



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

312 Max Phases: Ελαστικές Ιδιότητες και Λίθιο.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΦΙΛΙΠΠΑΤΟΥ ΠΕΤΡΟΥ-ΠΑΝΑΓΗ

Επιβλέπων : Φικιώρης Γεώργιος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

312 Max Phases: Ελαστικές Ιδιότητες και Λίθιο.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΦΙΛΙΠΠΑΤΟΥ ΠΕΤΡΟΥ-ΠΑΝΑΓΗ

Επιβλέπων : Φικιώρης Γεώργιος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 22^η Φεβρουαρίου 2019.

(Υπογραφή)

.....

Φικιώρης Γεώργιος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Ξανθάκης Ιωάννης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Χροναίος Αλέξανδρος
Καθηγητής Coventry University.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2019

(Υπογραφή)

.....

Φιλιππάτος Πέτρος-Παναγής

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Φιλιππάτος Πέτρος-Παναγής 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Abstract

MAX Phases are an exciting family of materials that consists of many layers and their composition has been made in 1960. In recent years, there has been a big interest in these materials because they combine an unusual number of properties. For example, they have a very high elastic stiffness although they have low density and they are easily machinable. The most important of all, is that they combine metallic and ceramic properties while some of them have also been superconductors at temperatures close to 11K. In the international scientific literature, it can be observed that many studies can be found regarding several MAX Phases, especially Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , which have many applications due to their resistance to oxidation and to several chemicals.

Some practical applications are in Lithium ion Batteries as well as nuclear applications. This diploma thesis focuses on 312 MAX Phases as anode materials for Lithium ion Batteries . First of all, their elastic properties will be examined as well as their elasticity and hardness tables, which can be calculated using the Density Functional Theory. Moreover, their interstitials will be shown in contrast with their formation Energy and lastly a relation between the Energy for Lithiation and the elasticity in shape will be provided.

Keywords: << MAX Phases, LIBs, DFT, Elastic Properties, DOS, Formation Energy, Interatomic Force Constant, Lithium >>

Περίληψη

Τα MAX phases είναι μια συναρπαστική κατηγορία στερεών τα οποία αποτελούνται από στρώματα και η σύνθεση τους έχει γίνει το 1960. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τα συγκεκριμένα υλικά, καθώς συνδυάζουν έναν ασυνήθιστο αριθμό ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, κάποια είναι άκαμπτα και με μικρή πυκνότητα και παρόλα αυτά μπορούν να κατεργαστούν εύκολα. Το πιο εντυπωσιακό όλων ωστόσο, είναι ότι συνδυάζουν μεταλλικές και κεραμικές ιδιότητες ενώ κάποια από αυτά έχουν δείξει και υπεραγωγίες σε θερμοκρασίες κοντά στα 11 K. Στην διεθνή βιβλιογραφία, μπορεί να βρει κανείς πολλές μελέτες που αφορούν αρκετά MAX phase και ιδιαίτερα τα Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC τα οποία έχουν πολλές εφαρμογές λόγω της καλής τους αντίστασης στην οξείδωση και σε αρκετές χημικές ουσίες.

Κάποιες πρακτικές τους εφαρμογές αφορούν τις μπαταρίες Λιθίου καθώς και πυρηνικές εφαρμογές. Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τα 312 MAX phases σαν υλικά ανόδου σε μπαταρίες ιόντων Λιθίου. Αρχικά θα μελετηθούν οι ελαστικές τους ιδιότητες και οι σχετικοί πίνακες ελαστικότητας και σκληρότητας οι οποίοι βρέθηκαν μέσω Density Functional Theory υπολογισμών. Στην συνέχεια, θα δούμε τις πιθανές θέσεις τοποθέτησης Λιθίου σε αυτά τα στερεά και τέλος θα συσχετίσουμε το κατά πόσο η ελαστικότητα επηρεάζει την τοποθέτηση Λιθίου στο πλέγμα.

Λέξεις Κλειδιά: <<MAX Phases, Μπαταρίες, Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας, Πυκνότητα καταστάσεων, Ελαστικές ιδιότητες, Ενέργεια σχηματισμού, Λίθιο >>

Ευχαριστίες

Κάθε σύστημα αναζητά την θέση ισορροπίας του. Από το απλό εκκρεμές που πάντα θέλει να πάει προς την ισορροπία, μέχρι το ηλεκτρόνιο που όταν μπει σε ένα μαγνητικό πεδίο θα ακολουθήσει μια καθορισμένη πορεία, η αναζήτηση της ισορροπίας είναι ίσως ένα από τα βασικότερα πράγματα στην ζωή και στην φύση. Έτσι γίνεται και με τους ανθρώπους και έτσι έγινε και με εμένα. Η επιλογή της σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών ΕΜΠ δεν με εμπόδισε να βρω την ισορροπία μου στην Φυσική και να κάνω τελικά αυτό που πραγματικά με κάνει ευτυχισμένο και χαρούμενο.

Στα πέντε αυτά χρόνια των σπουδών, υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με βοήθησαν να εξελιχθώ σαν προσωπικότητα και σαν επιστήμονας. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω θερμά, τόσο αυτούς που συνεχίζουν να υπάρχουν στην ζωή μου, όσο και αυτούς που έφυγαν. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Χρήστο, Ισίδωρο, Νίκο, Φίλιππο, Κώστα, Θέμη, Κωστή, Κύριλλο που σχεδόν 9 χρόνια κάνουμε παρέα και μοιραζόμαστε τα πάντα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την αγαπημένη μου παρέα που σε όλα τα έτη του πανεπιστημίου με ανεχόντουσαν για τις «καμένες» συζητήσεις διαφόρων περιεχομένων καθώς επίσης και για το ότι με συγχωρούσαν καθώς όποτε είχα εξεταστική εξαφανιζόμουν. Σας ευχαριστώ πάρα πολύ για την στήριξή σας όλα αυτά τα χρόνια του πανεπιστημίου Μαρία Χ., Μαρία Σοφ. , Δέσποινα Β. , Κώννα Φ. , Γιώργο Λ. , Φωτεινή Τ. και να ξέρετε ότι σας αγαπάω πολύ. Στο πανεπιστήμιο είχα την δυνατότητα να έρθω κοντά με πολλούς ανθρώπους αλλά αυτούς που ξεχώρισα σαν πραγματικά δικούς μου και θέλω να δώσω ιδιαίτερες ευχές, είναι η Αφροδίτη Μ. η οποία στους δύσκολους καιρούς για εμένα ήταν στήριγμα με την αγάπη της και την κατανόηση της, ο Αλέξανδρος Μ. ο οποίος πάντα με βοηθούσε όποτε είχα κάποιο πρόβλημα και πάντα μου έδινε χρήσιμες συμβουλές για το μέλλον, ο Χάρης Ι. ο οποίος από τα πρώτα έτη λειτούργησε σαν επιστημονικό πρότυπο για μένα και μου έμαθε την αξία του να κάνεις με αγάπη ο,τι κάνεις, ο Μιλτιάδης Στ. που ειδικά στα τελευταία χρόνια με βοήθησε να μην πελαγώνω στο χάος της σχολής και της ζωής, η Ειρήνη Τ. η οποία αποτελεί ,από τα πρώτα έτη σπουδών, τον άνθρωπο που θα μπορούσα να μιλάω και να κοντράρομαι ακόμα και 10 ώρες συνεχόμενες για ένα θέμα φυσικής και ο Μανώλης Τρ. ο οποίος με βοήθησε πολύ σε διάφορα θέματα της ζωής μου και ήξερα ότι παρόλο που ήταν χιλιόμετρα μακριά, όποτε χρειαζόμουν κάτι ήταν εκεί για μένα, πρόθυμος να με βοηθήσει. Νιώθω πολύ τυχερός για όλους σας..

Ένας από τους σημαντικότερους ανθρώπους που πέρασαν αυτά τα χρόνια από την ζωή μου ήταν και ο επιβλέπων καθηγητής μου Αλέξανδρος Χροναίος (καθηγητής στο Coventry University και στο Imperial College London) ο οποίος από αρκετά νωρίς πίστεψε σε εμένα, με καθοδήγησε και μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ σοβαρά με την Επιστήμη Υλικών. Λειτουργήσε σε πολλά πράγματα σαν πρότυπο για μένα όπως στο να δίνεις ευκαιρίες σε ανθρώπους. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και για την ανάθεση και επίβλεψη της διπλωματικής αυτής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες πρέπει να δωθούν και στους δύο διδακτορικούς που με βοήθησαν με τους DFT υπολογισμούς, Απόστολο Κορδάτο και Σταύρο Χριστόπουλο. Μέσα από τις συναντήσεις μας και τα πολλά Skype συνέβαλαν καθοριστικά στην πραγματοποίηση της διπλωματικής αυτής. Οφείλω να ευχαριστήσω και όλους τους προπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές, από Ελλάδα και εξωτερικό, που έχοντας δουλέψει σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο πάνω σε παρόμοια ή διαφορετικά υλικά, με βοήθησαν να καταλάβω την σχετική θεωρία και την μέθοδο προσέγγισης του συγκεκριμένου θέματος. Ελπίζω η δουλειά μου να βοηθήσει τους μελλοντικούς φοιτητές που θα ασχοληθούν με παρόμοια ερευνητικά θέματα!

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τα αδέρφια μου, Φίλιππο Φ. και Άννα Μαρία Φ. που είμαστε ενωμένοι όλα αυτά τα χρόνια, την Μητέρα μου για όλα όσα έχει κάνει για να μας μεγαλώσει και που ακόμα και τώρα κάνει τις δύσκολες καταστάσεις να μοιάζουν εύκολες και τον Πατέρα μου για όλα όσα μας δίνει αυτά τα χρόνια και δεν σταματά ποτέ να κάνει όνειρα για εμάς. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα και γιατί από νεαρή ηλικία με καθοδήγησε ώστε να ασχοληθώ με την επιστήμη.

Η διπλωματική αυτή αφιερώνεται στην οικογένεια μου, καθώς και στην αγαπημένη μου Αντωνία Λ. η οποία μου έδωσε την αισιοδοξία και ευτυχία που έψαχνα για το μέλλον.

ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ

*“ Όποιος γράφει είναι ένας μικρός θεός”
ήταν το πιο αισχρό ψέμα που ποτέ μου είπαν.
Μόνο όταν προσπάθησα κατάλαβα
πως δεν προλαβαίνω τον κόσμο να τον χτίσω
σε μέρες τρεις μονάχα.*

-Ελένη Οικονόμου

*“When something is important
enough, you do it even if the odds are not in your favor”*

-Elon Musk

Πίνακας Περιεχομένων

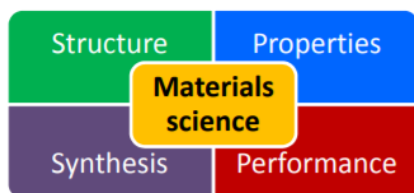
1. Εισαγωγή	
1.1 Επιστήμη Υλικών.....	8
1.2 Λεπτά Υμένια	9
1.3 Ιστορικό του ερευνητικού πεδίου της διπλωματικής εργασίας.....	10
1.4 Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής.....	10
2. MAX Phases	
2.1 MAX Phase: Γενικά Στοιχεία.....	11
2.2 Ελαστικότητα, ορισμός μεγεθών, παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	20
2.3 Θεωρία DFT.....	23
2.4 Μεθοδολογία CASTEP.....	31
2.5 Αποτελέσματα–Συγκρίσεις για ελαστικές σταθερές.....	36
3. MAX Phases και Λίθιο	
3.1 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου.....	42
3.2 MAX Phases για μπαταρίες ιόντων Λιθίου.....	46
3.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες των MAX Phases κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.....	49
3.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες των MAX Phases λόγω συνεισφοράς τροχιακών και σύνδεση με ελαστικές ιδιότητες.....	59
3.5 Ενέργεια σχηματισμού των MAX Phases με Λίθιο και σύνδεση με ελαστικές ιδιότητες.....	79
3.6 Ηλεκτρικές ιδιότητες και ενέργεια σχηματισμού των MAX Phases κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.....	84
4. Συμπεράσματα- Επίλογος.....	87
5. Βιβλιογραφία.....	88

1

Εισαγωγή

1.1 Επιστήμη Υλικών

Η επιστήμη των υλικών είναι ένα ευρύ και αναγνωρισμένο πεδίο που τα τελευταία χρόνια έχει συνεισφέρει τόσο στις μεγαλύτερες τεχνολογικές ανακαλύψεις, καθώς και στην βελτίωση βιομηχανικών προϊόντων. Ο κλάδος αυτός ασχολείται με τις ιδιότητες των υλικών και πως μπορούν να ερμηνευτούν σε κρυσταλλικό επίπεδο. Ένα παράδειγμα της επιστήμης υλικών καθώς και των επιμέρους στοιχείων που αποτελείται βλέπουμε στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1. Η συνύπαρξη της επιστήμης των υλικών μαζί με τις μελέτες των υλικών σε επίπεδο δομών, ιδιοτήτων, σύνθεσης και τελικής μορφής

Η επιστήμη των υλικών είναι ένα ευρύ πεδίο έρευνας υπό την έννοια ότι καλύπτει όλη την διαδρομή από την αρχική μελέτη των νέων υλικών μέχρι την τελική τους απόδοση. Στην σημερινή εποχή, μελετάται ένα ευρύ φάσμα υλικών το οποίο περιλαμβάνει τα μέταλλα, τα κεραμικά, τα γυαλιά, τα πολυμερή και διάφορες συνθέσεις αυτών. Τα υλικά, μπορεί να αποτελούνται από μεμονωμένα στοιχεία ή να περιλαμβάνει έναν αριθμό διαφορετικών στοιχείων τα οποία είναι οργανωμένα σε περίπλοκες κρυσταλλικές δομές. Η κλίμακα μεγέθους κυμαίνεται από το μέγεθος μιας κβαντικής τελείας (1~2 nm) και προηγμένων νανοδομών, μέχρι πολυκρυσταλλικά υλικά.

