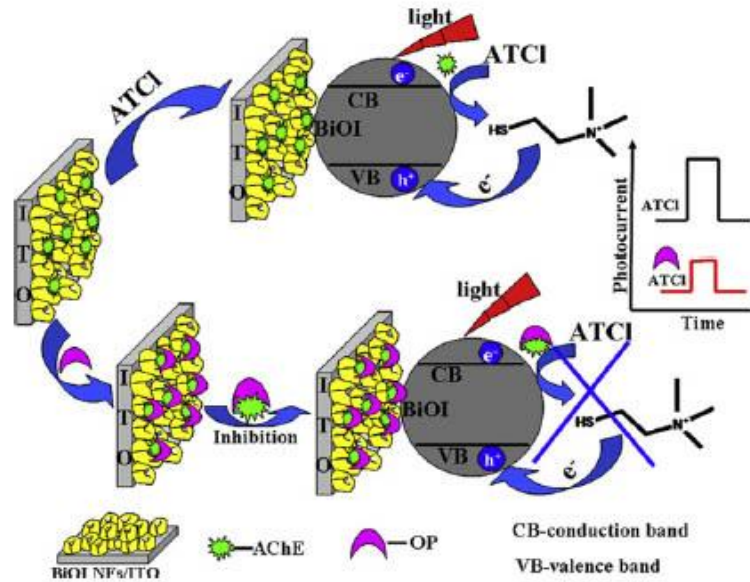
Το οξειωδιούχο βισμούθιο (BiOI) είναι μια σημαντική V-VI-VII τριμερής ένωση με χαρακτηριστική δομή στρωματικής ένωσης από πλάκες Bi_2O_2 διαστρωμένες με διπλές πλάκες ατόμων αλογόνου. Το BiOI έχει κινήσει το ενδιαφέρον γιατί είναι ιδανικό ως ένας νέος φωτοκαταλύτης ορατού φωτός λόγω των μοναδικών του ιδιοτήτων και των εξαιρετικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων [58-59]. Παραδοσιακά φωτοκαταλυτικά υλικά όπως το TiO_2 ανταποκρίνονται μόνο στο υπεριώδες φως λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.0–3.2eV) με αποτέλεσμα τη χαμηλή φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα. Για αυτό το λόγο είναι σημαντική η ανάπτυξη νέων υλικών με υψηλή δραστηριότητα. Μια από τις σημαντικές εφαρμοφές της φωτοκαταλυτικής αυτής δραστηριότητας είναι στην αποικοδόμηση του methyl-orange. Η μεγάλη σταθερότητα και η μη βιοδιασπώμενη φύση των συνθετικών βαφών, όπως το methyl-orange, που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία αποτελούν σοβαρή απειλή για την υδρόβια ζωή [60]. Το 2008, οι Zhang et al. παρασκεύασαν σκόνες BiOX χρησιμοποιώντας σολβοθερμική μέθοδο και αξιολόγησαν τις φωτοκαταλυτικές τους δράσεις στην αποικοδόμηση του methyl-orange [61]. Βρήκαν ότι όλα τα δείγματα BiOX ήταν φωτοκαταλυτικά δραστικά και το BiOI παρουσίασε εξαιρετική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία και ορατό φως. Ανάλογα με το διαφορετικό αλογόνο, οι φυσικές ιδιότητες (όπως το ενεργειακό χάσμα κλπ.) αλλάζουν, και έτσι και αλλάζουν και οι φωτοκαταλυτικές επιδόσεις τους. Για παράδειγμα, η αποικοδόμηση του methyl-orange από τα BiOCl, BiOBr και BiOI ήταν περίπου 17%, 25% και 95%, αντιστοίχως (όλοι αυτοί οι λόγοι αποικοδόμησης του methyl-orange είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτό τον γνωστό φωτοκαταλύτη P25, ~ 10%) [42]. Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση του BiOI αποδίδεται στο κατάλληλο ενεργειακό κενό. Καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του αλογόνου, το διάκενο ζώνης του BiOX μειώνεται: ~ 3,9 eV για το BiOF, ~ 3,5 eV για το BiOCl, ~ 2,8 eV για το BiOBr, και ~ 1,9 eV για το BiOI [62].

Ωστόσο, το μικρό ενεργειακό χάσμα του BiOI οδηγεί σε αυξημένο ρυθμό ανασυνδυασμού των φωτοδιεγερμένων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό γίνονται τροποποιήσεις για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του BiOI. Μεταξύ των μεθόδων τροποποίησης, η νόθευση ή η δημιουργία κενών θέσεων είναι ιδιαίτερα σύνηθες. Για την βαθύτερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των σημειακών ατελειών οι Wen-Wu Dai και Zong_Yan Zhao [63] μελέτησαν τρεις τύπους σημειακών ατελειών: (1) την αντικατάσταση από τα Pb/S των Bi/O, τα οποία είναι τα πλησιέστερα γειτονικά στοιχεία για τα υποκατεστημένα άτομα στον περιοδικό πίνακα, (2) την κατάληψη θέσης Bi/O από I ή την κατάληψη θέσης I από O, και (3) την ατέλεια κενής θέσης με την απομάκρυνση ενός ατόμου από τα Bi / O / I στο BiOI, το οποίο αντιπροσωπεύει τη μη στερεοχημική αναλογία στον πραγματικό φωτοκαταλύτη BiOI. Η μεταβολή στο ενεργειακό χάσμα φαίνεται στην εικόνα 34 που ακολουθεί.



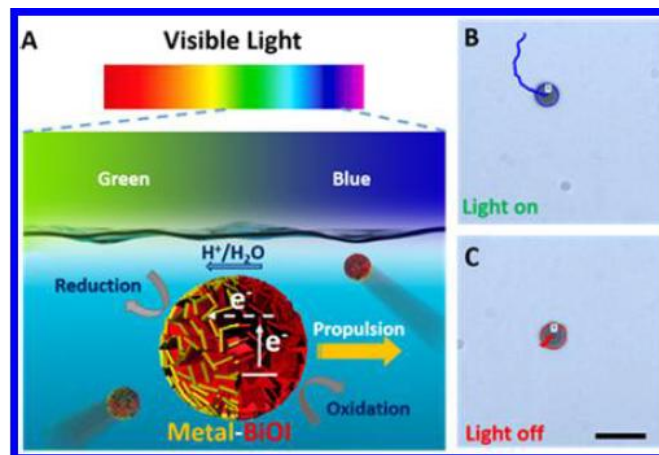
Εικόνα 34: Οι μεταβολές στο ενεργειακό χάσμα του καθαρού BiOI σε σχέση με τα τροποποιημένα με ατέλειες BiOI. [63]

Μια άλλη εφαρμογή είναι η δημιουργία βιοαισθητήρων υψηλής ευαισθησίας και εκλεκτικότητας για τη φωτοηλεκτροχημική ανίχνευση οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (OPs) με ένα νέο συνθετικό BiOI σε νανοφολλίδες (BiOINFs) που λειτουργεί ως φωτοευαίσθητο ηλεκτρόδιο. Αυτό γίνεται με την ενσωμάτωση των BiOINFs στα βιομόρια της ακετυλοχολινεστεράσης (AChE) και δίνουν ένα νέο υβρίδιο AChE-BiOINFs, με μια τρισδιάστατη πορώδη πλατφόρμα βιοαισθητήρα. Μετά την ακτινοβολία με ορατό φως, η βιολειτουργική φωτοκάθοδος (AChE-BiOINFs/ITO) μπορεί να παράγει καθοδικό ρεύμα, το οποίο επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη των OPs, λόγω της προκαλούμενης αναστολής της AChE. Αναπτύσσεται έτσι ένας νέος τύπος βιοαισθητήρα για οργανοφωσφορικές ενώσεις με γρήγορη και έγκυρη απόκριση στην ενεργοποίηση με ορατό φως [64].



Εικόνα 35: Απεικόνιση της βασικής αρχής φωτοηλεκτροχημικής εξουδετέρωσης των OP σύνθετων με τη χρήση AChE-BiOINFs/ITO. Μετά την ακτινοβόληση με ορατό φως, η βιολειτουργική φωτοκάθοδος (AChE-BiOINFs / ITO) μπορεί να παράγει καθοδικό ρεύμα, το οποίο επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη των OPs, λόγω της προκαλούμενης αναστολής της AchE.[64]

Σε μια άλλη εφαρμογή νανομηχανικού συστήματος με μικροκινητήρες Janus ορατού φωτός που βασίζονται σε μικροσφαίρες BiOI με ένα ημισφαίριο επικαλυμμένο με μεταλλικό στρώμα, μετά την έκθεση σε ορατό φως, τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του BiOI παγιδεύονται στο μεταλλικό στρώμα, με αποτέλεσμα ένα καθαρό αρνητικό φορτίο στην μεταλλική πλευρά, ενώ στην πλευρά του BiOI, ιόντα H^+ παράγονται από την οξείδωση του νερού και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια (εικόνα 36) [65].



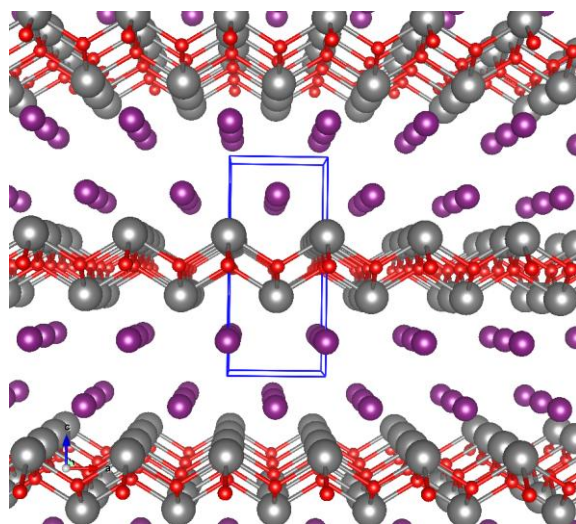
Εικόνα 36: (A) Σχηματική απεικόνιση μικροκινητήρα Janus με μεταλλικό BiOI κινούμενο με ορατό φως (B, C) Τροχιές που απεικονίζουν την απόσταση που διανύθηκε από τους μικροκινητήρες κάτω από το πράσινο φως επιπέδου 1 (43.900lux) και πράσινο φως επιπέδου 5 (φωτισμός φόντου, 100 lux) για 30 δευτερόλεπτα, αντίστοιχα. [65]

Για να εξισορροπηθεί το ηλεκτρικό φορτίο, τα ιόντα H^+ μεταναστεύουν μέσα στο διπλό στρώμα που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μικροκινητήρα σε καθαρό νερό από την πλευρά του $BiOI$ προς την μεταλλική πλευρά. Εκεί, τα ιόντα H^+ καταναλώνονται στην αντίδραση αναγωγής, ολοκληρώνοντας την φωτοχημική αντίδραση. Η κίνηση των ιόντων H^+ συνοδεύεται από αντίστοιχη ηλεκτροσμωτική ροή μορίων νερού στην μεταλλική πλευρά, προκαλώντας καθαρή μετατόπιση του σωματιδίου και προωθεί τον μικροκινητήρα $BiOI$ με την πλευρά του $BiOI$ προς τα εμπρός [65].

Ετεροδομές $BiOI/BiOBr$, που έχουν μελετηθεί και που συντέθηκαν με απλή μέθοδο χημικής προσβολής χρησιμοποιώντας οξικό οξύ και KI ως παράγοντες προσβολής που αντιδρούν με σωματίδια $BiOBr$, παρουσίασαν πιο αποτελεσματικές φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες από ότι η καθαρή μορφή του $BiOI$ και του $BiOBr$ για την αποικοδόμηση του methyl orange (MO) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός ($\lambda > 420$ nm), η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που προκαλούνται από το σχηματισμό της ετεροδομής $BiOI-BiOBr$. Η τελευταία αυτή δομή είναι σημαντική για τη φωτοκάταλυση στον καθαρισμό των νερών από επικίνδυνες οργανικές βαφές [66].

4.2 Υπολογισμοί DFT για το $BiOI$

Το $BiOI$ έχει τετραγωνική δομή και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου $P4/nmm$ (No.129). Οι παράμετροι πλέγματος στον καθαρό κρύσταλλο $BiOI$ είναι $a = b = 3.984$ Å, $c = 9.128$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $c/a = 2,291$, $V = 144,882$ Å³ [67]. Το καθαρό $BiOI$ έχει μια τυπική στρωματοποιημένη δομή με μια διατεταγμένη συστοιχία από στρώματα πέντε ατόμων στην αλληλουχία του $-I-Bi-O-Bi-I-$ κατά μήκος της κατεύθυνσης του άξονα c . Υπάρχει τετραγωνική δομή με ένα άτομο O στο κέντρο που συνδέεται με τέσσερα άτομα Bi , και κάθε άτομο Bi συνδέεται με τέσσερα άτομα O κατασκευάζουν το $[BiO_4]$ τετράεδρο που εναλλάσσεται με τα ενδιάμεσα άτομα I .