Σχεδόν τα πάντα που μας περιβάλλουν στην σύγχρονη κοινωνία, είναι αποτέλεσμα ανακαλύψεων και μελετών στον κλάδο της επιστήμης υλικών. Μόλις κάτι ξεκινήσει ως ένα μικρό δείγμα σε ένα εργαστήριο, σύντομα γίνεται αντικείμενο βιομηχανικής κατασκευής και έπειτα ένα αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας μας. Οι λαμπτήρες εξοικονόμησης

ενέργειας, οι υπολογιστές, τα μαγειρικά σκεύη, τα τηλεχειριστήρια οι αισθητήρες, οι μικροηλεκτρονικές διατάξεις και τα ιατρικά εμφυτεύματα είναι μερικά παραδείγματα του πως η επιστήμη υλικών συνέβαλε στην καθημερινότητα μας. Τα παραπάνω, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η επιστήμη των υλικών μπορεί να συνδεθεί άμεσα με πολλούς κλάδους μηχανικών. Για παράδειγμα η γνώση προγραμματισμού βοηθάει στην δημιουργία προγραμμάτων για την προσομοίωση υλικών σε διάφορες καταστάσεις, η γνώση μηχανικής βοηθάει στην μελέτη αντοχής υλικών και η γνώση ηλεκτρονικής βοηθάει στην ερμηνευση και εκμετάλλευση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους για την χρησιμοποίησή τους πχ σε ολοκληρωμένα κυκλώματα. Χαρακτηριστικά, τα τελευταία χρόνια ο κλάδος της νανοτεχνολογίας απαιτεί άμεση συνεργασία των ηλεκτρολόγων μηχανικών και της επιστήμης υλικών.

1.2 Λεπτά Υμένια (*Thin Films*)

Η φυσική των λεπτών υμενίων (*Thin Films*) είναι ένας κλάδος της επιστήμης υλικών κατά της οποία μελετούνται τα στρώματα των υλικών τα οποία έχουν πάχος που κυμαίνεται από μια μονοστιβάδα μέχρι αρκετά μικρόμετρα. Τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας αυτός έχει επεκταθεί τόσο ερευνητικά, όσο και ως προς τον αριθμό των εφαρμογών του.

Η πιο απλή εφαρμογή των λεπτών υμενίων (ή λεπτών μεμβρανών) αφορά τα bulk υλικά με κατάλληλη επίστρωση. Η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον συμβαίνει στην επιφάνεια και για αυτό μια κατάλληλη τροποποίηση σε αυτήν οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης του υλικού. Η απόδοση αυτή μπορεί να είναι είτε μειωμένη τριβή, είτε αυξημένη αντοχή στην φθορά κλπ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη και ευκολότερη επεξεργασία του υλικού το οποίο οδηγεί και σε μείωση του κόστους του.

Οι πιο προηγμένες εφαρμογές περιλαμβάνουν την στοίβαξη διαφορετικών υλικών με διαφορετικά πάχη σε πολυστρωματικές δομές, όπου η τελική τους απόδοση δεν καθορίζεται από μια ομογενή μεμβράνη αλλά από έναν συνδυασμό μεμβρανών. Τέτοιες εφαρμογές είναι οι καθρέπτες Bragg που χρησιμοποιούνται στην οπτοηλεκτρονική.

1.3 Ιστορικό του Ερευνητικού Πεδίου της Διπλωματικής Εργασίας

Η συγκεκριμένη διπλωματική θα εστιάσει στην μελέτη των υλικών που ανήκουν στο γκρουπ των $M_{n+1}AX_n$ (MAX) phases όπου το M είναι ένα μεταβατικό μέταλλο (Early Transition Metal) το A είναι στοιχείο της A ομάδας του περιοδικού πίνακα και το X είναι C ή N. Τα MAX phases δημιουργήθηκαν πρώτη φορά στην δεκαετία του 1960 [1] αλλά απέκτησαν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στην δεκαετία του 1990 μετά την ανακάλυψη της ανθεκτικότητας τους σε θερμικές αυξήσεις και στην μηχανική τους ανθεκτικότητα. Ο συνδυασμός των μεταλλικών και κεραμικών τους ιδιοτήτων, ιδιαίτερα στο Ti_3SiC_2 τα κάνει επίσης ιδιαίτερα ενδιαφέροντα. Ο σταθμός για την έρευνα πάνω στα MAX Phases είναι το 1996 όταν επιστήμονες συνέθεσαν λεπτά υμένια με Ti_3SiC_2 . [2]

1.4 Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής

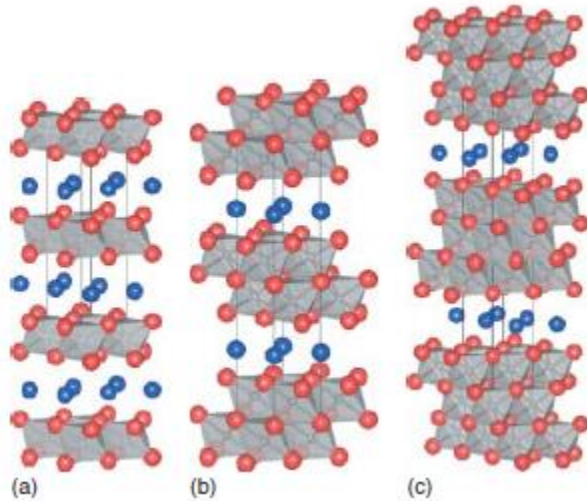
Στην συγκεκριμένη διπλωματική θα εστιάσουμε την προσοχή μας στην μελέτη των 312 MAX Phases. Αναλυτικότερα θα αναφερθούμε στις βασικές τους ιδιότητες και στις βασικές μεθοδολογίες μελέτης τους με Density Functional Theory. Με τους DFT υπολογισμούς μελετήσαμε και συγκρίναμε τις ελαστικές ιδιότητες των 312 MAX phases, συγκρίναμε τα αποτελέσματα μας με τα διάφορα θεωρητικά αποτελέσματα που υπάρχουν στην σύγχρονη βιβλιογραφία και παρουσιάσαμε και τους πίνακες ελαστικότητας για κάποια επιπλέον 312 στοιχεία που δεν έχουν μελετηθεί ακόμη. Στην συνέχεια κάναμε βασικούς υπολογισμούς με DFT για τις θέσεις που μπορεί να τοποθετηθεί το λίθιο (καθώς τα συγκεκριμένα στοιχεία όπως θα πούμε και στο επόμενο κεφάλαιο, έχουν άμεση εφαρμογή στις μπαταρίες λιθίου) και συσχετίσαμε την ελαστικότητα των στοιχείων αυτών με το πόσο Λίθιο μπορεί να τοποθετηθεί.

2

MAX Phases

2.1 MAX Phases:Γενικά Στοιχεία

Τα $M_{n+1}AX_n$ ή MAX phases είναι εξαγωνικά στρώματα από μέταλλα (early transition-metal) καρβιδίων και νιτριδίων όπου $n=1,2,3$. Τα στρώματα M παρασκευάζονται με στρώματα στοιχείων A και τα X καλύπτουν τις οκταεδρικές θέσεις. [3],[4] Συγκεκριμένα όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 2 τα στοιχεία A τοποθετούνται στο κέντρο του πρίσματος. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δομών για τα MAX phases για διάφορες τιμές του n βρίσκεται στον αριθμό των M στρωμάτων που χωρίζει τα A στρώματα. Για παράδειγμα για τα 211 MAX (ή M_2AX) έχουμε 2 στρώματα M που χωρίζουν τα A, για τα 312 MAX (ή M_3AX_2) έχουμε 3 και για τα 413 MAX (M_4AX_3) έχουμε 4. Σε επόμενα κεφάλαια θα συζητήσουμε αναλυτικότερα για την σημασία της δομής τους, καθώς αυτή επηρεάζει και τις μηχανικές αλλά και γενικά τις ιδιότητες των MAX phase. Προς το παρόν ο αριθμός των MAX phases είναι μεγαλύτερος του 70 και ιδιαίτερα για τα 312 και 413 έχουμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κάποια καινούρια ανακάλυψη. [5]



Εικόνα 2. Δομές των MAX Phases, (a) 211 MAX ,(b) 312 MAX,(c) 413 MAX. Τα M συμβολίζονται με κόκκινο χρώμα, τα A με μπλε και τα X με γκρι. [3]

IA	IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VII	VIIIA	
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
Fr	Ra	Lr	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	Uue									

211	312 Phases	413 Phases
Ti ₂ AlC*	*Ti ₃ AlC ₂	Ti ₄ AlN ₃ , V ₄ AlN ₃
Nb ₂ AlC*	*Ti ₃ SiC ₂	Ti ₄ GaC ₃ ; Nb ₄ AlC ₃
Ti ₂ GeC*	*Ti ₃ GeC ₂	Ta ₄ AlC ₃ .
Zr ₂ SnC*	*Ti ₃ SnC ₂	
Hf ₂ SnC*		
Ti ₂ SnC*		
Nb ₂ SnC*		
Zr ₂ PbC*		
Ti ₂ PbC*		
Ti ₂ AlN*		
(Nb,Ti) ₂ AlC*		
Ti ₂ AlN _{0.5} C _{0.5} *		
Zr ₂ SC		
Ta ₂ AlC		
V ₂ AlC		
V ₂ PC		
Nb ₂ SC		
Hf ₂ SC		
Ti ₂ GaC		
V ₂ GaC*		
Hf ₂ PbC*		
Ti ₂ AlN _{0.5} C _{0.5} *		
Nb ₂ GaC		
Mo ₂ GaC		
Ta ₂ GaC*		
Ti ₂ GaN		
Cr ₂ GaN		
V ₂ GaN		
Hf ₂ InC		
V ₂ AsC		
Nb ₂ AsC		
Ti ₂ CdC		
Sc ₂ InC		
Ti ₂ InC		
Zr ₂ InC		
Nb ₂ InC		
Hf ₂ InC		
Ti ₂ InN		
Zr ₂ InN		
Hf ₂ InN		
Hf ₂ SnN		
Ti ₂ TiC		
Zr ₂ TiC		
Hf ₂ TiC		
Zr ₂ TiN		

Εικόνα 3. Στοιχεία του περιοδικού πίνακα που συνθέτουν τα MAX. [2]

Τα περισσότερα MAX phases είναι τα 211, έπειτα έχουμε τα 312 και μετά τα 413. Το γκρουπ των M στοιχείων αποτελείται από Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, and Ta. Τα στοιχεία A περιλαμβάνουν Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl, and Pb.

Πολλές από τις θερμοκρασιακές, ελαστικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των MAX phase προέρχονται από τις αντίστοιχες των μεταλλικών καρβιδίων τους ή νιτρίδιών τους. Κάποια

από αυτά είναι ελαστικά άκαμπτα και ηλεκτρικά ή θερμικά αγωγίμα. Μηχανικά ωστόσο δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, είναι κατεργάσιμα, αρκετά μαλακά, ανθεκτικά σε απότομες αυξήσεις της θερμοκρασίας. Βλέπουμε λοιπόν ότι συνδυάζουν μια ευκολία στην επεξεργασία τους και έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, ειδικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000 °C.[2] Μερικά από αυτά, όπως το Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 συνδυάζουν μηχανική ανισοτροπία με θερμικές ιδιότητες που είναι εκπληκτικά ισοτροπικές.

Η στρωματοποιημένη κρυσταλλική δομή τους σε συνδυασμό με την παρουσία μεταλλικών (M-A) και ομοιοπολικών (M-X) δεσμών συμβάλει ώστε αυτά τα στοιχεία να έχουν ένα μοναδικό συνδυασμό μεταλλικών και κεραμικών ιδιοτήτων. [6] Τα MAX Phases έχουν αρκετά καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (για παράδειγμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα για το Ti_3SiC_2 είναι διπλάσια από την αγωγιμότητα του καθαρού Τιτανίου [2]). Επιπλέον τα MAX phases είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερά, πιο σκληρά και πιο ανθεκτικά στην φθορά σε υψηλές θερμοκρασίες. [7-11]

Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά κάνουν τα MAX Phases αρκετά υποσχόμενα υλικά για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές όπως π.χ. συστατικά εφαρμογών που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, επαφές για 2D κυκλώματα, υλικά για χρήση σαν άνοδο σε μπαταρίες λιθίου και χρήση σε υπερπυκνωτές. Από το 2001 τα MAX Phases έχουν βγει στην βιομηχανία με κύριο στοιχείο το Ti_3SiC_2 . [12-13]

Οπτικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι χημικές αυτές ενώσεις οι οποίες έχουν ελεγχόμενες δομές και μπορούν να δημιουργηθούν με πολλά διαφορετικά υλικά στην θέση των M,A έχουν πολύ καλές οπτικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Διάφορες αναφορές τα τοποθετούν στα «υλικά του μέλλοντος» καθώς πιστεύεται ότι θα αποτελέσουν τα κύρια υλικά των διατάξεων μνήμης, των θερμοηλεκτρικών συσκευών αλλά και των συσκευών αποθήκευσης ενέργειας. Συγκεκριμένα, τα δισδιάστατα MAX Phase (MXenes) έχουν ήδη προταθεί για αντικατάσταση του γραφίτη στις μπαταρίες λιθίου [14] καθώς έχουν καλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης απ'ότι αυτό και επιπλέον έχουν ήδη θεωρηθεί κατάλληλα για εφαρμογή σαν στοιχεία ανόδου-καθόδου αλλά και σαν στοιχεία για χρήση σε υπερπυκνωτές.

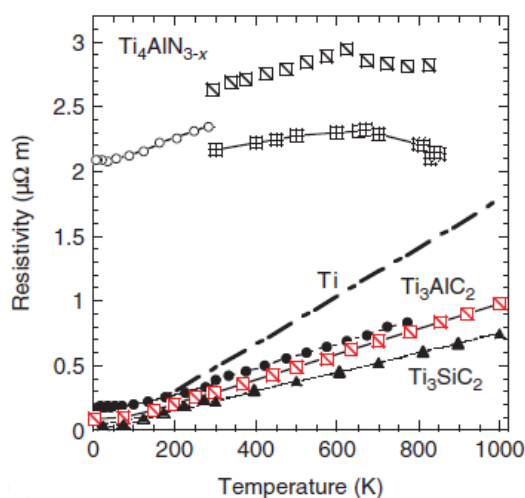
Πολλά MAX Phases έχουν χαρακτηριστεί σαν εξαιρετικοί ηλεκτρικοί αγωγοί. Μερικά παραδείγματα είναι το Ti_3SiC_2 και το Ti_3AlC_2 τα οποία είναι καλύτεροι αγωγοί σε σχέση με το καθαρό τιτάνιο [2]. Εξαιρετικά ενδιαφέρον είναι το ότι πολλά από αυτά τα στοιχεία τα οποία έχουν ιδιότητες μεταφοράς (transport properties) οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί, φαίνεται να είναι αντισταθμισμένοι αγωγοί οι οποίοι όχι μόνο έχουν ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και οπών (holes) αλλά έχουν και ίσες και τις κινητικότητές τους. Ένα άλλο μοναδικό

χαρακτηριστικό που έχουν τα υλικά αυτά, είναι ότι έχουν χαμηλούς θερμοηλεκτρικούς συντελεστές (όπως για παράδειγμα το Ti_3SiC_2 [2]).

Οπτικά, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται σαν πολύ καλοί αγωγοί. Οι οπτικές τους ιδιότητες προκύπτουν από τα απομεταλλωμένα ηλεκτρόνια (delocalized electrons). Μαγνητικά, χαρακτηρίζονται σαν παραμαγνήτες Pauli (Pauli Paramagnets) και η επιδεκτικότητά τους καθορίζεται πάλι από τα απομεταλλωμένα ηλεκτρόνια. Η επιδεκτικότητα αυτή δεν είναι πολύ υψηλή και είναι ανεξαρτητή από την θερμοκρασία.

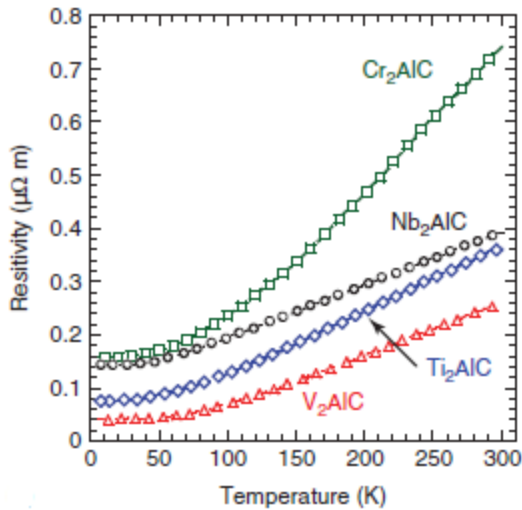
Ηλεκτρικές Αντιστάσεις, Συντελεστές Hall και μαγνητοαντιστάσεις

Ο ορισμός της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, ρ , των MAX Phases μοιάζει πολύ με αυτή των μετάλλων μιας και αυξάνονται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αντιστάσεις μερικών από τα MAX Phases φαίνεται στην εικόνα 4. Στην συγκεκριμένη εικόνα, έχει μετρηθεί για ένα εύρος θερμοκρασιών από 0-1000 K. η τιμή της αντίστασης για διάφορα από τα υλικά μας και περιλαμβάνονται ακόμα και τα σχετικά αποτελέσματα για το Ti. [15]



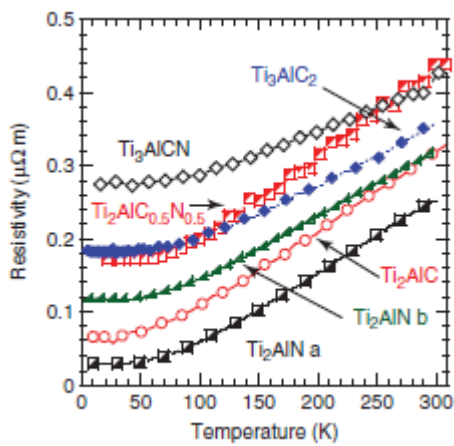
Εικόνα 4. Συνάρτηση της αντίστασης σε σχέση με την θερμοκρασία για μερικά MAX Τιτανίου [16].

Είναι προφανές λοιπόν από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις, πως το Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 είναι καλύτεροι αγωγοί από το Ti. Η συμπεριφορά για το Ti_4AlN_{3-x} είναι μοναδική καθώς φαίνεται να συμπεριφέρεται σαν ημι-μέταλλο. Στην εικόνα 5 έχουμε την γραφική παράσταση για το ρ , T τεσσάρων MAX phases που περιέχουν αλουμίνιο. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η κλίση της ευθείας εξαρτάται από το στοιχείο M. [16]



Εικόνα 5. Συνάρτηση Αντίστασης-Θερμοκρασίας για MAX που περιέχουν Αλουμίνιο [16].

Η αλλαγή της σύστασης των υλικών αυτών, αλλάζει και την γραφική παράσταση της ηλεκτρικής αντίστασης. Στην εικόνα 6 φαίνεται η κάθε μορφή της γραφικής παράστασης για διάφορες συστάσεις του $Ti_xAl(C-N)_y$.



Εικόνα 6. Συνάρτηση Αντίστασης-Θερμοκρασίας για διάφορες συστάσεις $(Ti)_a(Al)_b(C-N)_c$ [16]

Τα παραπάνω αποτελέσματα μας δείχνουν πως η συμπεριφορά των MAX Phases είναι αντίστοιχη με αυτή των μεταλλικών αγωγών. Η ειδική αντίσταση για μεταλλικούς αγωγούς δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho = \rho_{ref} [1 + a_{TCR}(T - T_{ref})] \quad (1)$$

Όπου ρ_{ref} η αντίσταση για μια θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} (συνήθως είναι οι 273.15 K ή 300 K) και α_{TCR} ο συντελεστής θερμότητας της αντίστασης.

Όπως προαναφέρθηκε, τα MAX phases θεωρούνται συμπυκνωμένοι αγωγοί, με την έννοια του ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές τους μεταφέρουν φορτίο. Για να το μελετήσουμε λοιπόν, θα χρειαστούμε ένα μοντέλο 2 ζωνών. Θεωρούμε οπότε ένα ασθενές μαγνητικό πεδίο (B). Για το μοντέλο των 2 ζωνών ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις: [17-18]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\rho_B}{\rho_0} = \alpha \cdot B^2 = \frac{np\mu_n\mu_p(\mu_n + \mu_p)^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} B^2 \quad (3)$$

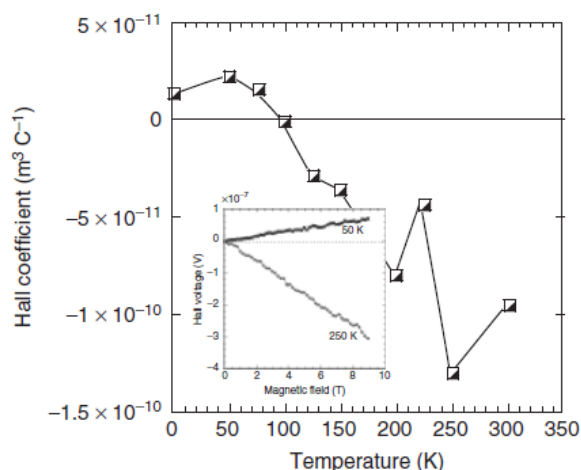
$$R_H = \frac{(-n\mu_n^2 + p\mu_p^2)}{e(n\mu_n + p\mu_p)^2} \quad (4)$$

Όπου n, p οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών, μ_n, μ_p οι κινητικότητες των φορέων, R_H η αντίσταση Hall και σ η αγωγιμότητα.

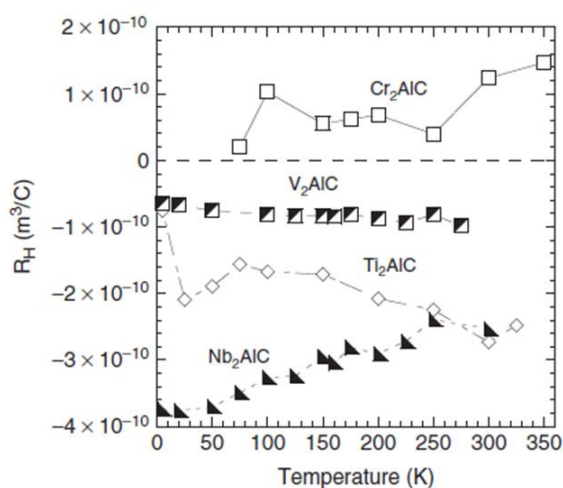
Συντελεστές Hall

Για να κατανοήσουμε καλύτερα της ιδιότητες ηλεκτρονικής μεταφοράς στο στερεό πρέπει να κατανοήσουμε τους φορείς φορτίου, τις πυκνότητες τους και την κινητικότητα τους. Για τα περισσότερα στερεά, η αντίσταση Hall (R_H) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και μας δείχνει και που συγκεντρώνεται η πλειοψηφία των φορέων φορτίου. Ωστόσο στα MAX Phases, δεν ισχύει αυτό καθώς η τιμή της αντίστασης Hall είναι αρκετά μικρή (πολλές φορές τήνει στο 0) και είναι και ασθενής συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πολλές φορές αλλάζει ακόμα και το πρόσημο της αντίστασης Hall με την αύξηση της T . Το παραπάνω φαίνεται στην εικόνα 7. [15-19]

Παρατηρούμε ότι η τάση Hall των MAX Phases αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου B . Αυτό φαίνεται επίσης στην εικόνα 7. Στην εικόνα 8 βλέπουμε διάφορες τιμές της αντίστασης Hall για διαφορα στοιχεία που περιέχουν Αλουμίνιο και πως εξαρτώνται από την θερμοκρασία.



Εικόνα 7. Αντίσταση Hall σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα MAX phases. [18]

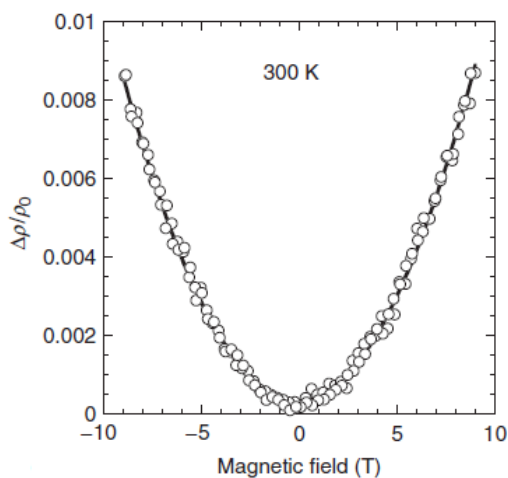


Εικόνα 8. Αντίσταση Hall για στοιχεία που περιέχουν A=Al. [18]

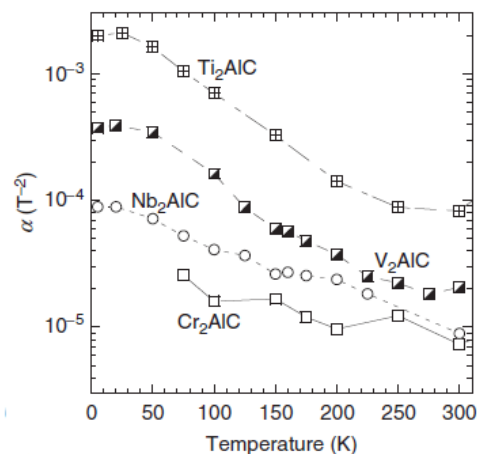
Μαγνητοαντίσταση

Η μαγνητοαντίσταση των MAX Phases είναι μια συνάρτηση θετική που έχει παραβολικό σχήμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 9. Η μαγνητοαντίσταση είναι μια μέτρηση της κινητικότητας των ηλεκτρονιακών φορέων και για αυτό δεν προκαλεί εντύπωση το ότι εξαρτάται από την ποιότητα του κρυστάλλου. Όσο αυξάνουμε την θερμοκρασία τόσο μειώνεται η μαγνητοαντίσταση και αυτό διότι η κινητικότητα των ηλεκτρονιακών φορέων επηρεάζεται από την σκέδαση τους με τα φωνόνια. Βλέπουμε ακόμα πως στην εικόνα 10, η γραφική του α σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, δίνει μια φθίνουσα συνάρτηση, πράγμα το οποίο είναι λογικό μιας και προέρχεται από την σκέδαση των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια.