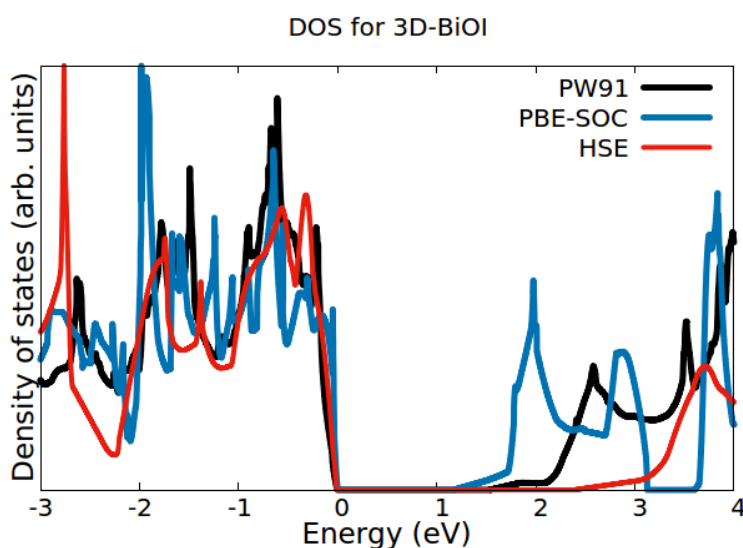


Εικόνα 37 : Τρισδιάστατη απεικόνιση του $BiOI$ (Bi: γκρι O: κόκκινο I: μωβ) Η μοναδιαία κυψελίδα φαίνεται με την μπλε γραμμή.

Για τον θεωρητικό υπολογισμό των παραμέτρων του πλέγματος του BiOI χρησιμοποιήσαμε τρεις διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, έγιναν υπολογισμοί με το DFT συναρτησιακό PW91 και χωρίς αλληλεπιδράσεις van der Waals (vdW), υπολογισμοί με την λεγόμενη μέθοδο DFT-D2 που συμπεριλαμβάνει δυνάμεις vdW και με τις αρχικές παραμέτρους της μεθόδου (αποτελέσματα DFT-D2*) ή με τις παραμέτρους αυτές πολλαπλασιασμένες με τον παράγοντα 3/4 (αποτελέσματα DFT-D2**). Ο Πίνακας 1 που ακολουθεί δείχνει τα αποτελέσματα των τριών μεθόδων DFT για τις σταθερές πλέγματος ισορροπίας του BiOI, σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές [68,69]. Τα αποτελέσματα για τη σταθερά πλέγματος c δείχνουν ότι οι αλληλεπιδράσεις vdW είναι σημαντικές για αυτό το στρωματοποιημένο υλικό, όπως αναμενόταν. Στη συνέχεια παρουσιάζουμε αποτελέσματα βάσει της μεθοδολογίας DFT-D2 **, οι προβλέψεις της οποίας για τις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα.

	a (Å)	c(Å)
Experiment [68]	3.983	9.170
Experiment [69]	3.994	9.149
DFT (PW91)	4.032	10.250
DFT-D2*	4.023	9.049
DFT-D2**	4.025	9.140

Πίνακας 1: Σταθερές πλέγματος ισορροπίας για το BiOI από τους υπολογισμούς DFT



Σχήμα 8: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για τον τρισδιάστατο στρωματικό κρύσταλλο BiOI. Η μαύρη γραμμή παρουσιάζει αποτελέσματα με το GGA-PW91 συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης, η μπλε γραμμή με το GGA-PBE συναρτησιακό και συμπεριλαμβάνει την σύζευξη σπιν-τροχιάς (σπιν-orbit coupling, SOC), ενώ η κόκκινη δείχνει τα αποτελέσματα για το υβριδικό συναρτησιακό HSE.

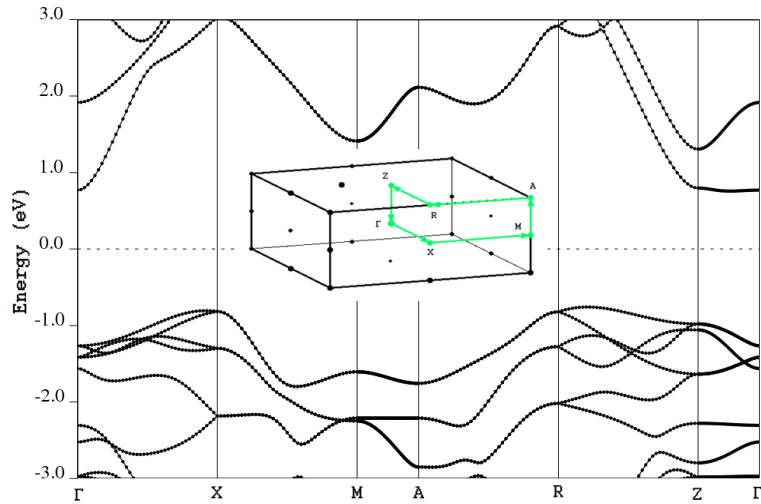
Το Σχήμα 8 παρουσιάζει τα αποτελέσματα για την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) του τρισδιάστατου στρωματικού BiOI. Ο μηδενισμός της ενέργειας ορίστηκε στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Τα αποτελέσματα δίνονται για το συναρτησιοειδές PW91-GGA xc-functional (μαύρη γραμμή, το υπολογισμένο ενεργειακό κενό είναι ίσο με $E_g=1,52$ eV), με το συναρτησιοειδές PBE-GGA με σύζευξη σπιν-τροχιάς (SOC) (μπλε γραμμή, $E_g = 1,17$ eV) και για το υβριδικό συναρτησιοειδές HSE (κόκκινη γραμμή, $E_g = 2,38$ eV).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μερικά σημαντικά χαρακτηριστικά του BiOI. Καταρχάς, υπάρχει ενεργειακό χάσμα, δηλαδή το υλικό είναι ημιαγωγός, η τιμή όμως του χάσματος εξαρτάται από τις λεπτομέρειες του υπολογισμού. Συγκεκριμένα, η περιγραφή της σύζευξης σπιν-τροχιάς φαίνεται ότι είναι απαραίτητη, αφού δίνει μία μη-αμελητέα διαφοροποίηση στο χάσμα κατά περίπου 0,35 eV, κάτι που αναμένεται για ενώσεις του βισμούθιου. Επιπλέον, αυτή είναι η πρώτη περίπτωση που διαπιστώνουμε ότι η χρήση διορθώσεων στην DFT, όπως για παράδειγμα περιγράφονται από το υβριδικό συναρτησιακό HSE, ανοίγει το ενεργειακό χάσμα από 1,52 eV σε 2,38 eV. Δυστυχώς, επί του παρόντος δεν είναι δυνατός ένας υπολογισμός που να συνδυάζει υβριδικό συναρτησιακό και την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Μπορούμε όμως να εκτιμήσουμε με βάση τα παραπάνω ότι ένας τέτοιος υπολογισμός θα έδινε μία τιμή κοντά στο πειραματικά μετρούμενο ενεργειακό χάσμα του BiOI που είναι περίπου 2,04 eV [68].

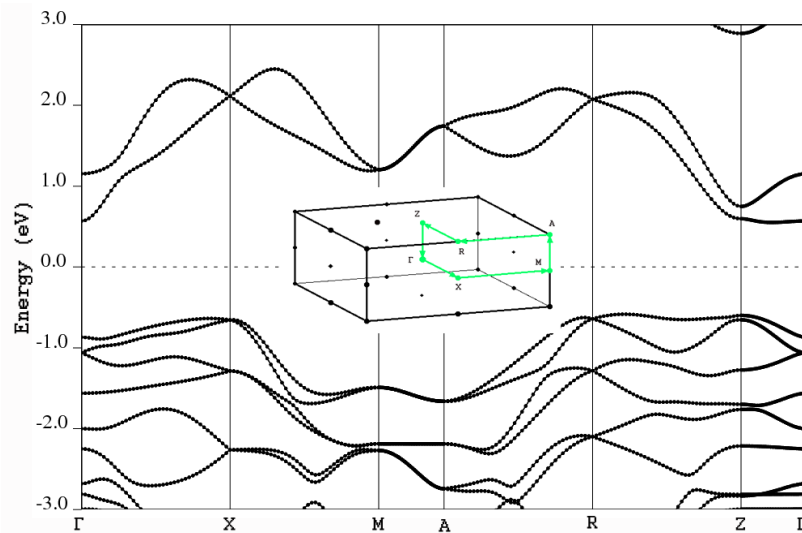
Περισσότερες λεπτομέρειες για την ηλεκτρονική δομή του BiOI περιέχονται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του υλικού. Στο Σχήμα 9 δίνουμε αυτό το διάγραμμα βάσει υπολογισμών με το GGA-PW91 συναρτησιακό και χωρίς την σύζευξη σπιν-τροχιάς, ενώ στο Σχήμα 10 δίνουμε παρόμοιο διάγραμμα στο οποίο συμπεριλαμβάνεται και η αλληλεπίδραση SOC. Όπως προκύπτει από τα δύο αυτά διαγράμματα, το BiOI έχει άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα που είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, και μάλιστα, όταν συμπεριλαμβάνεται ο όρος SOC (που για μία ακόμη φορά φαίνεται ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τις ενώσεις του βισμούθιου), το χάσμα γίνεται οριακά άμεσο.

Άλλο σημείο που αξίζει να σημειωθεί με βάση αυτά τα διαγράμματα είναι το ότι η ζώνη αγωγιμότητας δεν εμφανίζει σημαντική διασπορά για διάδοση κάθετα στα στρώματα, ενώ οι ζώνες σθένους έχουν κάποιο εύρος. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας είναι εν πολλοίς παγιδευμένα μέσα στα στρώματα, ενώ οι οπές στις ζώνες σθένους μπορούν εν γένει να κινηθούν και μέσα στα στρώματα, αλλά και κάθετα σε αυτά.

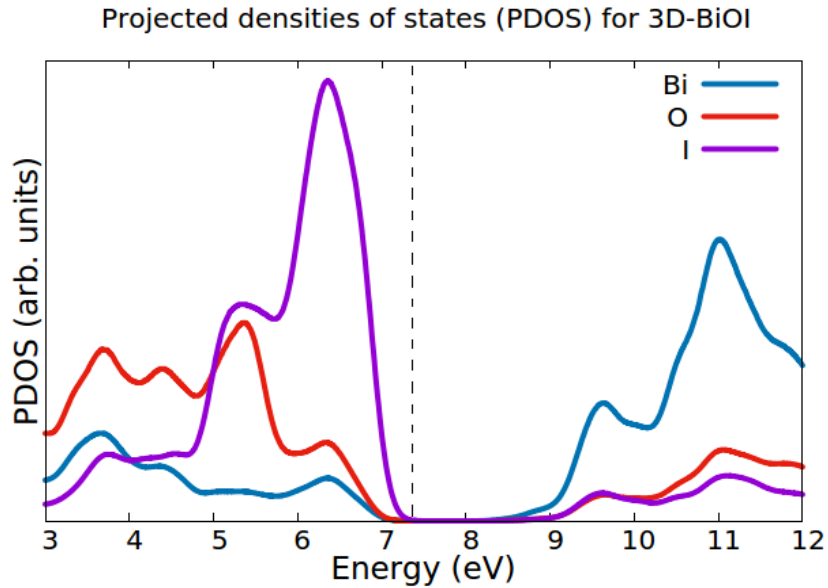
Κεφάλαιο 4 : Το οξειδιοχό Βισμούθιο



Σχήμα 9: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του τρισδιάστατου BiOI υπολογισμένο με το συναρτησιοειδές PW91 GGA xc-functional (η σύζευξη σπιν - τροχιάς δεν συμπεριλαμβάνεται). Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού.



Σχήμα 10: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του τρισδιάστατου στρωματικού BiOI με σύζευξη σπιν-τροχιάς, και υπολογισμένου με το συναρτησιοειδές PBE GGA xc-functional). Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Το ένθετο στην εικόνα δείχνει την πρώτη ζώνη Brillouin του τετραγωνικού κρυστάλλου με τα σημεία υψηλης συμμετρίας.