Και οι δυο τελευταίες γραφικές, είναι για στοιχεία που στην θέση του Α έχουν αλουμίνιο. [16], [20].



Εικόνα 9. Συνάρτηση Μαγνητοαντίστασης-Μαγνητικού πεδίου [16].



Εικόνα 10. Συνάρτηση $\alpha(1/T^2)$ με την θερμοκρασία [16].

Οπτικές Ιδιότητες

Μέχρι σήμερα, έχουν διεξαχθεί λίγα πειράματα που μελετούν τις οπτικές ιδιότητες των MAX Phases. Το 2008 ο Li μελέτησε τις οπτικές ιδιότητες των Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 [17]. Την ίδια χρονιά ο Haddad μελέτησε τις διηλεκτρικές ιδιότητες του Ti_2AlC και του Ti_2AlN όπως μετρήθηκαν από σπεκτροσκοπική ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry) και EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Η τελευταία μέθοδος, χρησιμοποιήθηκε και για να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 (Hug, 2010). Επιπλέον, ο Mendoza-

Galvan το 2011 βρήκε την διηλεκτρική συνάρτηση για τα bulk Ti_2AlN , Ti_2AlC , Nb_2AlC , $TiNbAlC$, Ti_3GeC_2 . [21-22]

Οι μελέτες πάνω στις οπτικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών, έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές όπως θα δούμε και παρακάτω. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα που MAX Phases έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για UV γυαλιά.

Με το να κατανοήσουμε τις οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών, πετυχαίνουμε και καλύτερη κατανόηση των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Η πολύπλοκη διηλεκτρική συνάρτηση που μας δείχνει πως ένα υλικό αντιδρά σε μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δίνεται από την συνάρτηση:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n_{ref} + i\kappa)^2 \quad (5)$$

Όπου τα ε_1 , ε_2 είναι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, n_{ref} είναι ο συντελεστής ανάκλασης και κ είναι η σταθερά απορρόφησης. Για υλικά που είναι αγωγοί σαν μέταλλα, όπως τα MAX Phases, η οπτική απόκριση είναι συνάρτηση της πολικότητας των delocalized Electrons.

Από το μοντέλο του Drude έχουμε:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - i\omega\gamma_D)} + \sum_{j=1} \frac{f_j \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega + i\Gamma_j \omega} \quad (6)$$

Όπου το γ_D προκύπτει λόγω της σκέδασης των ηλεκτρονίων και λόγω της βασικής θεωρίας αερίου ελευθέρων ηλεκτρονίων ξέρουμε ότι είναι αντιστρόφος ανάλογο του σ και του χρόνου εφησυχασμού. Το f_j συμβολίζει την ισχύ του ταλαντωτή ενώ το Γ τον συντελεστή απόσβεσης. Τέλος, το ε_∞ είναι μια σταθερά μεγαλύτερη από 1.

Η εξίσωση του Drude έχει μέσα και την συχνότητα πλάσματος ω_p η οποία δίδεται από την σχέση 7:

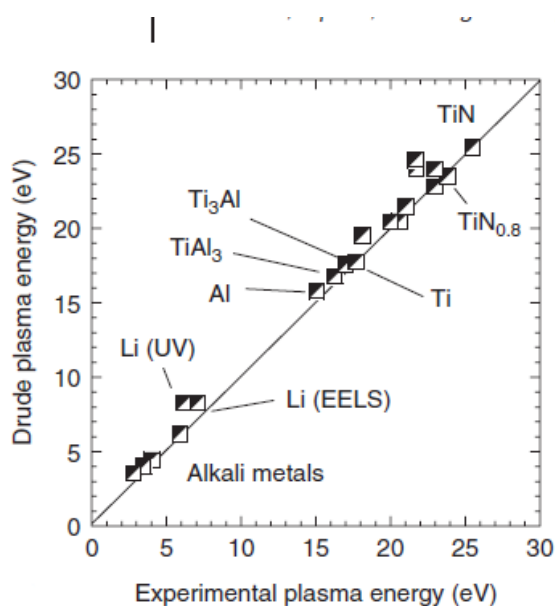
$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_p e^2}{\varepsilon_o m_e}} \quad (7)$$

Για να πάρουμε τιμές που αφορούν τις σταθερές των παραπάνω σχέσεων θα πρέπει να ορίσουμε το μέγεθος ω_{pval} σαν την συχνότητα που όλα τα ηλεκτρόνια σθένους ανα μονάδα όγκου n_{val} παίζουν σημαντικό ρόλο. Η σχέση 8 μας δίνει το n_{val} :

$$n_{val} = \frac{4(n+1)z_{av}}{V_{uc}} \quad (8)$$

Όπου V_{uc} είναι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και Z_{av} ο μέσος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους στην μοναδιαία κυψελίδα.

Η γραφική παράσταση των παραπάνω αποτελεσμάτων σε σύγκριση με κάποια αλκαλικά μέταλλα, φαίνεται στην εικόνα 11. Βλέπουμε πως αν η ενέργεια των φωτονίων είναι αρκετά υψηλή, μπορούμε να κάνουμε οπτικές μετρήσεις που θα μας δώσουν το n_{val} . Επιπλέον, μας δείχνει ότι τα ηλεκτρόνια δεν χρειάζεται να είναι ελεύθερα όσο βρίσκονται στην ζώνη σθένους. Έτσι λοιπόν, μπορούμε να χρησιμοποιούμε τις τιμές των ω_{pval} σαν ένα σημείο αναφοράς για την κατανόηση της σχέσης μεταξύ οπτικών φαινομένων και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Εικόνα 11. Συνάρτηση μεταξύ θεωρητικών αποτελεσμάτων ενέργειας με βάση το μοντέλο του Drude και πειραματικά αποτελέσματα [16].

Οι οπτικές ιδιότητες συνδέονται και με τις ιδιότητες των φορέων μας. Συγκεκριμένα, το ρ συνδέεται με τις οπτικές παραμέτρους μέσα από την σχέση 9:

$$\rho = \frac{\gamma_D}{\epsilon_o \omega_R^2} = \frac{m_e}{\tau(n+p)e^2} \quad (9)$$

Όπου ω_R η συχνότητα πλάσματος που προκύπτει από την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων.

2.2 Ελαστικότητα, ορισμός μεγεθών, παρουσίαση θεωρητικών εννοιών

Ελαστικές ιδιότητες

Από υπολογισμούς πρώτων στοιχείων (First Principles Calculations) των MAX Phases και από πειραματικά δεδομένα, βλέπουμε ότι οι θεωρητικοί υπολογισμοί και τα πειραματικά δεν

ταιριάζουν μεταξύ τους. Ωστόσο, είναι συχνά πολύτιμα αποτελέσματα και τα δυο, διότι μας δείχνουν διάφορες ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα πόσο στριφνό είναι σε σχέση με κάποιο άλλο. Οι ελαστικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου, φαίνονται μέσα από τις ελαστικές σταθερές του.

Ελαστικές Σταθερές

Σε υλικά όπως τα MAX Phases, τα οποία έχουν εξαγωνική δομή έχουμε πέντε ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$. Για να υπολογιστούν αυτές οι σταθερές, πρέπει να εφαρμοστούν πέντε διαφορετικές τάσεις (Strains) στην κρυσταλλική δομή μας, που η κάθε μια αντιπροσωπεύεται από μια συγκεκριμένης μορφής μήτρα που λαμβάνει την παρακάτω μορφή:

$$\begin{pmatrix} 1+\alpha_1 & \alpha_6 & \alpha_5 \\ \alpha_6 & 1+\alpha_2 & \alpha_4 \\ \alpha_5 & \alpha_4 & 1+\alpha_3 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Οι παραγωνικές παράμετροι παραμόρφωσης α_i είναι πανομοιότυπες ανα δύο. Αυτό συμβαίνει λόγω της συμμετρίας της κρυσταλλικής δομής [23]. Η βάση της τεταμένης μας δομής, δίδεται από τον πολλαπλασιασμό του παραπάνω πίνακα και του 3×3 πίνακα βάσης της δομής που είχα πριν εφαρμόσω την μηχανική τάση. Αυτό το γινόμενο αποτελεί την είσοδο στο DFT μας και έτσι υπολογίζεται η συνολική ενέργεια $E(V, a)$. Η ενέργεια αυτή δίδεται από την σχέση 11:

$$E(V, a) = E(V_o, 0) + V_o \left(\sum_i \tau_i \alpha_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} \alpha_i \xi_i \alpha_j \xi_j \right) \quad (11)$$

Όπου $E(V_o, 0)$ είναι η ενέργεια της δομής πριν από την εφαρμογή της τάσης, τι είναι στοιχεία του πίνακα μηχανικής τάσης, ξ_j είναι συντελεστές που παίρνουν τις τιμές 1 για $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ λόγω της συμμετρίας και 2 σε κάθε άλλη περίπτωση. Όταν έχουν εφαρμοστεί και οι πέντε διαφορετικές τάσεις, το αποτέλεσμα από την παραπάνω εξίσωση οδηγεί σε πέντε διαφορετικές εξισώσεις:

$$E(V, a) - E(V_o, 0) = V_o ((\tau_1 + \tau_2)\alpha + (C_{11} + C_{12})a^2) \quad (12)$$

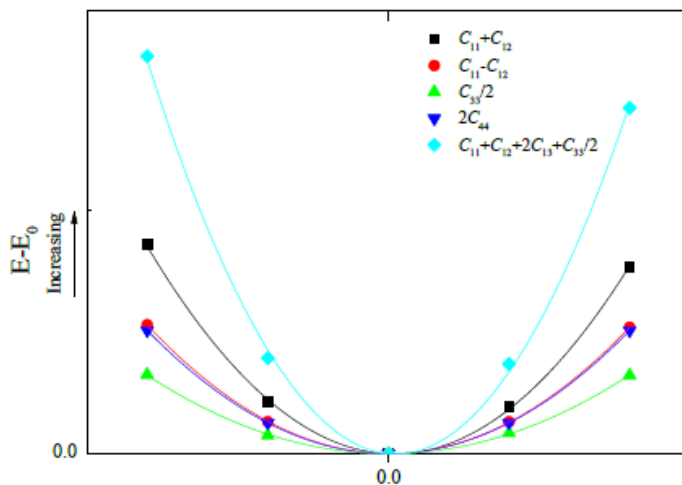
$$E(V, a) - E(V_o, 0) = V_o ((\tau_1 - \tau_2)\alpha + (C_{11} - C_{12})a^2) \quad (13)$$

$$E(V, a) - E(V_o, 0) = V_o(\tau_3 \alpha + \frac{C_{33}}{2} \alpha^2) \quad (14)$$

$$E(V, a) - E(V_o, 0) = V_o(\tau_4 \alpha + 2C_{44} \alpha^2) \quad (15)$$

$$E(V, a) - E(V_o, 0) = V_o((\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) \alpha + (C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2}) \alpha^2) \quad (16)$$

Όπως είναι φανερό, το δεξί μέλος των εξισώσεων μας είναι πολυώνυμα δευτέρου βαθμού ως προς α . Ένας τρόπος για να εξάγουμε τις ελαστικές σταθερές μας, είναι να κάνουμε την γραφική παράσταση $E(V, a) - E(V_o, 0)$ σαν συνάρτηση του α όπως φαίνεται στην εικόνα 16. Έπειτα, κάνοντας τετραγωνική προσαρμογή στα δεδομένα και παραγωγίζοντας δύο φορές τις προσαρμοσμένες καμπύλες, λαμβάνουμε τα αποτελέσματα. Αν οι καμπύλες δεν είναι συμμετρικές γύρω από το $\alpha=0$ τότε οι τάσεις που διαλέξαμε είναι είτε πολύ μεγάλες, είτε η δομή μας είναι μηχανικά ασταθής. Το τελευταίο μας δείχνει και ότι η συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή δεν είναι δομή που έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια (Ground State).



Εικόνα 12. Γραφική παράσταση διαφοράς ενεργειών σαν συνάρτηση του α [16].

Μόλις υπολογιστούν οι ελαστικές σταθερές, μπορούμε να υπολογίσουμε τα Bulk και Shear modulus καθώς επίσης και το Young's και Poisson's ratio. Οι τύποι για τα παραπάνω είναι: [24]

$$B_v = \frac{1}{9}[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] \quad (17)$$

$$G_v = \frac{1}{15}[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})] \quad (18)$$

$$B_R = [(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})]^{-1} \quad (19)$$

$$G_R = 15[4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - (s_{12} + s_{13} + s_{23}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})]^{-1} \quad (20)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_v + G_R) \quad (21)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_v + B_R) \quad (22)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (23)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (24)$$

Όπου οι δείκτες R,H,V αποτελούν την προσέγγιση των Voigt-Reuss-Hill.