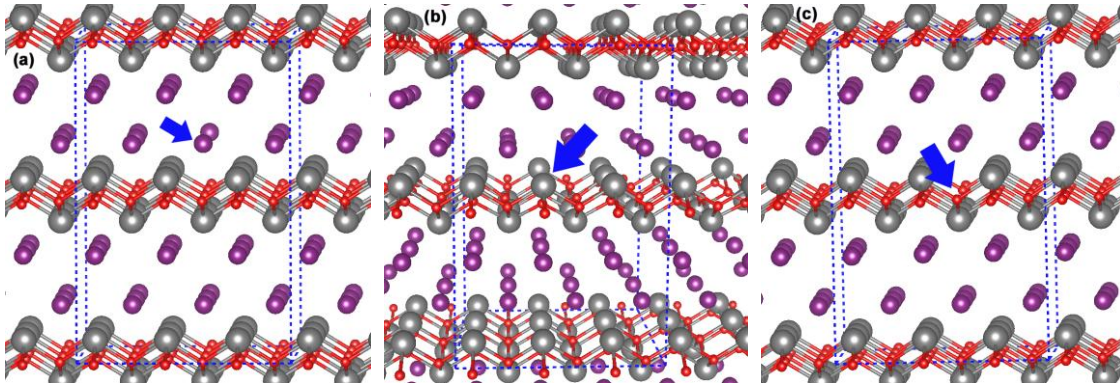


Σχήμα 11: Μερικές πυκνότητες καταστάσεων (partial projected densities of states, PDOS) για το τρισδιάστατο στρωματικό BiOI. Η μπλε γραμμή δηλώνει τη συνολική συνεισφορά των καταστάσεων του Bi στο DOS, η κόκκινη αντίστοιχα τη συνεισφορά του O και η μωβ τη συνεισφορά του I. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το μέγιστο της ζώνης σθένους.

Στο Σχήμα 11 δίνονται τα αποτελέσματα για τις μερικές πυκνότητες καταστάσεων (partial or projected densities of states, PDOS) που μας επιτρέπουν να ποσοτικοποιήσουμε την συνεισφορά που έχει κάθε άτομο και κάθε τροχιακό στην ολική πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων του υλικού. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η ζώνη αγωγιμότητας (CB) του BiOI κυριαρχείται από τις καταστάσεις του Bi, ενώ οι καταστάσεις του I δίνουν τον κυρίαρχο χαρακτήρα των καταστάσεων στην κορυφή της ζώνης σθένους. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν με το συναρτησιοειδές PW91 xc-functional (η σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν περιλαμβάνεται) και την λεγόμενη Gaussian διαπλάτυνση (smearing) η οποία ευθύνεται για το γεγονός ότι οι κορυφές στο PDOS διάγραμμα του Σχήματος 11 είναι σαφώς πιο ομαλές σε σχέση με αυτές του DOS διαγράμματος του Σχήματος 8 (για τον υπολογισμό του οποίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων για την δειγματοληψία της πρώτης ζώνης Brillouin στον αντίστροφο χώρο).

Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι το γεγονός πως η ζώνη σθένους κυριαρχείται από τις καταστάσεις του ιωδίου είναι εν δυνάμει σημαντικό στοιχείο για την φωτοκαταλυτική δράση του υλικού. Αυτό συμβαίνει ειδικά στις περιπτώσεις στις οποίες το κομμάτι του BiOI, π.χ. σε ετεροδομές BiOI/BiOBr, είναι αυτό που λαμβάνει τις δημιουργούμενες οπές κατά την απορρόφηση φωτός [66]. Το γεγονός ότι οι καταστάσεις των οπών (στις ζώνες σθένους) έχουν αυξημένο βάρος στα άτομα του ιωδίου, δηλαδή στο εξωτερικό κομμάτι των στρωμάτων, μπορεί να διευκολύνει την μεταφορά των θετικά φορτισμένων φορέων από το BiOI σε άλλες ενώσεις και να ξεκινήσουν έτσι (φωτο)καταλυτικές αντιδράσεις.

Όπως είπαμε και σε προηγούμενη ενότητα, είναι σκόπιμο να μελετηθεί η εισαγωγή ατελειών στο πλέγμα, καθώς φαίνεται να βελτιώνονται οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού. Γίνονται υπολογισμοί για μελέτη ενδογενών (native) ατελειών με κενό I, Bi ή O, όπως φαίνεται στην εικόνα 38 που ακολουθεί.



Εικόνα 38: Ενδογενείς ατέλειες στο τρισδιάστατο BiOI: (a) κενή θέση I, (b) κενή θέση Bi, (C) κενή θέση O. Όλες οι κενές θέσεις εμφανίζονται με μπλε βέλη. Οι μπλε διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα supercells που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς (με συνολικά 107 άτομα σε κάθε περίπτωση).

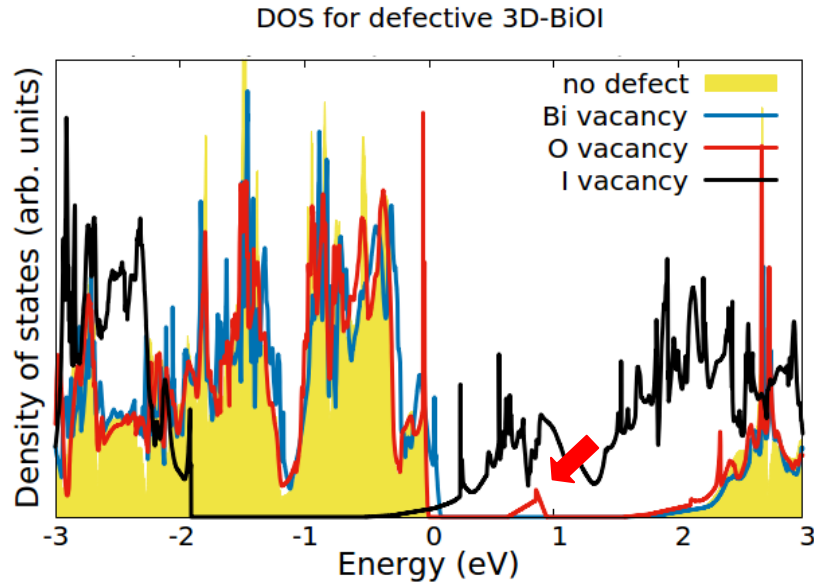
Οι υπολογισμοί έγιναν με υπερκυψελίδες (supercells) 107 ατόμων σε κάθε περίπτωση. Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων πριν και μετά την εισαγωγή των ατελειών. Παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις των αποστάσεων με τις αλλαγές αυτές.

	O – O (Å)	Bi – Bi (Å)	I – I (Å)	Bi – O (Å) bond
Χωρίς ατέλειες	2.846	4.025	9.140	2.368
Κενό I	2.862	4.108	9.150	2.372
Κενό Bi	2.772	4.029	9.153	2.376
Κενό O	2.838	4.026	9.123	2.367

Πίνακας 2: Αποστάσεις ατόμων στο πλέγμα

Μελετήθηκε ακόμα η τάση για συσσωμάτωση σε κενά I αλλά τα αποτελέσματα έδειξαν πως δεν υπάρχει κάποια τέτοια τάση. Συγκεκριμένα τα διπλά κενά ιωδίου (δηλαδή, δύο κενά ιωδίου σε γειτονικές θέσεις) έχουν περίπου την ίδια ενέργεια με δύο κενά ιωδίου σε μεγάλη απόσταση το ένα από το άλλο.

Για τις ατέλειες αυτές παρουσιάζεται η πυκνότητα καταστάσεων σε υπέρθεση για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στο σχήμα 12 που ακολουθεί.



Σχήμα 12: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τις ενδογενείς ατέλειες σε τρισδιάστατο στρωματικό κρύσταλλο BiOI. Ο μηδενισμός της ενέργειας ορίζεται στο μέγιστο της ζώνης σθένους ή στο επίπεδο Fermi. Οι ατέλειες φαίνονται με μπλέ γραμμή για το Bi, με κόκκινη γραμμή για το O και με μαύρη γραμμή για το I, σε υπέρθεση της κίτρινης σκιαγραφημένης περιοχής που είναι αυτή του υλικού χωρίς τις ατέλειες. Οι υπολογισμοί DOS έγιναν με το συναρτησιοειδές PW91-GGA xc-functional (η σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν περιλαμβάνεται).

Όπως φαίνεται, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, ενώ η κενή θέση O εισάγει ένα νέο επίπεδο (φαίνεται με το κόκκινο βέλος) μέσα στο ενεργειακό χάσμα του 3D-BiOI, οι μεμονωμένες κενές θέσεις Bi και I μετατοπίζουν το επίπεδο Fermi στο εσωτερικό, της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Οι δύο τελευταίες αλλαγές μετατρέπουν το υλικό μας σε μέταλλο και θα μπορούσε ίσως να χρησιμοποιηθεί ως διάφανο αγωγίμο ηλεκτρόδιο, αλλά το μικρό ενεργειακό χάσμα δεν συντελεί στην βέλτιστη τέτοια χρήση.

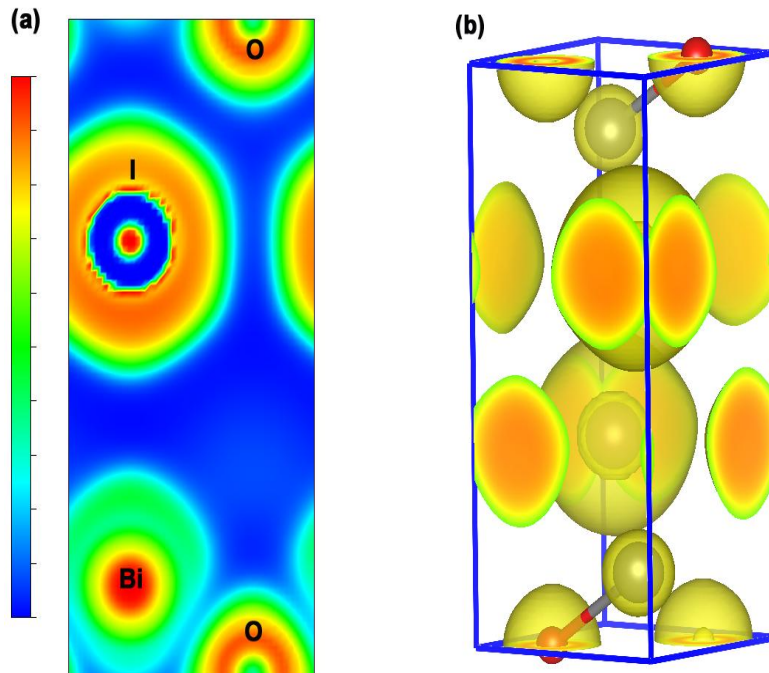
Η συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού (Electron Localization Function ELF) εισήχθη από τους Becke και Edgecombe ως ένα "απλό μέτρο εντοπισμού ηλεκτρονίων σε ατομικά και μοριακά συστήματα" (Becke and Edgecombe, 1990). Οι Becke και Edgecombe συσχετίζουν τον εντοπισμό ενός ηλεκτρονίου με την πυκνότητα πιθανότητας για την εύρεση ενός δεύτερου ηλεκτρονίου με ίδιο σπιν κοντά στο ηλεκτρόνιο αναφοράς. Συνεπώς αποτελεί ένα μέτρο της άπωσης των ηλεκτρονίων εξαιτίας της αρχής του Pauli. Η συνάρτηση δίνεται από την εξίσωση:

$$ELF = \left[1 + \left(\frac{K(r)}{K_h(n(r))} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.1)$$

όπου K είναι η συνάρτηση της πυκνότητας ζεύγους ηλεκτρονίων ιδίου σπιν, $n(r)$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και K_h η τιμή του K για ομογενές νέφος ηλεκτρονίων πυκνότητας n . Οι τιμές της συνάρτησης κυμαίνονται από 0 έως 1, όπου μικρές τιμές λαμβάνονται σε περιοχές ανάμεσα στα χωρικά όρια δυο γειτονικών ατόμων. Η τιμή της συνάρτησης πλησιάζει στη μονάδα όταν στην περιοχή κοντά σε ένα ηλεκτρόνιο δεν

υπάρχουν πιθανότητες να βρεθεί άλλο ηλεκτρόνιο με το ίδιο σπιν. Είναι προφανές από την (4.1) ότι σε ένα ομογενές σύστημα η ELF παίρνει την τιμή 0.5.

Στην εικόνα 39 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ELF για το τρισδιάστατο BiOI.