2.3 Θεωρία DFT

Για να μελετήσουμε της ιδιότητες των ατόμων, των μορίων και των στερεών χρησιμοποιούμε σαν βασικό εργαλείο την εξίσωση του Schrödinger. Η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση, παίρνει την παρακάτω μορφή

$$H\Psi = E\Psi \quad (25)$$

η οποία έχει αποδειχθεί πως δίνει αρκετά ακριβή αποτελέσματα ιδιαίτερα για έναν πυρήνα που έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στις στιβάδες του, όπως για παράδειγμα το άτομο του υδρογόνου. Ωστόσο, ένα στερεό αποτελείται από πολλά ηλεκτρόνια και η κυματική λύση της εξίσωσης παίρνει την μορφή $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ όπου το r_i μας δίνει την θέση και την ιδιοπεριστροφή του κάθε σωματιδίου στην θέση i . Ο αριθμός των σωματιδίων που υπάρχουν σε ένα στερεό, τυπικά είναι 10^{23} σωματίδια, πράγμα το οποίο κάνει την επίλυση της εξίσωσης αρκετά δύσκολη. Με μια πιο προσεκτική ματιά, βλέπουμε ότι η εξίσωση μας παίρνει την παρακάτω μορφή για όλο το σύστημα.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla^2}{2M_k} + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_i^2 + \frac{2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (26)$$

Όπου \hbar η σταθερά του Planck , R_k η συντεταγμένη του k-στου πυρήνα , r_i η συντεταγμένη του i ηλεκτρονίου M_k , m οι αναφερόμενες μάζες, Z φορτίου του πυρήνα [25-26].

Στην παραπάνω εξίσωση, οι δύο πρώτοι όροι αφορούν την κινητική ενέργεια του πυρήνα και των ηλεκτρονίων και ο τρίτος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση πυρήνα-πυρήνα V_{NN} . Ο επόμενος όρος της εξίσωσης περιγράφει την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου V_{ee} . Ο τελευταίος όρος, αποτελεί την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων και συμβολίζεται σαν V_{ext} .

Παρατηρούμε ότι η παραπάνω εξίσωση είναι αρκετά δύσκολο να επιλυθεί. Σε ένα τέτοιο σύστημα, μπορούμε να θεωρήσουμε την κίνηση των ιόντων σε σχέση με την κίνηση των ηλεκτρονίων, αρκετά μικρή έως και μηδαμινή. Βλέπουμε λοιπόν ότι η παραπάνω εξίσωση γίνεται τελικά μια συνάρτηση μόνο των βαθμών ελευθερίας των ηλεκτρονίων. Η παραπάνω προσέγγιση ονομάζεται προσέγγιση Born-Oppenheimer και τελικά η Χαμιλτονιανή παίρνει την παρακάτω μορφή

$$H = T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{ext} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_i^2 + \frac{2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_k \sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (27)$$

Προσέγγιση Hartree

Στα πλαίσια της προσέγγισης Hartree μπορούμε να θεωρήσουμε πως η κυματοσυνάρτηση μας, θα είναι ανεξάρτητη από την αλληλεπίδραση που θα έχουν τα ηλεκτρόνια μεταξύ τους.

Το δυναμικό που δέχεται ένα ηλεκτρόνιο, εξαρτάται από την θέση και των άλλων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, αυτό το δυναμικό μπορεί να προσεγγιστεί από ένα μέσο δυναμικό που λαμβάνει υπόψιν μόνο το φορτίο των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, θα παίρνει την μορφή:

$$V_d(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{i \neq j} n_j \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (28)$$

Όπου τα n_j είναι οι τροχιακοί αριθμοί (orbital occupation numbers) και τα $\psi_j(\mathbf{r}_j)$ είναι οι λύσεις της εξίσωσης ιδιοτημών:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_d(\mathbf{r}_i) \right] \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (29)$$

Το παραπάνω δυναμικό το ονομάζουμε και δυναμικό Hartree. Το δυναμικό αυτό είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόνιο.

Προσέγγιση Hartree-Fock

Η παραπάνω προσέγγιση, αν και μπόρεσε να λύσει την πολυπλοκότητα της αρχικής εξίσωσης μας, αγνοεί την αντισυμμετρική φύση των ηλεκτρονίων. Για αυτόν τον λόγο, θεωρούμε την ακόλουθη κυματοσυνάρτηση για N ηλεκτρόνια

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (30)$$

Παρατηρούμε πως στην παραπάνω κυματοσυνάρτηση, αν αλλάξουμε την θέση δύο ηλεκτρονίων, αλλάζει και το πρόσημο της. Με αντικατάσταση της συνάρτησης αυτής, στην βασική εξίσωση των ενεργειακών μας καταστάσεων, προκύπτει η μορφή:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) + V_d(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \delta_{s_i, s_j} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (31)$$

Όπου ο δεύτερος όρος περιγράφει την επίδραση που έχουν πάνω στο κάθε ηλεκτρόνιο οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπολοίπων ηλεκτρονίων και απορρέει από την απαίτηση η κυματοσυνάρτηση του συστήματος να είναι αντισυμμετρική. Αυτός ο δυναμικός όρος ονομάζεται για τον λόγο αυτό, δυναμικό ανταλλαγής και χαμηλώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος.

Θεωρία Συναρτησιοειδούς πυκνότητας

Η θεωρία DFT μας βοηθάει καθώς, αντί να προσπαθήσουμε να επιλύσουμε επακριβώς το πρόβλημα του στερεού που απαιτεί τον προσδιορισμό των ιδιοσυναρτήσεων και των ιδιοτιμών της ενέργειας όλων των ηλεκτρονίων του στερεού, να ανάγουμε το πρόβλημα στον

προσδιορισμό μιας και μόνο ποσότητας, της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού φορτίου. Αυτό απλοποιεί σημαντικά τους υπολογισμούς καθώς η πυκνότητα αυτή εξαρτάται μόνο από την θέση οπότε δεν χρειάζονται οι υπολογισμοί των ιδιοσυναρτήσεων.

Η DFT βασίζεται κατεξοχήν σε δυο θεωρήματα τα οποία παρουσιάστηκαν από τους Hohenberg και Kohn και αργότερα επεκτάθηκαν από τους Kohn και Sham [26].

Θεώρημα I: Όταν ένα σύστημα, περιέχει σωματίδια τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, το εξωτερικό δυναμικό της πυκνότητας φορτίου στην θεμελιώδη κατάσταση τους, ορίζεται μοναδικά. Έτσι, γνωρίζοντας το εξωτερικό δυναμικό αυτού, μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια του συστήματος και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις του. Τα παραπάνω μπορούν να προσδιοριστούν από την πυκνότητα του φορτίου στην θεμελιώδη κατάσταση.

Θεώρημα II: Η έκφραση της ενέργειας ως συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου, είναι ανεξάρτητη από το εξωτερικό δυναμικό που επικρατεί, και εξαρτάται μόνο από τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του συστήματος. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις, είναι είτε ηλεκτρονίων είτε αλληλεπιδράσεις των ατόμων μεταξύ τους. Για το κάθε εξωτερικό δυναμικό, η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, ελαχιστοποιεί το συναρτησοειδές της ενέργειας. Αν καταφέρουμε να βρούμε το συναρτησοειδές, μπορούμε να βρούμε και την πυκνότητα του φορτίου.

Για εφαρμογή των παραπάνω, αρχικά θεωρούμε την ενέργεια βάσης E (ground state energy) από ένα σύστημα πολλών ηλεκτρονίων η οποία είναι συνάρτηση της πυκνότητας ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$,

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (32)$$

Σύμφωνα με την θεωρία των Hohenberg και Kohn μπορούμε να χωρίσουμε το συναρτησιακό $F[n]$ σε δύο όρους

$$F[n] = \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \quad (33)$$

Ο πρώτος όρος στα δεξιά, είναι η συνεισφορά ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ο δεύτερος όρος $G[n]$ είναι ένα παγκόσμιο συναρτησιακό της πυκνότητας των ηλεκτρονίων. Οι Kohn και Sham παρουσίασαν την παρακάτω μορφή για το συναρτησιακό αυτό,

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n] \quad (34)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το $T[n]$ είναι η κινητική ενέργεια ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με ηλεκτρονική πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Ωστόσο, είναι αδύνατο να βρει κάποιος μια ακριβή έκφραση για την ενέργεια αλληλεπίδρασης-ανταλλαγής (exchange-correlation energy) E_{xc} .

Για να ξεφύγουμε από το πρόβλημα της ενέργειας αλληλεπίδρασης-ανταλλαγής χρησιμοποιούμε μια καλύτερη προσέγγιση που ονομάζεται «προσέγγιση τοπικής πυκνότητας» ή αλλιώς LDA. Αυτή η προσέγγιση αντικαθιστά την ενέργεια αλληλεπίδρασης-ανταλλαγής, με την συνάρτηση

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n] d\mathbf{r} \quad (35)$$

Όπου το ε_{xc} είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης-ανταλλαγής ανα σωματίδιο ενός ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων.

Στην συνέχεια γράφουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα σε όρους της κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου. Η μορφή που παίρνει είναι

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (36)$$

Όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων.

Η εξίσωση του Schrödinger για ένα σωματίδιο, γίνεται

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (37)$$

όπου έχει χρησιμοποιηθεί το atomic unit $\hbar=2m_e=e^2/2=1$. Το ενεργό δυναμικό του ενός ηλεκτρονίου δίνεται από την σχέση:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (38)$$

όπου

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta(n(r)\varepsilon_{xc})}{\delta(n(r))} \quad (39)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι γνωστές σαν τις εξισώσεις Kohn-Sham.

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να αναλυθούν συνοπτικά οι έννοιες της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας (LDA) και την έννοια της Γενικευμένης Βαθμωτής προσέγγισης (GGA). Επειδή το συγκεκριμένο σημείο αποτελεί ιδιαίτερα εξειδικευμένο και ξεφεύγει από το πλαίσιο της διπλωματικής, ο αναγνώστης θα μπορούσε να το παραλείψει.

Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA)

Κατά την προσέγγιση αυτή, θεωρούμε πως το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού $E_{xc}[n(r)]$ προκύπτει από την ενέργεια ενός ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Η προσέγγιση αυτή μας δίνει συχνά εκτιμήσεις αρκετά κοντά σε πειραματικούς υπολογισμούς.

Το συναρτησοειδές ανταλλαγής της ενέργειας, προκύπτει από την πυκνότητα της ενέργειας όπως ορίζεται σε ένα αέριο ηλεκτρονίων:

$$\varepsilon_{\chi}^{\sigma} = \frac{E_{\chi}^{\sigma}}{N^{\sigma}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (40)$$

Αν θεωρήσω ότι δεν υπάρχει πόλωση τότε το πάνω σπιν ταυτίζεται με το κάτω σπιν και ισχύει η σχέση:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} / r_s \quad (41)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν και το σπιν, τότε θεωρώ πως το ε_{χ} αποτελεί το άθροισμα του πάνω και κάτω σπιν. Το συναρτησιακό, μπορούμε να το εκφράσουμε ως συνάρτηση των ποσοτήτων $\zeta = (n^{\text{up}} - n^{\text{down}}) / n$ όπου εκφράζει την πόλωση των σπιν συναρτήση της πυκνότητας του πάνω σπιν, κάτω σπιν και της ολικής πυκνότητας σπιν. Τελικά, λαμβάνοντας υπόψιν τα σπιν καταλήγουμε στην μορφή:

$$\varepsilon_x(n, \zeta) = \varepsilon_x(n, 0) + [\varepsilon_x(n, 1) - \varepsilon_x(n, 0)] \cdot \frac{1}{2} \frac{(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{1/3} - 1} \quad (42)$$

Το συναρτησιακό που εκφράζει τα φαινόμενα συσχετισμού στο όριο υψηλής πυκνότητας όταν δεν υπάρχει πόλωση σπιν, δίδεται από την έκφραση:

$$\varepsilon_c(r_s) = A \ln(r_s) + B + r_s (C \ln(r_s) + D) \quad (43)$$

Στο όριο χαμηλής πυκνότητας η έκφραση προσεγγίζεται από την σχέση:

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2} \quad (44)$$

Τέλος, το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού θα παίρνει την μορφή:

$$V_{xc}(r) = \left(\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} \right)_{r,\sigma} \quad (45)$$

Με την παραπάνω προσέγγιση, μπορούμε να περιγράψουμε με ακρίβεια στερεά με ομογενή πυκνότητα.

Προσέγγιση Γενικευμένης Βαθμίδας (GGA)

Κατά την προσέγγιση αυτή, το συναρτησοειδές ανταλλαγή-συσχετισμού δίνεται από την σχέση:

$$E_{xc} = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}(n) F_{xc}(n^{up}, n^{down}, |\nabla n^{up}|, |\nabla n^{down}|) \quad (46)$$

Όπου $F_{xc} = F_x + F_c$

Για τα φαινόμενα ανταλλαγής ισχύουν οι εκφράσεις:

$$F_x = \sum_m a_m s_m^2 \quad (47)$$

$$F_c = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_x} (1 - a_1 s_1^2 + \dots) \quad (48)$$

Όπου,

$$s_n = \frac{\nabla^m n(r)}{2^m (3\pi^2)^{n/3} n^{1+\frac{n}{3}}} \quad (49)$$

Τελικά για το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού για αυτήν την προσέγγιση, ισχύει η σχέση:

$$V_{xc}(r) = \left(\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n^\sigma} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \nabla} n^\sigma \nabla \right)_{r,\sigma} \quad (50)$$

Η προσέγγιση αυτή, έχει την τάση να δίνει μικρότερη ενέργεια συνοχής για τα στερεά, αλλά διορθώνει την τάση LDA η οποία υπερεκτιμά την ισχύ των ατομικών δεσμών.

Επίλυση εξισώσεων Kohn-Sham

Για την θεωρία DFT θα πρέπει να επιλέξουμε μια διαφορετική βάση χώρου απότι συνήθως. Συγκεκριμένα επιλέγουμε να δουλέψουμε στην βάση που ορίζουν τα επίπεδα κύματα, διότι υπακούουν στο θεώρημα Bloch και εκφράζουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου. Ακόμα, μέσω ενός μετασχηματισμού Φουριέ, μπορούμε να μεταβούμε από τον χώρο των θέσεων στον χώρο των ορμών. Οπότε τελικά οι κυματοσυναρτήσεις μας θα είναι της μορφής

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_q c_{i,q} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_q c_{i,q} |q\rangle \quad (51)$$

Ενώ υπενθυμίζεται πως η χαμιλτονιανή έχει την μορφή:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 + V_{electron} \quad (52)$$

Όπου $V_{electron}$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων. Οι εξισώσεις Kohn-Sham λύνονται σύμφωνα με την παρακάτω επαναληπτική διαδικασία:

- Κάνουμε μια εκτίμηση του ενεργού δυναμικού και το εισάγουμε στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις.
- Λύνουμε τις εξισώσεις και βρίσκουμε τις ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος.
- Από τις ιδιοσυναρτήσεις βρίσκουμε την πυκνότητα φορτίου σωματιδίων.
- Υπολογίζουμε το νέο ενεργό δυναμικό ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας.
- Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία μέχρι να έχουμε σύγκλιση στην ενέργεια του συστήματος

Band Structures

Ένας από τους σημαντικότερους σκοπούς στην μελέτη και προσομοίωση των υλικών, είναι ο προσδιορισμός των ενεργειακών ζωνών. Συγκεκριμένα, για να προσδιορίσουμε τις ενεργειακές στάθμες βάζουμε των τελεστή της Χαμιλτονιανής, να δράση πάνω στις ιδιοσυναρτήσεις που έχουμε ορίσει ποιο πάνω.

$$\sum_q c_{i,q} \langle q | H | q' \rangle = \sum_q c_{i,q} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle q | \nabla^2 | q' \rangle + \langle q' | V_{eff}(q) | r \rangle \right)$$

$$\Rightarrow \sum_q c_{i,q} \langle q | H | q' \rangle = \sum_q c_{i,q} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{q,q'} + V_{eff}(q - q') \right) \quad (53)$$

Με την αντικατάσταση ,

$$\begin{aligned} q &= k + G_m \\ q' &= k + G_{m'} \end{aligned} \quad (54)$$

Προκύπτει η μορφή της Χαμιλτονιανής

$$H_{mm'} = \langle k + G_m | H | k + G_{m'} \rangle \quad (55)$$

Density of States (DOS)

Η πυκνότητα καταστάσεων με βάση τα επίπεδα κύματα που έχουμε ορίσει παραπάνω, δίνεται από την εξίσωση:

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} f(\varepsilon_{i,k}) n_{i,k}(r) \quad (56)$$

Όπου $f(\varepsilon_{i,k})$ η κατανομή Fermi-Dirac του ηλεκτρονίου στην θέση k με ενέργεια ε_i , $n_{i,k}$ η πυκνότητα φορτίου για το ηλεκτρόνιο στην θέση i .

Η πυκνότητα του φορτίου στον ευθύ χώρο συναρτήσει της θέσης δίδεται από την εξίσωση:

$$n_{i,k}(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(k) c_{i,m}(k) \exp((G_{m'} - G_m) \cdot r) \quad (57)$$

Ενώ στον αντίστροφο χώρο δίδεται συναρτήσει του κυματανύσματος k από την σχέση:

$$n_{i,k}(G) = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{i,m}^*(k) c_{i,m}(k) \quad (58)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων, μας δίνει πολλές πληροφορίες για το στερεό, τόσο για τις ηλεκτρικές του ιδιότητες, όσο και για τα ενεργειακά του χάσματα.

2.4 Μεθοδολογία- CASTEP

Για τους υπολογισμούς της διπλωματικής αυτής, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CASTEP. Το CASTEP, βοηθάει να πραγματοποιηθούν κβαντικοί υπολογισμοί πρώτων στοιχείων, προκειμένου να μελετηθούν θεωρητικά οι ιδιότητες του κρυστάλλου.

Γενικά στοιχεία του προγράμματος

Το CASTEP, μπορεί να πραγματοποιήσει τις παρακάτω διεργασίες:

- Single-point energy calculation
- Geometry optimization
- Molecular dynamics
- Elastic constants calculation
- Transition state search
- Transition state confirmation
- Properties

Κάθε μια από τις παραπάνω διεργασίες μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αρχεία εισόδου (input files) και παράγουν τα αντίστοιχα αρχεία εξόδου που μας ενδιαφέρουν (output files). Προκειμένου να εκτελεστεί ένας υπολογισμός με το πρόγραμμα αυτό, υπάρχουν κάποια βασικά βήματα που πρέπει να εκτελεστούν.

- **Ορισμός της δομής:** Μια περιοδική 3D δομή πρέπει να σχηματιστεί σε ένα πρόγραμμα της επιλογής μας (πχ VESTA).
- **Επιλογή του κατάλληλου υπολογισμού:** Μόλις κατασκευαστεί η δομή που θέλουμε να μελετηθεί, πρέπει να οριστεί ο τύπος τους υπολογισμού που θέλουμε να πραγματοποιηθεί και να ορισθούν οι κατάλληλοι παράμετροι. Για παράδειγμα, στην περίπτωση δυναμικών υπολογισμών, πρέπει να οριστεί η θερμοκρασία, η πίεση και άλλα.
- **Ανάλυση του υπολογισμού:** Μόλις τελειώσει ο υπολογισμός, το πρόγραμμα θα δημιουργήσει τα αντίστοιχα output files τα οποία περιέχουν την πληροφορία που μας ενδιαφέρει ανάλογα με το task. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων απαιτεί πολλές φορές ένα πρόγραμμα δημιουργίας γραφικών παραστάσεων, αλλά και ένα πρόγραμμα συμβατό για να ανοίγουν τα συγκεκριμένα αρχεία.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική, εκτελέστηκαν υπολογισμοί που αφορούν το Geometry Optimization, το Elastic Constants και τα Electrical Properties.

- **Geometry Optimization:** Το συγκεκριμένο task βοηθάει στο να οριστεί η δομή ενός περιοδικού συστήματος σε μια πιο σταθερή μορφή σε σχέση με το πώς την έχουμε ορίσει εμείς αρχικά. Πιο αναλυτικά, ξανα-ορίζονται οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου λαμβάνοντας υπόψιν τις δυνάμεις που ασκούνται αλλά και τις μηχανικές τάσεις προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η συνολική ενέργεια της δομής που μελετάμε. Το αποτέλεσμα του Geometry Optimization δημιουργεί μια δομή που αντιπροσωπεύει σε μεγάλο βαθμό την πραγματική δομή (Cell-out). Στην συγκεκριμένη διπλωματική, με το Geometry Optimization αποκτήθηκαν αποτελέσματα που αφορούν την ακριβή θέση του defect που εισάχθηκε στον κρύσταλλο αλλά και η ενέργεια όπου έγινε σταθερή οι δομές, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενέργειας σχηματισμού (αρχείο CASTEP).
- **Elastic Constants:** Οι ελαστικές σταθερές, αποτελούν ένα task το οποίο παράγει τον πίνακα 6x6 των ελαστικών σταθερών για μια τρισδιάστατη συμμετρική δομή. Το CASTEP παράγει αυτόματα μια σειρά από παραποιημένες δομές που χρειάζονται για να υπολογιστεί κάθε στοιχείο του τανυστή ξεχωριστά. Η ποιότητα των αποτελεσμάτων, εξαρτάται έντονα από το πώς έχει οριστεί στο αρχείο Cell η ζώνη Brillouin μέσω των k-points. Επιπλέον, πιο αξιόπιστα αποτελέσματα παράγονται αν πριν από το task αυτό, έχει γίνει geometry optimization και χρησιμοποιηθεί η δομή που ανταποκρίνεται στην θεωρητική ground state δηλαδή αν χρησιμοποιηθεί το Cell-out.
- **Electrical Properties:** Το συγκεκριμένο task χρησιμοποιείται για να υπολογιστούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες της δομής αφού πρώτα έχει γίνει το Geometry Optimization.

Παρουσίαση των αρχείων “.cell” και “.param”

.cell

Το .cell αρχείο, περιέχει όλες τις πληροφορίες που αφορούν το προς μελέτη υλικό σε μορφή supercell. Συγκεκριμένα τα αρχεία .cell που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την διπλωματική, περιείχαν:

- **Το μέγεθος του Supercell:** Το μέγεθος αυτό, ορίσθηκε σε καρτεσιανές συντεταγμένες και περιγράφεται μέσα στο αρχείο από την επιγραφή:

```
%BLOCK LATTICE_CART
ang # angstrom units
  7.981290121277387 -4.608000000000001  0.000000000000000
  0.000000000000000  9.216000000000001  0.000000000000000
  0.000000000000000  0.000000000000000  18.730000000000000
%ENDBLOCK LATTICE_CART
```

- **Την θέση των ιόντων στο Supercell:** Αφού έχει ορισθεί το μέγεθος του Supercell, θα πρέπει να προσδιορισθεί ακριβώς η θέση των ιόντων στον κρύσταλλο. Ένα παράδειγμα της περιγραφής δίδεται παρακάτω:

```
%BLOCK POSITIONS_FRAC
Li  0.500000000000000  0.500000000000000  0.250000000000000
Ti  0.000000000000000  0.000000000000000  0.000000000000000
Ti  0.000000000000000  0.000000000000000  0.500000000000000
Ti  0.333333333333333  0.000000000000000  0.000000000000000
Ti  0.666666666666667  0.000000000000000  0.000000000000000
Ti  0.000000000000000  0.333333333333333  0.000000000000000
%ENDBLOCK POSITIONS_FRAC
```

- **k-points:** Τα σημεία αυτά, αποτελούν την βασική υποδιαίρεση που μπορεί να περιγραφεί η ζώνη Brillouin. Περιγράφεται με τον παρακάτω τρόπο:

```
KPOINTS_MP_GRID 3 3 1
```

- **Βιβλιοθήκες των Ψευδοδυναμικών:** Στο μπλοκ αυτό, ο χρήστης λέει στο πρόγραμμα που βρίσκονται τα ψευδοδυναμικά. Περιγράφεται με τον παρακάτω τρόπο:

```
%BLOCK SPECIES_POT
C  C_00.usp
```

```
Al Al_00.usp
Ti Ti_00.usp
%ENDBLOCK SPECIES_POT
```

.param

Το αρχείο αυτό, περιέχει όλες τις παραμέτρους τις οποίες χρειάζεται ο χρήστης για την πραγματοποίηση του υπολογισμού. Οι παράμετροι αυτοί, μπορούν να γραφτούν στο αρχείο με οποιαδήποτε σειρά, αρκεί να υπάρχει μια παράμετρος σε κάθε γραμμή.