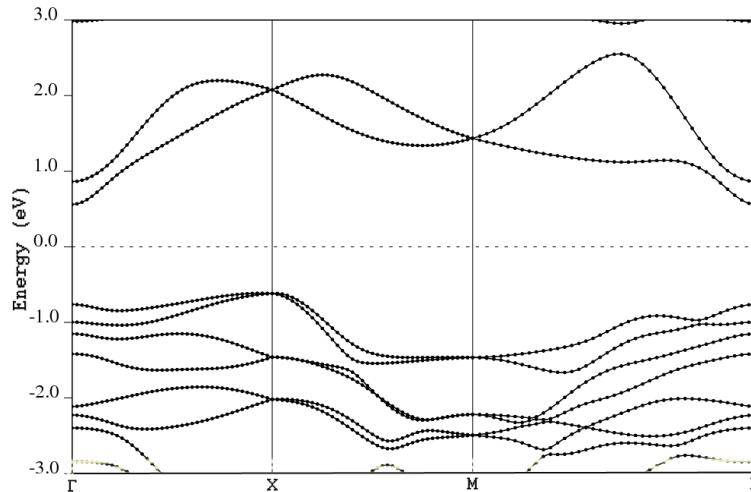


Εικόνα 39: Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού (ELF) για το τρισδιάστατο BiOI: (a) Τιμές της συνάρτησης ELF σε τομή στο επίπεδο $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ κατά μήκος της κατεύθυνσης x, (b) Ισοδυναμικές καμπύλες για την τιμή $ELF = 0,6$.

Από την απεικόνιση που λαμβάνουμε βλέπουμε πως υπάρχει μόνο ηλεκτροστατικός δεσμός του I με το Bi/O (μεγάλη μπλε περιοχή). Επίσης παρατηρούνται τα μονήρη ηλεκτρόνια (lone pairs) σαν μικρές εξοχές στην ισοϋψή του Bi.

Μετά τη τρισδιάστατη δομή του BiOI μελετήθηκε η περίπτωση του μονοστρωματικού BiOI κατά το επίπεδο 001. Στο σχήμα 13 που ακολουθεί φαίνονται οι ενεργειακές ζώνες του μονοστρωματικού BiOI.

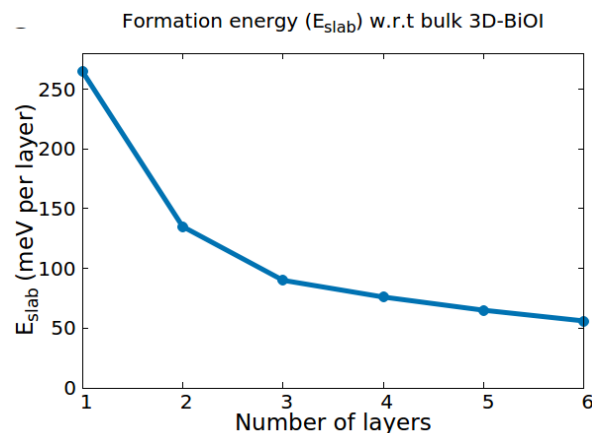
Κεφάλαιο 4 : Το οξειωδιούχο Βισμούθιο



Σχήμα 13: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μονοστρωματικού BiOI (κατά το επίπεδο 001) υπολογισμένο με το συναρτησιοειδές PBE GGA xc-functional (με τη σύζευξη σπιν-τροχιάς). Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού.

Από το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για το μονοστρωματικό BiOI δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού σε σχέση με το τρισδιάστατο. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει ότι οι χρήσιμες ηλεκτρονικές ιδιότητες του BiOI (που βρίσκουν, για παράδειγμα, εφαρμογή στην φωτοκατάλυση) ενδεχομένως να διατηρούνται ακόμη για υπέρλεπτα υμένια λίγων φύλλων, ή ακόμη και ενός στρώματος BiOI.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν και έγινε σύγκριση των ενεργειών σχηματισμού (Formation energies) για διαφορετικό αριθμό στρωμάτων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 14 που ακολουθεί.



Σχήμα 14: Ενέργειες σχηματισμού (E_{slab}) για τις υπέρλεπτες πλάκες (σε σχέση με την ενέργεια του τρισδιάστατου BiOI) ως συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων στην πλάκα. Οι ενέργειες δίνονται σε meV ανά στρώμα (κάθε στρώμα περιέχει δύο άτομα Bi στη μοναδιαία κυψελίδα). Με βάση αυτά τα δεδομένα, η ενέργεια σχηματισμού της επιφάνειας (001) του BiOI εκτιμάται σε περίπου 20-25 meV ανά επιφάνεια μοναδιαίας κυψελίδας (με δύο άτομα Bi).

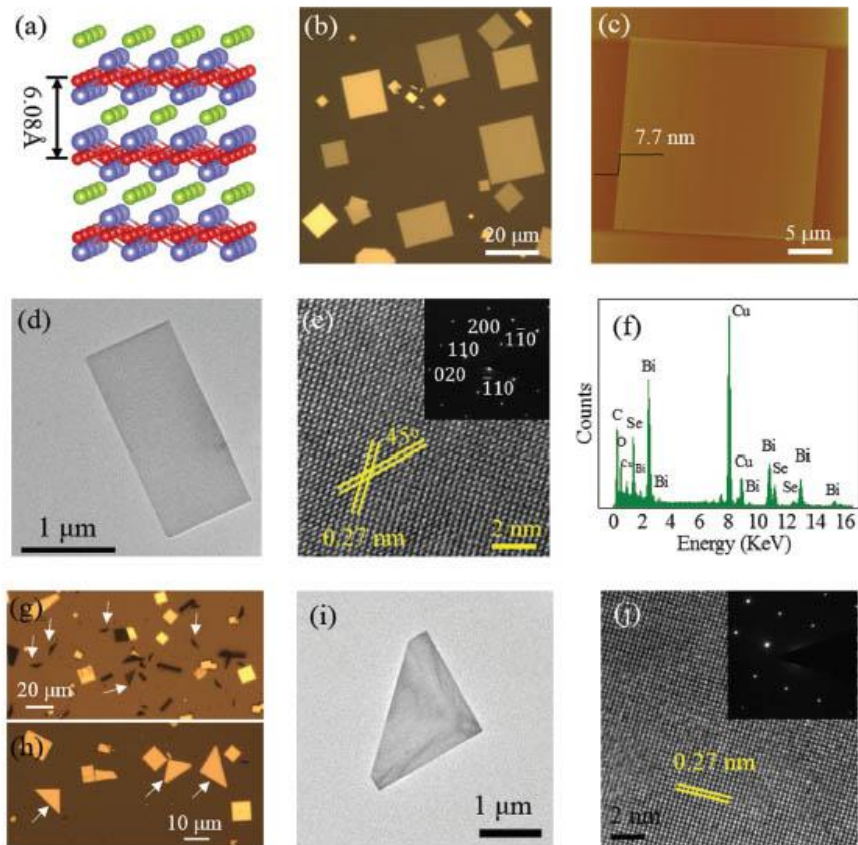
Κεφάλαιο 4 : Το οξειωδιούχο Βισμούθιο

Βλέπουμε τις ενέργειες σχηματισμού (E_{slab}) για τις υπέρλεπτες πλάκες (σε σχέση με την ενέργεια του τρισδιάστατου BiOI) ως συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων στην πλάκα. Οι ενέργειες δίνονται σε meV ανά στρώμα (κάθε στρώμα περιέχει δύο άτομα Bi στη μοναδιαία κυψελίδα). Με βάση αυτά τα δεδομένα, η ενέργεια σχηματισμού της επιφάνειας (001) του BiOI εκτιμάται σε περίπου 20-25 meV ανά επιφάνεια μοναδιαίας κυψελίδας (που περιέχει δύο άτομα Bi). Παρατηρούμε ότι είναι δύσκολο να αποκολληθεί ένα μόνο στρώμα, αλλά αυτό γίνεται πιο εύκολο όσο ξεπερνάμε τα 3 τουλάχιστον στρώματα.

Κεφάλαιο 5: Το οξυσεληνιοδιούχο Βισμούθιο

5.1 Το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

Ένα από τα υποσχόμενα νέα δισδιάστατα υλικά είναι το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Είναι ένα τυπικό οξυχαλκογενίδιο με βάση το Bi με στρωματική δομή. Στην εικόνα 41(a) απεικονίζεται την κρυσταλλική δομή του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.



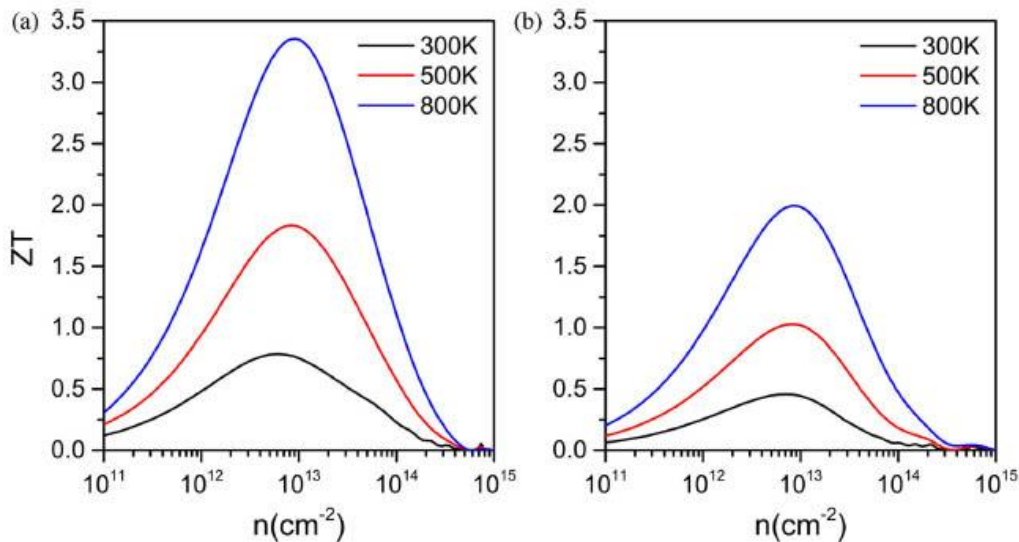
Εικόνα 41: (a)Κρυσταλλική δομή του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (Bi: μπλέ, O: κόκκινο, Se: πράσινο). (b) Τυπική εικόνα OM νανοφύλλων $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ αναπτυγμένων σε μαρμαρυγία. (c) Αντιπροσωπευτική εικόνα AFM ενός νανοφύλλου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ πάχους 7.7 nm. (d) TEM και (e) HRTEM (high-resolution transmitting electron microscope) εικόνες, και (f) EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) φάσμα ενός λεπτού νανοφύλλου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. OM εικόνες από (g) τριγωνικά φύλλα $\text{Bi}_2\text{O}_x\text{Se}$ που αναπτύσσονται κάθετα πάνω σε μαρμαρυγία και (h) τριγωνικά φύλλα $\text{Bi}_2\text{O}_x\text{Se}$ που ωθούνται μηχανικά, και που υποδεικνύονται με λευκά βέλη. (i) TEM και (j) HRTEM εικόνες ενός λεπτού νανοφύλλου $\text{Bi}_2\text{O}_x\text{Se}$. Τα ένθετα στις εικόνες (e) και (j): αντίστοιχο σχέδιο SAED (selected area Diffraction).[70]

Σχηματίζεται με εναλλαγή κατιόντων και ανιόντων, δηλαδή, εναλλαγή των $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{n^{2n+}}$ και $\text{Se}_{n^{2n-}}$. Αυτό το είδος δομής είναι παρόμοιο με τις μαρμαρυγίες (mica). Τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με σχετικά αδύναμες ηλεκτροστατικές δυνάμεις, αρκετά διαφορετικές από τις παραδοσιακές δυνάμεις van der Waals, όπως στο γραφένιο και στο MoS_2 . Σε αντίθεση με το γραφένιο που δεν έχει ενεργειακό χάσμα, το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ είναι ένας ημιαγωγός με μικρό ενεργειακό χάσμα $\approx 0,8$ eV, το οποίο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη

φωτοπροσβολή με IR. Το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ έχει δείξει έτσι μεγάλες δυνατότητες για εφαρμογές σε θερμοηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, λόγω της υψηλής κινητικότητας φορέων, σχεδόν ιδανική μετατόπιση υποκατωφλίου και υψηλή σταθερότητα στον αέρα [70].

Οι ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται πάλι με την εισαγωγή ατελειών, ενδογενών ή εξωγενών. Για παράδειγμα κενά οξυγόνου παγιδεύουν φορείς που βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, και η ένωση έτσι μετατρέπεται σε αγωγό. Αυτοί οι φορείς οδηγούν σε δραστική μείωση του συντελεστή Seebeck. Όταν οι κενές αυτές θέσεις συμπληρωθούν με σελήνιο (τοπική ατέλεια σεληνίου), το υλικό επιστρέφει σε ημιαγωγό και ο συντελεστής Seebeck αυξάνεται [71].