- **Task:** Η πιο σημαντική παράμετρος είναι το task το οποίο συνήθως γράφεται πρώτο στο αρχείο. Για αυτήν την διπλωματική θα χρησιμοποιηθούν ένα task, το Geometry Optimization με την μέθοδο BFGS. Η εντολής έχει την παρακάτω μορφή:

```
task : GeometryOptimization
geom_method : BFGS
```

- **Energy cut-off:** Ο αριθμός των επίπεδων κυμάτων που περιέχονται στον υπολογισμό, εξαρτώνται από την ενέργεια αποκοπής. Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή της, τόσο περισσότερο χρόνο κάνει ο υπολογισμός για να εκτελεστεί. Για αυτήν την διπλωματική, χρησιμοποιήθηκε η ενέργεια αποκοπής 450 eV για κάθε υλικό που μελετήθηκε. Η σύνταξη της εντολής αυτής, έχει την μορφή:

```
cut_off_energy : 450.00000000000000
```

- **Finite Basis:** Κατά το Geometry Optimization, αν τεθούν όρια στην διάσταση του Supercell μπορεί να χαθεί αρκετή χρήσιμη πληροφορία που αφορά τον κρύσταλλο. Έτσι, χρησιμοποιείται αυτή η παράμετρος η οποία μειώνει τα λάθη που συμβαίνουν στο Geometry Optimization, αλλάζοντας τον συνολικό αριθμό των επίπεδων κυμάτων, όσο το σύστημα αλλάζει μέγεθος. Στα συγκεκριμένα υλικά που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω:

```
finite_basis_corr : 2
finite_basis_npoints : 3
```

- **Electronic Minimisation Parameters:** Ο υπολογισμός, υπάρχει περίπτωση να μην εκτελεστεί σωστά, αν δεν έχουν ορισθεί οι κατάλληλες ηλεκτρονικές παράμετροι σμίκρυνσης. Τις περισσότερες φορές, το exchange correlation functional δουλεύει αν

του ορίσεις σαν επιλογή το LDA. Σε περίπτωση που δεν γίνεται να εκτελεστούν οι υπολογισμοί, τότε μπορεί να επιλεγεί ένα GGA που στα συγκεκριμένα υλικά της διπλωματικής αυτής, ήταν το PBE. Συνήθως, για υπολογισμούς που αφορούν το bulk υλικό, χρησιμοποιείται το LDA ενώ σε άλλες περιπτώσεις, το GGA. Προκειμένου να υπάρχει ένα όριο στο πόσες φορές θα τρέχει ο υπολογισμός, αν δεν έχει επιτευχθεί το επιθυμητό electronic minimization, ορίζεται ο μέγιστος αριθμός SCF κύκλων. Τέλος, επειδή στο σύστημα που μελετάμε, υπάρχουν και μεταλλικά άτομα, χρησιμοποιούνται οι μεταλλικές μέθοδοι Density Mixing. Το electric minimization έχει επιτευχθεί όταν η αλλαγή στην συνολική ενέργεια από την μια επανάληψη στην επόμενη, βρίσκεται χαμηλότερα από μια τιμή για κάθε άτομο σε αρκετές επαναλήψεις. Όλα τα παραπάνω γράφονται στην μορφή κώδικα για τα υλικά που μελετούμε:

```
xc_functional : PBE
elec_energy_tol : 1.0000000000000000e-00
max_scf_cycles : 300
fix_occupancy : false
metals_method : dm
```

Προκειμένου να υπολογιστούν και οι ελαστικές σταθερές, ορίζονται και οι παρακάτω εντολές που θα δώσουν τους αντίστοιχους τανιστές ελαστικότητας όταν τρέξουν τα αντίστοιχα scripts που χρειάζονται:

```
calculate_stress : true
```

Τέλος, για να υπολογιστούν οι πυκνότητες καταστάσεων, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα OrtaDOS το οποίο χρησιμοποιεί το αρχείο .cell και το .param μαζί με ένα αρχείο od1 που ορίζει τις παραμέτρους για τον υπολογισμό της πυκνότητας καταστάσεων.

2.5 Αποτελέσματα- Συγκρίσεις για Ελαστικές σταθερές

Ο κώδικας CASTEP [27-28], χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς. Για να τρέξουν οι υπολογισμοί, ο χρήστης ρυθμίζει παραμέτρους όπως την θέση των ατόμων, το δυναμικό που χρησιμοποιεί (πχ. GGA) καθώς και άλλες παραμέτρους όπως εξηγήθηκε και σταπροηγούμενα κεφάλαια. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούμε το GGA με το συναρτησιακό πυκνότητας των Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [29] αλλά και ψευδοδυναμικά [30]. Για το geometry optimization, εφαρμόζεται το Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS).

Ελαστικές Ιδιότητες

Οι ελαστικές ιδιότητες των 312 MAX Phases μπορούν να μας δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τις μηχανικές τους ιδιότητες. Τα 312 MAX Phases έχουν εξαγωνική κρυσταλλική δομή και για αυτόν τον λόγο οι πέντε ελαστικές σταθερές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}). Η έκτη ελαστική σταθερά είναι εξαρτώμενη από τους άλλους δύο από τον τύπο: $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. Για σταθερότητα του κρυστάλλου, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \text{ and } (C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (41)$$

Τα υπολογισμένα αποτελέσματα για τα στοιχεία αυτά, δίνονται στον πίνακα 1, 2.

Πίνακας 1. Ελαστικές σταθερές για κάποια 312 MAX μετά από τους υπολογισμούς

312 phases	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	B_V (GPa)	B_R (GPa)	B_H (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	G_H (GPa)
Hf ₃ SiC ₂	357.5	333.7	156.6	92.6	115.1	188.3	188.3	188.3	137.5	135.1	136.3
Mo ₃ SiC ₂	376.5	364.3	150.7	174.7	185.9	245.6	245.6	245.6	118.5	112.9	115.7
Zr ₃ AlC ₂	322.5	286.9	138.0	84.0	96.9	165.3	165.1	165.2	122.6	120.8	121.7
Ta ₃ SiC ₂	335.2	325.8	179.0	144.7	221.0	241.1	237.1	239.1	118.0	88.0	103.0
V ₃ AlC ₂	403.6	361.0	158.0	84.0	108.4	196.6	196.5	196.6	153.0	151.9	152.5

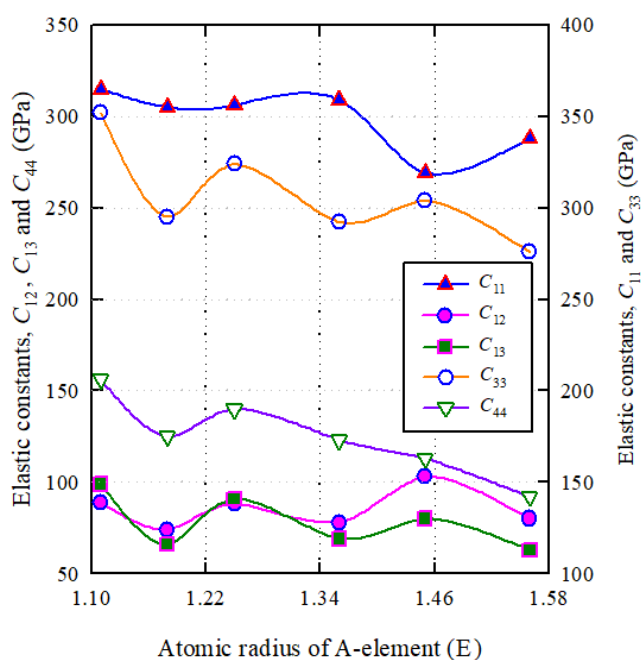
Για τα Ti₃AlC₂, τα οποία έχουν ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στον πίνακα 2 αφού εκτελέστηκαν ξεχωριστοί υπολογισμοί. Συγκεκριμένα, είναι φανερό ότι ικανοποιούνται και οι συνθήκες διατήρησης του κρυστάλλου.

Πίνακας 2. Υπολογισμοί των ελαστικών σταθερών C_{ij} , bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus Y (GPa), Poisson's ratio ν , Pugh's ratio B/G , shear anisotropy factor A and shear anisotropy factor (k_c/k_a) για τα Ti_3AC_2 MAX phases ($A = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn$).

Phase	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	A	k_c/k_a	B	G	Y	B/G	ν	Ref.
Ti_3AlC_2	355	74	66	295	125	0.9709	1.3142	157	131	307	1.1985	0.1736	This
	358	84	75	293	122	0.9738	1.3429	163	127	303	1.2790	0.1899	[31]
Ti_3SiC_2	365	89	99	352	156	1.2023	1.0119	184	143	341	1.2867	0.1914	This
	370	99	111	349	151	1.2090	1.0382	192	138	334	1.3918	0.2102	[31]
Ti_3GeC_2	356	88	91	324	140	1.1245	1.1245	175	134	320	1.3060	0.1950	This
	357	100	97	325	129	1.0508	1.1524	180	126	307	1.4263	0.2159	[31]
Ti_3SnC_2	319	103	80	304	113	0.9762	1.1696	163	112	273	1.4554	0.2205	This
	331	96	80	285	108	0.9431	1.3023	161	113	274	1.4315	0.2167	[31]
Ti_3InC_2	338	80	63	276	92	0.7541	1.3709	151	111	267	1.3604	0.2048	This
	340	85	67	263	97	0.8255	1.4778	152	111	267	1.3619	0.2051	[31]
Ti_3GaC_2	359	78	69	292	123	0.9591	1.3408	159	130	306	1.2231	0.1787	This
	356	86	75	285	113	0.9199	1.3899	162	122	293	1.3235	0.1982	[31]

Για τα στοιχεία αυτά, θα περιγράψουμε τα συμπεράσματα για τις ελαστικές τους ιδιότητες. Από το C_{11} μπορούμε να συμπεράνουμε πράγματα για την ελαστική του ακαμψία (elastic stiffness) που όπως βλέπουμε, έχει εξάρτηση από την ατομική ακτίνα του στοιχείου A . Παρατηρούμε πως το Ti_3SiC_2 είναι το σκληρότερο ενώ το Ti_3SnC_2 είναι το πιο μαλακό και άρα το πιο εύκολα μηχανικά κατεργάσιμο. Τα C_{12} , C_{44} είναι ανεξάρτητα σε πολλές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα και για την περίπτωση των στοιχείων του πίνακα 2, οι τιμές των οποίων διαφέρουν έντονα, όπως για παράδειγμα για τα στοιχεία Ti_3SnC_2 και Ti_3InC_2 . Τα C_{12} , C_{44} σχετίζονται με την ελαστική απόκριση (Elastic response). Το C_{12} , οφείλεται στην τάση που ασκείται κατά το επίπεδο (110) στην κατεύθυνση $\langle 100 \rangle$, ενώ το C_{44} δημιουργείται από την τάση στο επίπεδο (010) στην κατεύθυνση $\langle 001 \rangle$. Από τις τιμές του πίνακα 2, μπορούμε να συμπεράνουμε πως το Ti_3InC_2 έχει πιο εύκολη παραμόρφωση σε σχέση με όλα τα άλλα τα άλλα στοιχεία που περιέχουν Τιτάνιο. Η ελαστική σταθερά C_{12} για το Ti_3AlC_2 μας δείχνει ότι μπορεί να παραμορφωθεί πιο εύκολα από τα Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 ,

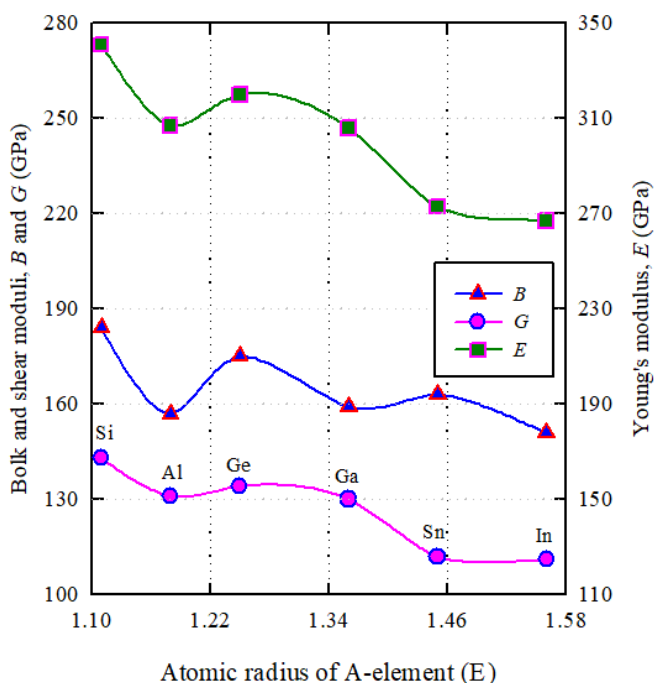
Ti_3GaC_2 , Ti_3SnC_2 και Ti_3InC_2 στο επίπεδο (110) στην κατεύθυνση $\langle 100 \rangle$. Η χαμηλή τιμή για τις ελαστικές σταθερές C_{12} , C_{13} των Ti_3AlC_2 , Ti_3InC_2 και Ti_3GaC_2 μας δείχνουν ότι όταν εφαρμόσουμε μια δύναμη κατά τον άξονα a του κρυστάλλου, αυτά τα υλικά είναι πιο εύκολα στην διάτμηση στους άξονες b και c. Η χαμηλή τιμή του C_{33} για το Ti_3InC_2 το κάνει πιο εύκολο στην συμπίεση κατά την κατεύθυνση $\langle 001 \rangle$ υπό μη αξονική μηχανική τάση. Στην [εικόνα 13](#) βλέπουμε την εξάρτηση του C_{ij} με την ατομική ακτίνα.



Εικόνα 13. Γραφική παράσταση των ελαστικών σταθερών σαν συνάρτηση της ακτίνας των στοιχείων.

Στον πίνακα 2, έχουμε υπολογίσει και τα bulk modulus, shear modulus and the Young's modulus. Το Bulk Modulus B, είναι μια μέτρηση της αντίστασης του υλικού, όταν του ασκείται τάση. Από την σταθερά αυτή, μπορούμε να πάρουμε χρήσιμες πληροφορίες για τους χημικούς δεσμούς του υλικού. Όταν το A είναι το Ίνδιο, το αποτέλεσμα είναι να έχουμε μια χαμηλότερη τιμή στο B, για αυτό και το στοιχείο Ti_3InC_2 έχει χαμηλότερη αντίσταση σε πίεση. Παρατηρούμε πως το Ti_3SiC_2 έχει την υψηλότερη τιμή, πράγμα το οποίο το καθιστά να έχει μεγαλύτερη αντίσταση σε υψηλή πίεση. Το shear modulus, G, αναπαριστά την αντίσταση του υλικού να αλλάζει σχήμα. Βλέπουμε πως το Ti_3InC_2 έχει την χαμηλότερη τιμή, το οποίο το καθιστά σαν στοιχείο, πιο εύκολο να αλλάξει σχήμα σε σχέση με τα υπόλοιπα Ti_3AC_2 . Τέλος, το Young's modulus, E, είναι μια μέτρηση της σφιγνότητας του υλικού. Από τα MAX Phases που περιέχουν Τιτάνιο, το Ti_3SiC_2 απαιτεί μεγαλύτερη πίεση

για να παραμορφωθεί, ενώ αντίθετα το Ti_3InC_2 χρειάζεται λιγότερη. Στην εικόνα 14, παρουσιάζεται η εξάρτηση του B,Y,G από την ατομική ακτίνα του στοιχείου A.