Οι θερμοηλεκτρικές (Thermoelectric-TE) γεννήτριες μπορούν να μετατρέψουν άμεσα την ηλιακή θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια και παίζουν ένα σημαντικό ρόλο όχι μόνο στη βιώσιμη ενέργεια, αλλά και στην προσπάθεια για ένα καθαρό περιβάλλον. Η απόδοση μετατροπής ενέργειας ενός θερμοηλεκτρικού υλικού σε θερμοκρασία T αξιολογείται από τον παράγοντα ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$), το οποίο εξαρτάται από τον συντελεστή Seebeck (S), την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) και τη θερμική αγωγιμότητα (κ). Σήμερα, υπάρχουν δύο κύριοι τύποι εμπορικών θερμοηλεκτρικών υλικών: με βάση το Pb και με βάση το Bi. Οι Jiabing Yu και Qiang Sun μελέτησαν τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες ενός νανοφύλλου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ χρησιμοποιώντας τη θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT) από πρώτες αρχές σε συνδυασμό με την ημι-κλασική θεωρία μεταφοράς Boltzmann [72]. Τα υπολογισθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νανοφύλλο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ εμφανίζει μια τιμή $ZT=3,35$ για βέλτιστη νόθευση τύπου n στους 800 K, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή $ZT=2,6$ στους 923K για το SnSe γνωστό ως το πιο αποδοτικό θερμοηλεκτρικό υλικό [73].

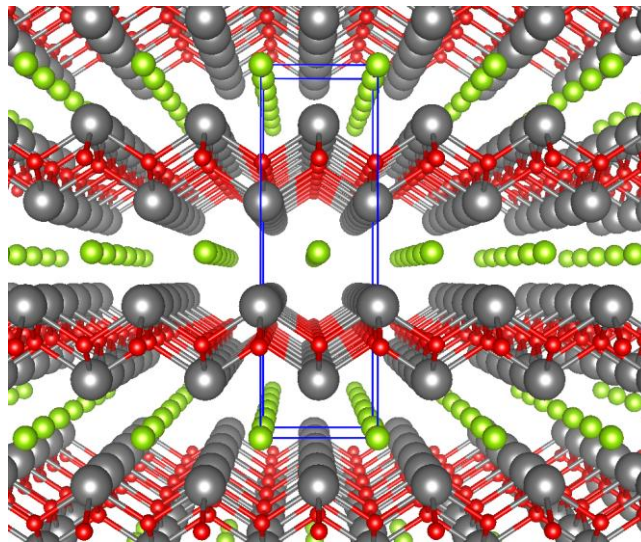


Εικόνα 42: Ο παράγοντας ZT για (a) n -type νόθευση και (b) p -type νόθευση σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των φορέων νόθευσης του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες [72].

Τα αποτελέσματα έδειξαν επίσης ότι το νανοφύλλο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρονική κινητικότητα και θερμική αγωγιμότητα πλέγματος. Το ενεργειακό χάσμα του νανοφύλλου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (2,09 eV) είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο του τρισδιάστατου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (0,8 eV), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη θερμοηλεκτρική ισχύ (συντελεστής Seebeck), ενώ ταυτόχρονα οι παρόμοιες ζώνες διασποράς επιτρέπουν στη μονοστοιβάδα του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ να διατηρεί την ενεργή μάζα του και την υψηλή κινητικότητα των φορτίων της τρισδιάστατης φάσης [72].

5.2 Υπολογισμοί DFT για το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

Το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ παρουσιάζει τετραγωνική κρυσταλλική δομή που ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου $I4/m\bar{m}n$ (No.139). Οι παράμετροι πλέγματος στον καθαρό κρύσταλλο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ είναι $a=3.88 \text{ \AA}$, $c = 12,16 \text{ \AA}$ σύμφωνα με πειραματικές τιμές [74].

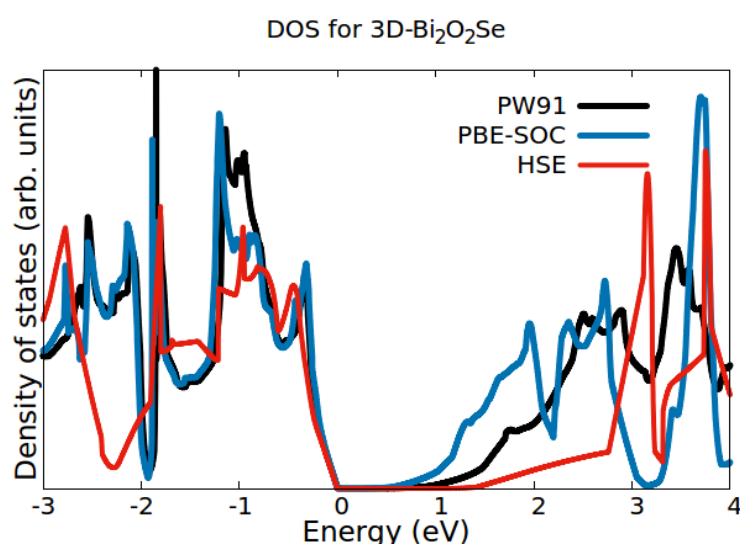


Εικόνα 43 : Τρισδιάστατη απεικόνιση του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (Bi: γκρί O: κόκκινο Se: πράσινο) Η μοναδιαία κυψελίδα φαίνεται με την μπλε γραμμή.

Για τον θεωρητικό υπολογισμό των παραμέτρων του πλέγματος του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, έγιναν υπολογισμοί με το DFT συναρτησιακό PW91 και χωρίς αλληλεπιδράσεις van der Waals (vdW), και υπολογισμοί με την λεγόμενη μέθοδο DFT-D2 που συμπεριλαμβάνει αλληλεπιδράσεις van der Waals. Ο Πίνακας 3 που ακολουθεί δείχνει τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων DFT για τις σταθερές πλέγματος ισορροπίας του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές [75,76]. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι εδώ οι αλληλεπιδράσεις van der Waals δεν είναι τόσο σημαντικές όσο στο στρωματικό BiOI , αλλά παρόλα αυτά τα αποτελέσματα θα είναι σύμφωνα με την μέθοδο DFT-D2.

	a (Å)	c(Å)
Experiment [75]	3.880	12.160
Experiment [76]	3.886	12.206
DFT (PW91)	3.929	12.422
DFT-D2	3.917	12.406

Πίνακας 3: Σταθερές πλέγματος ισορροπίας για το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ από τους υπολογισμούς DFT



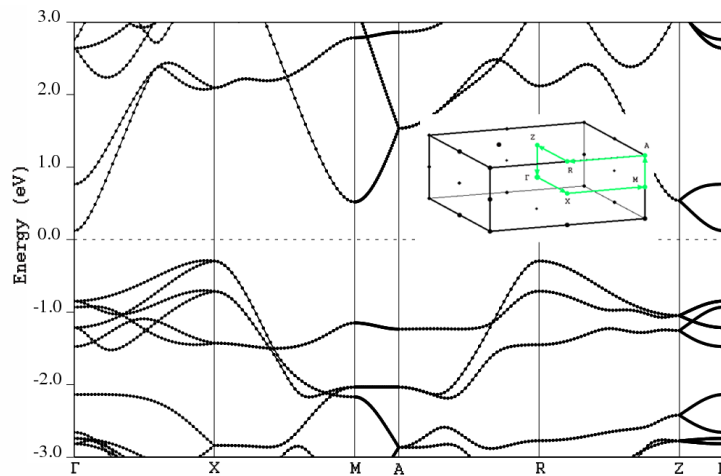
Σχήμα 15: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για τρισδιάστατο στρωματικό κρύσταλλο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Η μαύρη γραμμή παρουσιάζει αποτελέσματα με το GGA-PW91 συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης, η μπλε γραμμή με το GGA-PBE συναρτησιακό και συμπεριλαμβάνει την σύζευξη σπιν-τροχιάς (σπιν-orbit coupling, SOC), ενώ η κόκκινη δείχνει τα αποτελέσματα για το υβριδικό συναρτησιακό HSE.

Το Σχήμα 15 παρουσιάζει τα αποτελέσματα για την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) του τρισδιάστατου στρωματικού $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Ο μηδενισμός της ενέργειας ορίστηκε στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Τα αποτελέσματα δίνονται για το συναρτησιοειδές PW91-GGA xc-functional (μαύρη γραμμή, το υπολογισμένο ενεργειακό κενό είναι ίσο με $E_g=0,42$ eV), με το συναρτησιοειδές PBE-GGA xc-functional με σύζευξη σπιν-τροχιάς(SOC) (μπλε γραμμή, $E_g = 0,22$ eV) και για το υβριδικό συναρτησιοειδές HSE (κόκκινη γραμμή, $E_g = 1,07$ eV).

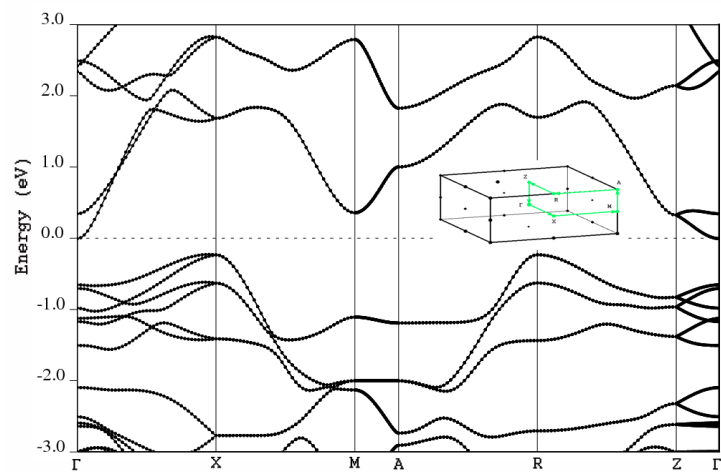
Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως αντίθετα με το στρωματικό BiOI , το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ έχει μικρό ενεργειακό χάσμα, το οποίο όμως όπως είπαμε το καθιστά ιδανικό για τη φωτοπροβολή με IR [70]. Η περιγραφή της σύζευξης σπιν-τροχιάς μειώνει το χάσμα από 0,42 eV σε 0,22 eV ενώ με το υβριδικό συναρτησιακό HSE το ενεργειακό χάσμα ανοίγει στα 1,07 eV. Και εδώ πιθανώς θα μπορούσαμε να εκτιμήσουμε ότι ένας συνδυασμός υβριδικού

συναρτησιακού με την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς θα μας έδινε κάποια τιμή κοντα στην πειραματική των περίπου 0,8 eV [70].

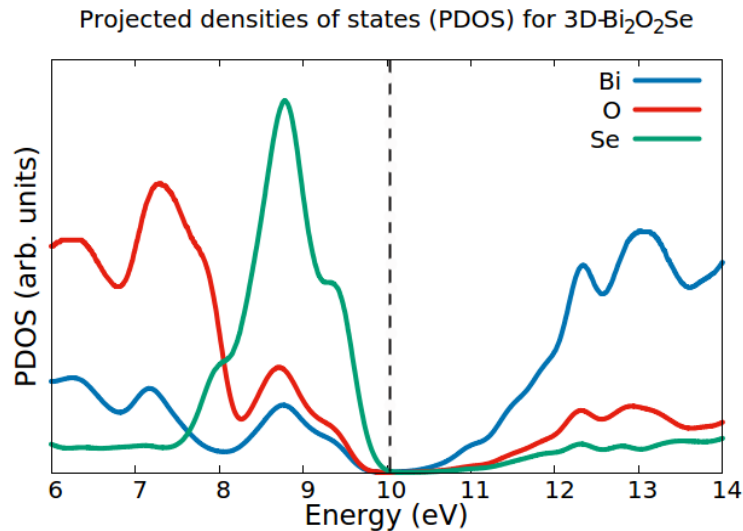
Περισσότερες λεπτομέρειες για την ηλεκτρονική δομή του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ περιέχονται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του υλικού. Στο Σχήμα 16 δίνουμε αυτό το διάγραμμα βάσει υπολογισμών με το GGA-PW91 συναρτησιακό και χωρίς την σύζευξη σπιν-τροχιάς, ενώ στο Σχήμα 17 δίνουμε παρόμοιο διάγραμμα στο οποίο συμπεριλαμβάνεται και η αλληλεπίδραση SOC. Όπως προκύπτει από τα δύο αυτά διαγράμματα, το $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ παρουσιάζει ένα μικρό έμμεσο ενεργειακό χάσμα, που δε φαίνεται να επηρεάζεται όταν συμπεριλαμβάνεται ο όρος SOC.



Σχήμα 16: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του τρισδιάστατου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ υπολογισμένο με το συναρτησιοειδές PW91 GGA xc-functional (η σύζευξη σπιν - τροχιακού δεν συμπεριλαμβάνεται). Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Το ένθετο στην εικόνα φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin του τετραγωνικού κρυστάλλου με τα υψηλά σημεία συμμετρίας k.



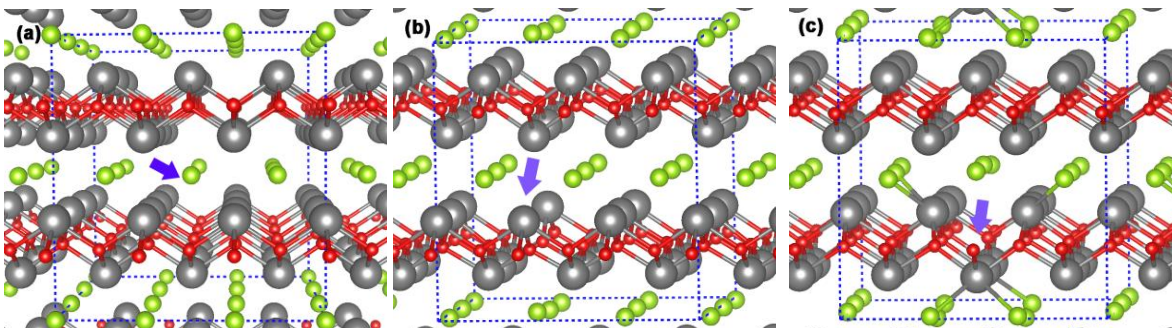
Σχήμα 17: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του τρισδιάστατου στρωματικού $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ με σύζευξη σπιν-τροχιακού, υπολογισμένου με το συναρτησιοειδές PBE GGA xc-functional. Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Το ένθετο στην εικόνα φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin του τετραγωνικού κρυστάλλου με τα υψηλά σημεία συμμετρίας k.



Σχήμα 18: Μερικές πυκνότητες καταστάσεων για το τρισδιάστατο στρωματικό $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Η μπλε γραμμή δηλώνει τη συνολική συνεισφορά των καταστάσεων του Bi στο DOS, η κόκκινη αντίστοιχα τη συνεισφορά του O και η πράσινη τη συνεισφορά του Se. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το μέγιστο της ζώνης σθένους.

Στο Σχήμα 18 δίνονται τα αποτελέσματα για τις μερικές πυκνότητες καταστάσεων (partial or projected densities of states, PDOS) που μας επιτρέπουν να ποσοτικοποιήσουμε την συνεισφορά που έχει κάθε άτομο και κάθε τροχιακό στην ολική πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων του υλικού. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η ζώνη αγωγιμότητας του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ κυριαρχείται από τις καταστάσεις του Bi, ενώ οι καταστάσεις του Se δίνουν τον κυρίαρχο χαρακτήρα των καταστάσεων στην κορυφή της ζώνης σθένους. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν με το συναρτησιοειδές PW91 xc-functional (η σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν περιλαμβάνεται) και την λεγόμενη Gaussian διαπλάτυνση (smearing).

Όπως και για το BiOI , είναι σκόπιμο να μελετηθεί η εισαγωγή ατελειών στο πλέγμα. Γίνονται υπολογισμοί για μελέτη ενδογενών (native) ατελειών με κενό Se, Bi ή O, όπως φαίνεται στην εικόνα 44 που ακολουθεί.



Εικόνα 44: Ενδογενείς ατέλειες στο τρισδιάστατο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$: (a) κενή θέση Se, (b) κενή θέση Bi, (c) κενή θέση O. Όλες οι κενές θέσεις εμφανίζονται με μπλε βέλη. Οι μπλε διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα supercells που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς (με συνολικά 89 άτομα σε κάθε περίπτωση).

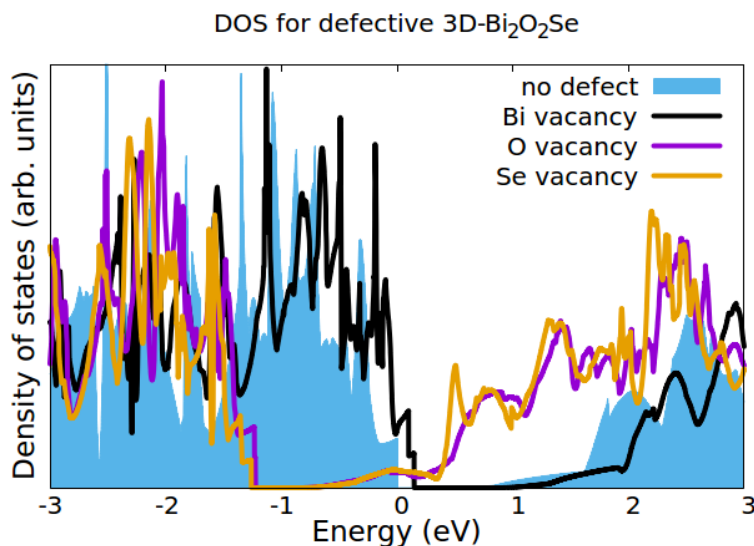
Οι υπολογισμοί έγιναν με υπερκυψελίδες (supercells) 89 ατόμων σε κάθε περίπτωση. Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων πριν και μετά την εισαγωγή των ατελειών.

	O – O (Å)	Bi – Bi (Å)	Se – Se (Å)	Bi – O (Å)
Χωρίς ατέλειες	2.770	3.784	6.793	2.345
Κενό Se	2.780	4.012	6.810	2.363
Κενό Bi	2.970	3.920	6.647	2.212
Κενό O	2.764	3.930	6.870	2.330

Πίνακας 4: Αποστάσεις ατόμων στο πλέγμα

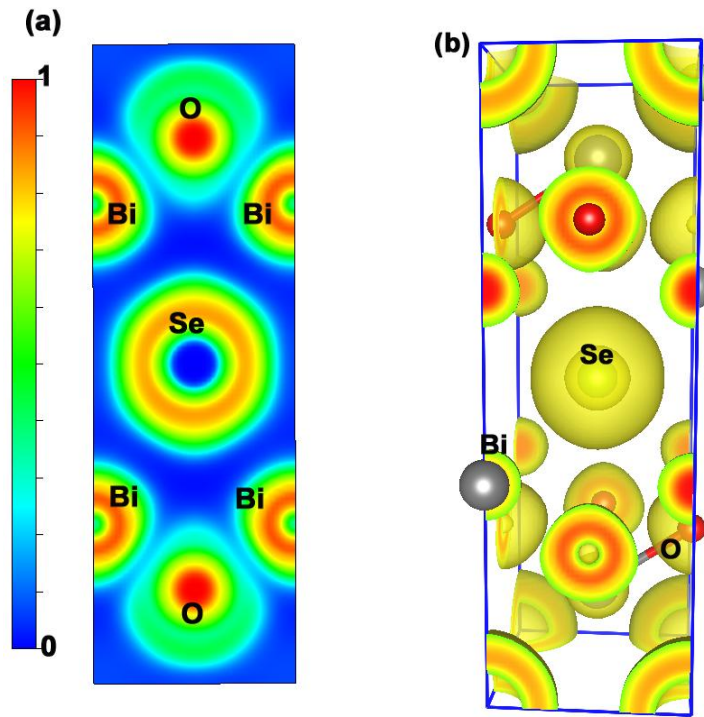
Μελετήθηκε ακόμα η τάση για συσσωμάτωση σε κενά Se αλλά τα αποτελέσματα έδειξαν πως δεν υπάρχει κάποια τέτοια τάση. Συγκεκριμένα τα διπλά κενά σεληνίου (δηλαδή, δύο κενά σεληνίου σε γειτονικές θέσεις) έχουν περίπου την ίδια ενέργεια με δύο κενά σεληνίου σε μεγάλη απόσταση το ένα από το άλλο.

Για τις ατέλειες αυτές παρουσιάζεται η πυκνότητα καταστάσεων σε υπέρθεση για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν στο σχήμα 19 που ακολουθεί.



Σχήμα 19: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τις ενδογενείς ατέλειες σε τρισδιάστατο στρωματικό κρύσταλλο Bi₂O₂Se. Ο μηδενισμός της ενέργειας ορίζεται στο μέγιστο της ζώνης σθένους ή στο επίπεδο Fermi. Οι ατέλειες φαίνονται με μαύρη γραμμή για το Bi, με μωβ γραμμή για το O και με κίτρινη γραμμή για το Se, σε υπέρθεση της μπλε σκιαγραφημένης περιοχής που είναι αυτή του υλικού χωρίς τις ατέλειες. Οι υπολογισμοί DOS έγιναν με το συναρτησιοειδές PW91-GGA xc-functional (η σύζευξη σπιν-τροχιάς δεν περιλαμβάνεται).

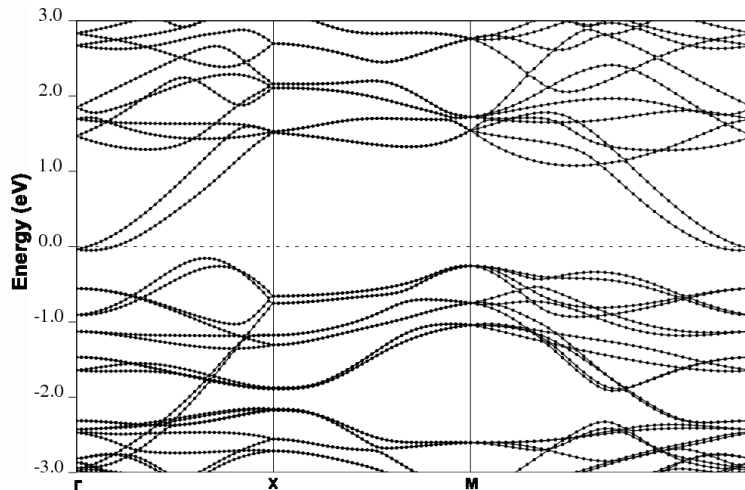
Όπως φαίνεται στα αποτελέσματα, οι μεμονωμένες κενές θέσεις Bi και Se (ή και O) μετατοπίζουν το επίπεδο Fermi στο εσωτερικό, της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Οι αλλαγές αυτές θα προσδώσουν μεταλλικό χαρακτήρα στο υλικό, κάτι που μπορούμε να δούμε και στην αντίστοιχη βιβλιογραφία [71].



Εικόνα 45: Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού (ELF) για το τρισδιάστατο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$: (a) Τιμές της συνάρτησης ELF σε τομή στο επίπεδο $(1/2, 0, 0)$ κατά μήκος της κατεύθυνσης x, (b) Ισοδυναμικές καμπύλες για την τιμή $ELF = 0.6$.

Στην Εικόνα 45 παρουσιάζεται η απεικόνιση της συνάρτησης ηλεκτρονικού εντοπισμού και βλέπουμε πως υπάρχει μόνο ο ασθενής ηλεκτροστατικός δεσμός του Se με το Bi/O (μεγάλη μπλε περιοχή). Επίσης παρατηρούνται τα μονήρη ηλεκτρόνια (lone pairs) σαν μικρές εξοχές στην ισούψή του Bi.

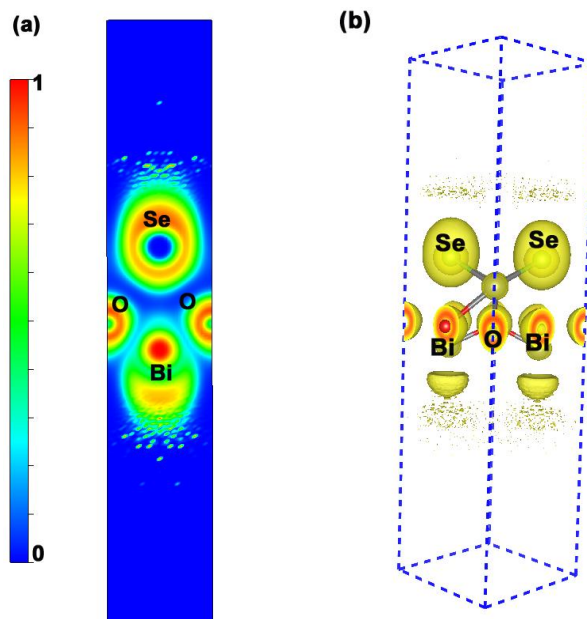
Μετά τη τρισδιάστατη δομή του $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ μελετήθηκε η περίπτωση του μονοστρωματικού $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ κατά το επίπεδο 001. Αρχικά έγινε υπολογισμός των ενεργειακών ζωνών λαμβάνοντας υπόψη και τη σύζευξη σπιν-τροχιάς. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 20 που ακολουθεί.



Σχήμα 20: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το μονοστρωματικό $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ κατά το επίπεδο 001 υπολογισμένο με το συναρτησιοειδές PBE GGA xc-functional με συνυπολογισμό της σύζευξης σπιν-τροχιάς). Η στάθμη αναφοράς της ενέργειας έχει τοποθετηθεί εντός του ενεργειακού χάσματος του υλικού.

Από το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για το μονοστρωματικό $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ παρατηρούνται διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού σε σχέση με το τρισδιάστατο. Παρατηρούμε αύξηση των καταστάσεων τόσο στη ζώνη σθένους όσο και στη ζώνη αγωγιμότητας κάτι που οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας των φορέων.

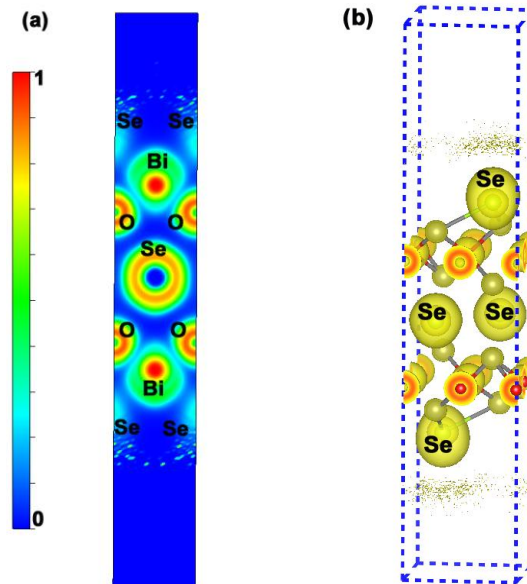
Για τη δομή αυτή έγινε και ο αντίστοιχος υπολογισμός της συνάρτησης ηλεκτρονικού εντοπισμού (ELF) όπως φαίνεται στην εικόνα 46 που ακολουθεί.



Εικόνα 46: Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού (ELF) για το μονοστρωματικό-001 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$: (a) Τιμές της συνάρτησης ELF σε κατάλληλη τομή, (b) Ισοδυναμικές καμπύλες για την τιμή $\text{ELF}=0.7$.

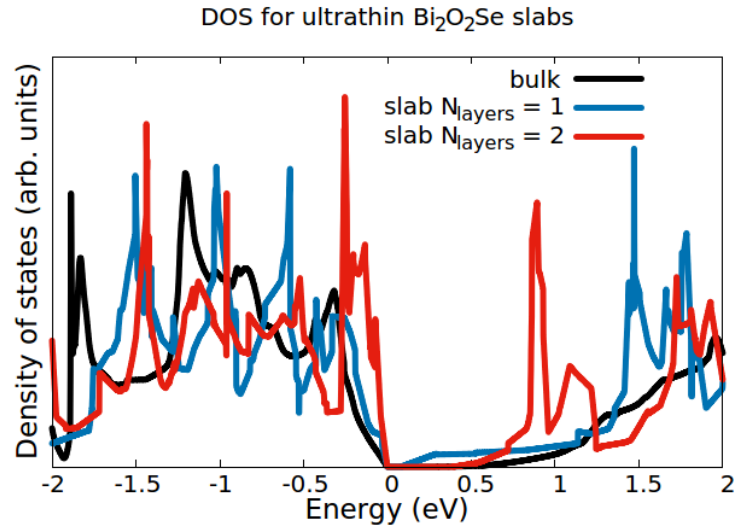
Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού για το μονοστρωματικό-001 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε τομή με κατάλληλο επίπεδο κατά μήκος της κατεύθυνσης x με τις ισοδυναμικές καμπύλες για τιμή $\text{ELF}=0.7$ δίνει παρόμοια εικόνα με το τρισδιάστατο υλικό, βλέπουμε δηλαδή την ύπαρξη απλού ηλεκτροστατικού δεσμού για τα άτομα Se από την μεγάλη μπλέ περιοχή και τον ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ Bi και O.

Στη συνέχεια έγιναν υπολογισμοί και για το διστρωματικό-001 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπίσμου είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα 47 που ακολουθεί.



Εικόνα 47: Η συνάρτηση ηλεκτρονικού εντοπισμού (ELF) για το διστρωματικό-001 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$: (a) Τιμές της συνάρτησης ELF σε κατάλληλη τομή, (b) Ισοδυναμικές καμπύλες για την τιμή $\text{ELF}=0.7$.

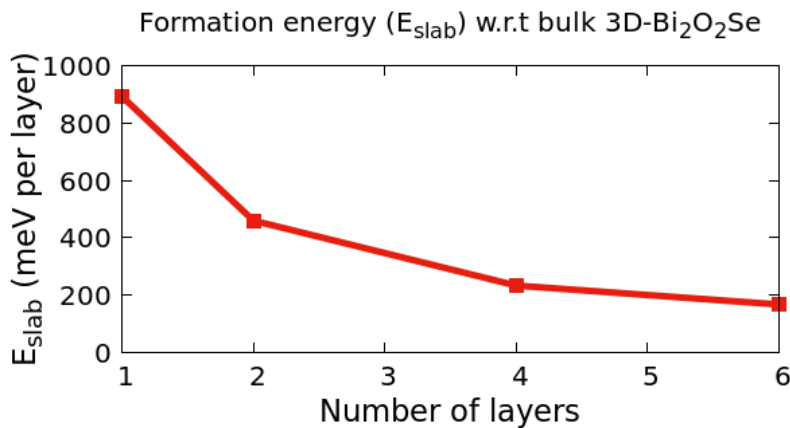
Η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τις δυο περιπτώσεις αυτές, του μονοστρωματικού και του διστρωματικού $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε σύγκριση με το τρισδιάστατο $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ φαίνεται στο σχήμα 21 που ακολουθεί.



Σχήμα 21: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για μονοστρωματικό και διστρωματικό $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε σχέση με το τρισδιάστατο υλικό (μονοστρωματικό: μπλε γραμμή, διστρωματικό: κόκκινη γραμμή, τρισδιάστατο: μαύρη γραμμή). Ο μηδενισμός της ενέργειας ορίζεται στο μέγιστο της ζώνης σθένους ή στο επίπεδο Fermi. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν με χρήση του συναρτησιοειδούς PBE-GGA xc-functional χωρίς σύζευξη σπιν-τροχιάς (SOC).

Τα διαφορετικά στρώματα (slabs) φαίνονται με μπλέ γραμμή το μονοστρωματικό, με κόκκινη γραμμή το διστρωματικό και με μαύρη γραμμή το τρισδιάστατο υλικό. Σε αντίθεση με το BiOI , παρατηρούμε ότι υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του υπέρλεπτου υλικού σε σχέση με αυτές του τρισδιάστατου υλικού όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν και έγινε σύγκριση των ενεργειών σχηματισμού (Formation energies) για διαφορετικό αριθμό στρωμάτων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 22 που ακολουθεί.



Σχήμα 22: Ενέργειες σχηματισμού (E_{slab}) για τις υπέρλεπτες πλάκες (σε σχέση με την ενέργεια του τρισδιάστατου $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) ως συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων στην πλάκα. Οι ενέργειες δίνονται σε meV ανά στρώμα. Με βάση αυτά τα δεδομένα, φαίνεται πολύ πιο δύσκολη τη αποφλοίωση υπέρλεπτων πλακών $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε σχέση με το BiOI .

Από τη σύγκριση των ενεργειών σχηματισμού του διαφορετικού αριθμού στρωμάτων $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ φαίνεται πως είναι πιο δύσκολη η αποφλοίωση υπέρλεπτων πλακών $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ σε σχέση με το BiOI . Αυτό προκύπτει συγκρίνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την αποκόλληση κάθε στρώματος που είναι πολλαπλάσια σε σχέση με το BiOI .

Κεφάλαιο 6: Ανακεφαλαίωση

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με βάση τη Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT) και με χρήση του λογισμικού Quantum Espresso αρχικά για την μελέτη και την επιβεβαίωση των ιδιοτήτων του γραφενίου και του μονοξειδίου του κασσίτερου και στη συνέχεια για την (πρωτότυπη) μελέτη δυο στρωματικών οξειδίων, του οξυιωδιούχου βισμούθιου (BiOI) και του οξυσεληνιοδιούχου βισμούθιου (Bi₂O₂Se).

Για το οξυιωδιούχο βισμούθιο (BiOI) έγιναν υπολογισμοί DFT και παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα στη τρισδιάστατη και τη μονοστρωματική μορφή του, για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, την πυκνότητα καταστάσεων και τη συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού. Το BiOI είναι ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα το οποίο ανάλογα με την ακρίβεια του υπολογισμού μπορεί να είναι άμεσο ή έμμεσο. Από την εξέταση των μερικών πυκνοτήτων καταστάσεων (PDOS) προκύπτει ότι η ζώνη σθένους κυριαρχείται από τις καταστάσεις του ιωδίου είναι εν δυνάμει σημαντικό στοιχείο για την φωτοκαταλυτική δράση του υλικού. Επίσης το γεγονός ότι οι καταστάσεις των οπών (στις ζώνες σθένους) έχουν αυξημένο βάρος στα άτομα του ιωδίου, δηλαδή στο εξωτερικό κομμάτι των στρωμάτων, μπορεί να διευκολύνει την μεταφορά των θετικά φορτισμένων φορέων από το BiOI σε άλλες ενώσεις και να ξεκινήσουν έτσι (φωτο)καταλυτικές αντιδράσεις. Από την μελέτη στην επίδραση που έχει η εισαγωγή ατελειών στο καθαρό υλικό προέκυψε ότι ενώ η κενή θέση O εισάγει ένα νέο επίπεδο μέσα στο ενεργειακό χάσμα του 3D-BiOI, οι μεμονωμένες κενές θέσεις Bi και I μετατοπίζουν το επίπεδο Fermi στο εσωτερικό, της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Οι δύο τελευταίες αλλαγές μετατρέπουν το υλικό μας σε μέταλλο και θα μπορούσε ίσως να χρησιμοποιηθεί ως διάφανο αγωγίμο ηλεκτρόδιο, αλλά το μικρό ενεργειακό χάσμα δεν συντελεί στην βέλτιστη τέτοια χρήση. Στη σύγκριση του μονοστρωματικού με το τρισδιάστατο BiOI δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού σε σχέση με το τρισδιάστατο, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι χρήσιμες ηλεκτρονικές ιδιότητες του BiOI (που βρίσκουν, για παράδειγμα, εφαρμογή στην φωτοκατάλυση) ενδεχομένως να διατηρούνται ακόμη για υπέρλεπτα υμένα λίγων φύλλων, ή ακόμη και ενός στρώματος BiOI. Τέλος από τη σύγκριση για τις ενέργειες σχηματισμού σε συνάρτηση με τον αριθμό στρωμάτων προέκυψε ότι είναι δύσκολο να αποκολληθεί ένα μονό στρώμα, αλλά αυτό γίνεται πιο εύκολο όσο ξεπερνάμε τα 3 τουλάχιστον στρώματα.

Για το οξυσεληνιοδιούχο βισμούθιο (Bi₂O₂Se) έγιναν υπολογισμοί DFT και παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα στη τρισδιάστατη, τη μονοστρωματική και τη διστρωματική μορφή του, για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, την πυκνότητα καταστάσεων και τη συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού. Το Bi₂O₂Se σε αντίθεση με το BiOI έχει πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα που δεν επηρεάζεται όταν συμπεριλαμβάνεται ο όρος σύζευξης σπιν-τροχιάς και το οποίο το καθιστά ιδανικό για φωτοηλεκτρικές εφαρμογές. Από την εξέταση των μερικών πυκνοτήτων καταστάσεων (PDOS) προκύπτει ότι η ζώνη αγωγιμότητας κυριαρχείται από τις καταστάσεις του βισμούθιου ενώ η ζώνη σθένους από τις καταστάσεις του σεληνίου. Από την μελέτη στην επίδραση που έχει η

εισαγωγή ατελειών στο καθαρό υλικό προέκυψε ότι το υλικό αποκτά μεταλλικό χαρακτήρα καθώς το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα για τις ατέλειες Bi και Se ή O. Η εξέταση του μονοστρωματικού και διστρωματικού υλικού δείχνει μεγάλη αλλαγή στις ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σχέση με τη τρισδιάστατη μορφή του, και επίσης μεγαλύτερη ενέργεια σχηματισμού που σημαίνει ότι η αποκόλληση στρωμάτων θα απαιτεί πολλαπλάσια ενέργεια από αυτή του BiOI.

Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφία

- 1 A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Progress in Material Science*, vol. 73, pp. 44-126, 2015.
- 2 O. Tang and Z. Zhou, "Graphene-analogous low-dimensional materials," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 1244-1315, 2013.
- 3 Pacile D, Meyer JC, Girit CO, Zettl A. «The two-dimensional phase of boron nitride: few-atomic-layer sheets and suspended membranes.» *Appl Phys Lett* 92:133107. 2008.
- 4 Gorbachev RV, Riaz I, Nair RR, Jalil R, Britnell L, Belle BD, et al. «Hunting for monolayer boron nitride: optical and raman signatures.» *Small* 7:465–8. 2011.
- 5 Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone J, Ryu S. «Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS₂.» *ACS Nano* 4:2695–700. 2010.
- 6 Hu P, Wen Z, Wang L, Tan P, Xiao K. «Synthesis of few-Layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors.» *ACS Nano* 6:5988–94. 2012.
- 7 Late DJ, Liu B, Luo J, Yan A, Ramakrishna Matte HSS, Grayson M, et al. «GaS and GaSe ultrathin layer transistors.» *Adv Mater* 24:3549–54. 2012.
- 8 Hossain MZ, Romyantsev SL, Shahil KMF, Teweldebrhan D, Shur M, Balandin AA. «Low-frequency current fluctuations in «graphene-like» exfoliated thin-films of bismuth selenide topological insulators.» *ACS Nano*;5:2657–63. 2011.
- 9 Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin AA. «Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals.» *Nano Lett.*; 10:1209–18. 2010.
- 10 Z.Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, "Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures" *Chemical Reviews* 118(13), 6091-6133, 2018.
- 11 Vogt P, Padova PD, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio MC, et al., "Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon.", *Phys Rev Lett* ;108:155501. 2012.
- 12 Tian, H., Khanaki, A., Das, P., Zheng, R., Cui, Z., He, Y.Liu, J. , "Role of Carbon Interstitials in Transition Metal Substrates on Controllable Synthesis of High-Quality Large-Area Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Layers.", *Nano Letters*, 18(6), 3352–3361. (2018).

- 13 K. S. Novoselov and C. A. H. Neto, "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties," *Physica Scripta*, vol. 2012, no. T146, pp. 1-6, 2012.
- 14 Novoselov, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*. Τόμ. 83. 2011.
- 15 B.C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite.", *Proceedings of the Royal Society of London*, Τομ. 10 11-12, 1860.
- 16 C.N.R.Rao, A.K.Sood, K.S.Subrahmanyam, A.Govindaraj., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial.", *Nanomaterials*. 2009.
- 17 Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim. "The electronic properties of graphene.", *Reviews of Modern Physics*, 81, 2009.
- 18 Wang, J., Ma, F., Liang, W., Wang, R., & Sun, M. "Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-BN and their hybrid materials." *Nanophotonics*, 6(5), 943–976. (2017).
- 19 Garaj, S. et al., "Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane." *Nature* 467 173. 2010.
- 20 Y. Zhong, Z. Zhen and H. Zhu, "Graphene: Fundamental research and potential applications," *FlatChem*, vol. 4, pp. 20-32, 2017.
- 21 L. Tsetseris and S. T. Pantelides, "Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 47, pp. 901-908, 2009.
- 22 Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., ... Pugno, N. "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems." *Nanoscale*, 7(11), 4598–4810, 2015.
- 23 Yoffe, A. "Electronic Properties of Low Dimensional Solids: The Physics and Chemistry of Layer Type Transition Metal Dichalcogenides and Their Intercalate Complexes." *Solid State Ionics* 39, 1–7. 1990.
- 24 Yoffe, A. D. "Electronic Properties of Two Dimensional Solids: The Layer Type Transition Metal Dichalcogenides." *Festkörperprobleme* 13; Springer: Berlin; Vol. 13, pp 1_29. 1973.
- 25 Doran, N. J. "Electronic Structure and Band Theory of Transition Metal Dichalcogenides." *Physica B&C*, 99, 227–237. 1980.
- 26 Castro Neto, A. H. "Charge Density Wave, Superconductivity, and Anomalous Metallic Behavior in 2D Transition Metal Dichalcogenides." *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4 382–

- 4385.2001.
- 27 Lieth, R. M. A.; Terhell, J. C. J. M. "Transition Metal Dichalcogenides" Springer: Berlin, ; pp 141_223. 1977.
- 28 K. Xu, P. Cao and J. Health, "Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers," *Nanoletters*, vol. 9, no. 12, pp. 4446-4451, 2009.
- 29 S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones and M. Terrones, "Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 45, pp. 1-27, 2015.
- 30 R. Ganatra and Q. Zhang, "Few-Layer MoS₂: A promising Layered Semiconductor," *American Chemical Society*, vol. 8, no. 5, pp. 4074-4099, 2014.
- 31 Kalantar-zadeh, K., Ou, J. Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T., & Fuhrer, M. S. "Two dimensional and layered transition metal oxides." *Applied Materials Today*, 5, 73–89. (2016).
- 32 E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, New York: Cambridge University Press, 2003.
- 33 P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864-871, 1964.
- 34 W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- 35 R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- 36 V. E. Van Doren, K. Van Alsenoy and P. Geerlings, "J. P. Perdew and K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*," in *American Institute of Physics*, Melville, NY, 2001.
- 37 J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244-13249, 1992.
- 38 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- 39 S. D. Chao and A. H.-T. Li, "Comparative Performance of Exchange and Correlation Density Functionals in Determining Intermolecular Interaction Potentials of the

- Methane Dimer," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 9586-9590, 2007.
- 40 "Institute of Theoretical Physics," [Online]. Available: <http://th.physik.uni-frankfurt.de/~engel/ncpp.html>.
- 41 M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, "Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures," *Physical Review*, vol. 141, pp. 789-796, 1966.
- 42 J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, "Self-Consistent Pseudopotentials for Si," *Physical Review B*, vol. 8, no. 4, 1973.
- 43 R. D. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494-1497, 1979.
- 44 D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892-7895, 1990.
- 45 "Quantum Espresso," [Online]. Available: <http://www.quantum-espresso.org/>.
- 46 J. C. Slater, "An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem," *Physical Review*, vol. 92, no. 3, pp. 603-608, 1953.
- 47 P. E. Blöchl, "Projector Augmented-Wave Method," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953-17979, 1994.
- 48 G. Kresse and D. Joubert, "From Ultrasoft pseudopotentials to the projected augmented-wave method," *The American Physical Society*, vol. 59, no. 3, pp. 1758-1775, 1999.
- 49 "grnet," [Online]. Available: <https://hpc.grnet.gr>.
- 50 Conrad, M., Wang, F., Nevius, M., Jinkins, K., Celis, A., Narayanan Nair, M., ... Conrad, E. H. Wide Band Gap Semiconductor from a Hidden 2D Incommensurate Graphene Phase. *Nano Letters*, 17(1), 341-347. 2016.
- 51 Han, Z., Guo, N., Li, F., Zhang, W., Zhao, H., & Qian, Y. "Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders." *Materials Letters*, 48(2), 99-103. 2001.
- 52 Ogo, Y., Hiramatsu, H., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Hirano, M., & Hosono, H. "p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO". *Applied Physics Letters*, 93(3), 032113. 2008.
- 53 Zhou, W., & Umezawa, N. "Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: an

- insight into the interlayer Sn–Sn lone pair interactions.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(27), 17816–17820. 2015.
- 54 Forthaus, M. K. *et al.* “Superconductivity in SnO: A Nonmagnetic Analog to Fe-Based Superconductors” *Phys. Rev. Lett.* 105, 157001. 2010.
- 55 Chen, P.-J., & Jeng, H.-T. “Phase diagram of the layered oxide SnO: GW and electron-phonon studies.” *Scientific Reports*, 5(1). 2015.
- 56 Krishna, K. M., Sharon, M., Mishra, M. K., & Marathe, V. R. “Selection of optimal mixing ratios to obtain suitable photoelectrodes from mixed semiconductors using band gap calculations.” *Electrochimica Acta*, 41(13), 1999–2004. 1996.
- 57 Keller, E., & Krämer, V. “A Strong Deviation from Vegard’s Rule: X-Ray Powder Investigations of the Three Quasi-Binary Phase Systems BiOX–BiOY (X, Y = Cl, Br, I).” *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 60(12), 1255–1263. 2005.
- 58 Wu, S., Wang, C., Cui, Y., Wang, T., Huang, B., Zhang, X., ... Brault, P. “Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays.” *Materials Letters*, 64(2), 115–118. 2010.
- 59 Gondal, M. A., Chang, X., Ali, M. A., Yamani, Z. H., Zhou, Q., & Ji, G. “Adsorption and degradation performance of Rhodamine B over BiOBr under monochromatic 532nm pulsed laser exposure”. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2), 192–200. 2011.
- 60 Kumar, R., Kumar, G., & Umar, A. “Zinc Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Review.” *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(8), 631–650. 2014.
- 61 X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, and L. Zhang, “Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres,” *J. Phys. Chem. C*, 112, 747–53, 2008.
- 62 Z.-Y. Zhao and W.-W. Dai, “Structural, Electronic, and Optical Properties of Eu-Doped BiOX (X = F, Cl, Br, I): A DFT+U Study,” *Inorg. Chem.*, 53, 13001–11, 2014.
- 63 Dai, W.-W., & Zhao, Z.-Y. “Defect Physics of BiOI as High Efficient Photocatalyst Driven by Visible Light.” *Journal of the American Ceramic Society*, 99(9), 3015–3024. 2016.
- 64 Gong, J., Wang, X., Li, X., & Wang, K. “Highly sensitive visible light activated photoelectrochemical biosensing of organophosphate pesticide using biofunctional crossed bismuth oxyiodide flake arrays.” *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1), 43–49. 2012.

- 65 Dong, R., Hu, Y., Wu, Y., Gao, W., Ren, B., Wang, Q., & Cai, Y. "Visible-Light-Driven BiOI-Based Janus Micromotor in Pure Water." *Journal of the American Chemical Society*, 139(5), 1722–1725. 2017.
- 66 Cao, J., Xu, B., Lin, H., Luo, B., & Chen, S. "Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal." *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 91–99. 2012.
- 67 Yu CL, Fan CF, Jimmy C, Zhou WQ, Yang K "Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation.", *Mater Res Bull* 46:140–146, 2011.
- 68 Zhang, X., & Zhang, L. "Electronic and Band Structure Tuning of Ternary Semiconductor Photocatalysts by Self Doping: The Case of BiOI." *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(42), 18198–18206. 2010.
- 69 Xia, J., Yin, S., Li, H., Xu, H., Yan, Y., & Zhang, Q. "Self-Assembly and Enhanced Photocatalytic Properties of BiOI Hollow Microspheres via a Reactable Ionic Liquid." *Langmuir*, 27(3), 1200–1206. 2011.
- 70 Li, J., Wang, Z., Wen, Y., Chu, J., Yin, L., Cheng, R., ... He, J. High-Performance Near-Infrared Photodetector Based on Ultrathin Bi₂O₂Se Nanosheets. *Advanced Functional Materials*, 28(10), 1706437. 2018.
- 71 Van Quang, T., & Kim, M. "Role of O and Se defects in the thermoelectric properties of bismuth oxide selenide." *Journal of Applied Physics*, 120(19), 195105. 2016.
- 72 Yu, J., & Sun, Q. "Bi₂O₂Se nanosheet: An excellent high-temperature n-type thermoelectric material." *Applied Physics Letters*, 112(5), 053901. 2018.
- 73 Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., ... Kanatzidis, M. G. "Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals." *Nature*, 508(7496), 373–377. 2014.
- 74 Schmidt, P.; Rademacher, O.; Oppermann, H.; Dabritz, S. «Untersuchung Der Phasenbeziehungen in Den Quaternaren Systemen Bi₂O₃/Bi₂Ch₃/Bi₂Ch₃ (Ch = S, Se, Te). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 1999–2003. 2000.
- 75 Wu, J., Yuan, H., Meng, M., Chen, C., Sun, Y., Chen, Z., ... Peng, H. «High electron mobility and quantum oscillations in non-encapsulated ultrathin semiconducting Bi₂O₂Se.» *Nature Nanotechnology*, 12(6), 530–534. 2017.
- 76 Pereira, A. L. J., Santamaría-Pérez, D., Ruiz-Fuertes, J., Manjón, F. J., Cuenca-Gotor, V. P., Vilaplana, R., ... Sans, J. A. «Experimental and Theoretical Study of Bi₂O₂Se Under

Compression.» *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8853–8867. 2018.