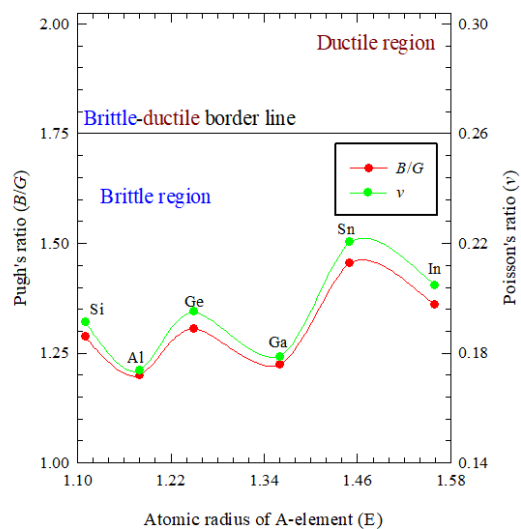


Εικόνα 14. Γραφική παράσταση των B,Y,E σαν συνάρτηση της ακτίνας των στοιχείων.

Για να δούμε την κατάσταση καταστροφής των MAX Phases, χρησιμοποιούμε το Pugh's modulus (B/G), το οποίο συνδέεται με εύθραυστη και όλκιμη αποτυχία (brittle and ductile failure) [32]. Πιο αναλυτικά, όταν η σταθερά Pugh είναι μεγαλύτερη από 1.75 το υλικό χαρακτηρίζεται σαν όλκιμο ενώ σε αντίθετη περίπτωση είναι εύθραυστο. Όλα τα υλικά που παρουσιάζονται στον πίνακα 2, χαρακτηρίζονται σαν εύθραυστα. Ο παράγοντας ανισοτροπίας (anisotropy factor) $k_c/k_a = (C_{11}+C_{12}-2C_{13})/(C_{33}-C_{13})$, μας φανερώνει εάν το υλικό έχει υψηλότερη συμπίεση στον άξονα a ή c . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν στον πίνακα 7, το Ti_3SiC_2 είναι το μόνο υλικό που έχει σχεδόν την ίδια συμπίεση στον άξονα a και στον άξονα c .

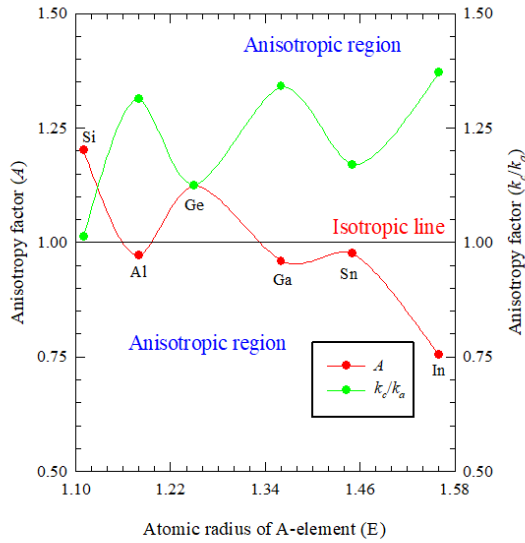
Μια άλλη σημαντική παράμετρος, είναι ο παράγοντας Poisson (Poisson's ratio) ο οποίος παρέχει πληροφορίες για την φύση της σύνδεσης μεταξύ των ατόμων. Εάν ο παράγοντας Poisson είναι μεταξύ 0.25-0.5, τότε το υλικό χαρακτηρίζεται σαν κεντροδυναμικό στερεό (central force solid) αλλιώς είναι μη κεντροδυναμικό [33]. Αντίστοιχα με το Pugh's ratio, το Poisson's ratio κατηγοριοποιεί τα στερεά σαν εύθραυστα και όλκιμα [34]. Για ένα Poisson's ratio μεγαλύτερο από 0.26, το στερεό είναι όλκιμο ενώ για μια τιμή χαμηλότερη από 0.26 είναι εύθραυστο. Παρατηρούμε πως τα υλικά στον πίνακα 2, χαρακτηρίζονται σαν

μη κεντροδυναμικά και ευθραυστα. Στην εικόνα 15, παρουσιάζεται το Pugh's /Poisson's ratio σαν συνάρτηση της ατομικής ακτίνας του στοιχείου A.



Εικόνα 15. Pugh's και Poisson's ratios (B/G , ν) σαν συνάρτηση της ατομικής ακτίνας του A στοιχείου.

Η ελαστική ανισοτροπία (Elastic Anisotropy) είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας που μας δίνει πληροφορίες για την φύση του κρυστάλλου του στερεού [35]. Η ανισοτροπία αυτή, οδηγεί σε θερμική διαστολή και μπορεί να δημιουργήσει μικρορογμές στην κρυσταλλική μορφοποίηση. Για εξαγωνικά συστήματα, η ελαστική ανισοτροπία (A) ορίζεται σαν: $A = 4C_{44}/(C_{11}+C_{33}-2C_{13})$. Αν $A=1$ τότε ο κρύσταλλος είναι ιστροπικός. Από τον πίνακα 2, παρατηρούμε πως το Ti_3SiC_2 είναι ελαστικά πιο ανισοτροπικό. Οι τιμές A για το Ti_3AlC_2 δείχνουν ότι είναι ελαστικά ιστροπικό. Η εικόνα 16, μας δείχνει την εξάρτηση της ελαστικής ανισοτροπίας με την ακτίνα του A στοιχείου.



Εικόνα 16. Παράγοντες ανισοτροπίας (A , k_e/k_a) σαν συνάρτηση της ατομικής ακτίνας του A στοιχείου.

3

MAX Phases και Λίθιο

3.1 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Στην σημερινή εποχή, οι μπαταρίες Λιθίου κατέχουν κυρίαρχη θέση στην καθημερινότητα μας. Από τα κινητά τηλέφωνα smartphones μέχρι και τα «τελευταίας τεχνολογίας» ηλεκτρικά αμάξια, χρησιμοποιούνται μπαταρίες Λιθίου. Με τις μπαταρίες ιόντων Λιθίου (LIBs) έχει επιτευχθεί μια εύκολη και αξιόπιστη λύση στην μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα από τα πλεονεκτήματά τους, είναι ότι είναι επαναφορτιζόμενες και έτσι μπορεί πολύ εύκολα κάποιος να τις χρησιμοποιήσει αρκετές φορές μέχρι να φθαρούν. Στην εικόνα 17 φαίνεται η χρήση των μπαταριών ιόντων Λιθίου σε ένα σύγχρονο κινητό τηλέφωνο, καθώς και η χρήση τους στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα.



Εικόνα 17. Χρήση των μπαταριών ιόντων Λιθίου σε εφαρμογές της καθημερινής μας ζωής.

Οι μπαταρίες, χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Τις πρωταρχικές μπαταρίες (Primary Batteries) και τις δευτερεύουσες μπαταρίες (Secondary Batteries). Οι πρωταρχικές μπαταρίες, είναι οι μπαταρίες οι οποίες δημιουργούν μια ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία δεν είναι αμφίδρομη. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η χρήση τους μπορεί να γίνει μόνο μια φορά καθώς δεν γίνεται να επαναφοριστούν. Πολλές φορές, προτιμάμε για χρήση τις συγκεκριμένες μπαταρίες, καθώς λόγω του μικρού κόστους παραγωγής τους, είναι αρκετά φθηνές σε σχέση με τις επαναφορτιζόμενες. Αντίθετα με τις πρωταρχικές μπαταρίες βρίσκονται οι δευτερεύουσες. Οι μπαταρίες αυτές, δημιουργούν στο εσωτερικό τους μια αμφίδρομη ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία βοηθά τόσο στην παραγωγή ενέργειας (μετατροπή χημικής σε ηλεκτρική) αλλά και στην κατανάλωση ενέργειας (μετατροπή ηλεκτρικής σε χημική). Η σύγχρονη έρευνα, εστιάζει αρκετά στον συγκεκριμένο τύπο μπαταριών καθώς έχουν αρκετά καλές αποδόσεις και έχουν αρκετά μεγάλη διάρκεια ζωής.

Μπαταρίες Λιθίου

Οι μπαταρίες Λιθίου μπορούν να οριστούν με έναν αντίστοιχο τρόπο. Συγκεκριμένα, μια μπαταρία Λιθίου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Πρέπει να επισημανθεί πως οι συγκεκριμένες μπαταρίες είναι διαφορετικές από τις LIBs όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω. Εύκολα γενάτε η απορία στο γιατί χρησιμοποιούμε το μεταλλικό Λίθιο στις συγκεκριμένες μπαταρίες. Το μεταλλικό Λίθιο είναι ένα από τα πιο ελαφριά μέταλλα του περιοδικού πίνακα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται να μπορεί να επιπλεύσει εύκολα σε υγρά τα οποία χρησιμοποιούμε για ηλεκτρολύτες. Ακόμα, ένας άλλος λόγος που το χρησιμοποιούμε, είναι το ότι αποτελεί ένα σχετικά μικρό άτομο. Συγκεκριμένα, η ατομική του ακτίνα έχει μέγεθος 182 pm σε αντίθεση για παράδειγμα με το Νάτριο το οποίο έχει 227 pm και επίσης χρησιμοποιείται για μπαταρίες. Ένα εξίσου σημαντικό γεγονός για το οποίο έχει εστιάσει την προσοχή της η

επιστημονική κοινότητα στο Λίθιο, είναι το ότι έχει εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Λόγο της καλής του διάχυσης μέσα στον ηλεκτρολύτη αλλά και των δεσμών που δημιουργεί στην άνοδο και την κάθοδο, το Λίθιο είναι από τα λίγα μέταλλα που προσφέρουν μπαταρίες υψηλών τάσεων οι οποίες είναι αρκετά ασφαλείς αλλά και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Οι μπαταρίες Λιθίου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι οι μπαταρίες που χρησιμοποιούν μεταλλικό Λίθιο και η δεύτερη είναι οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου. Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, οι μπαταρίες μεταλλικού Λιθίου, χρησιμοποιούνται καθώς δίνουν την δυνατότητα καλύτερης απόδοσης σε σχέση με άλλες μπαταρίες. Χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως τις κάμερες, τα ρολόγια χειρός αλλά και ιατρικές εφαρμογές. Οι συγκεκριμένες μπαταρίες ανήκουν στην κατηγορία των πρωτεύοντων μπαταριών και μπορούν να παράγουν τάσεις από 1.5 V μέχρι 3.7 V. Στην εικόνα 18 φαίνεται μια τέτοια μπαταρία.



Εικόνα 18. Μπαταρία μεταλλικού Λιθίου.

Η πιο γνωστή μπαταρία της κατηγορίας αυτής είναι η μπαταρία Li-MnO_2 . Το 80% των μπαταριών που πωλούνται στην αγορά, είναι τέτοιες μπαταρίες καθώς καλύπτουν μια πληθώρα εφαρμογών. Η συγκεκριμένη μπαταρία είναι φτιαγμένη από αρκετά φθηνά υλικά. Συγκεκριμένα χρησιμοποιεί σαν κάθοδο το οξείδιο του Μαγνησίου, και σαν ηλεκτρολύτη το Lithium Perchlorate σε συνδυασμό με το Carbonate Propylene και το Carbonate dimethoxyethane. Στην εικόνα 19, βλέπουμε μια τέτοια μπαταρία η οποία έχει ανοιχτεί καθώς και τα υλικά που αποτελείται.



Εικόνα 19. Μπαταρία μεταλλικού Λιθίου που χρησιμοποιεί οξείδιο του Μαγνησίου.

Αξίζει να τονίσουμε ότι οι συγκεκριμένες μπαταρίες παράγουν ενέργεια 280 Watt-Hour/Kilogram και φτάνουν μέχρι τα 3 Volt.

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου, έχουν διαφορά με τις μπαταρίες μεταλλικού Λιθίου, καθότι παράγουν ενέργεια με την κίνηση- διάχυση των ιόντων μέσα σε έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, η κίνηση τους μπορεί να γίνει και προς τις δύο κατευθύνσεις καθώς είναι επαναφορτιζόμενες. Αποτελούν την πιο γνωστή κατηγορία επαναφορτιζόμενων μπαταριών, καθώς χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά τσέπης (portable electronics) μιας και έχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας, αρκετά μικρό φαινόμενο μνήμης και χαμηλή αυτό-εκφόρτιση. Το φαινόμενο μνήμης, το οποίο είναι γνωστό και σαν το φαινόμενο μπαταρίας, είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο με τον καιρό, μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία αρχίζει λόγω εσωτερικών φθορών να μην μπορεί να κρατήσει την μέγιστη διάρκεια λειτουργίας που έχει ορίσει ο κατασκευαστής της, και να εκφορτίζεται αρκετά γρήγορα. Αναλυτικότερα, θα μπορούσε να πει κανείς ότι είναι το φαινόμενο όπου η μπαταρία χάνει την μέγιστη χωρητικότητα της και αποκτά μια μικρότερη την οποία και θυμάται σε κάθε φόρτιση.

Κατασκευή μπαταριών ιόντων Λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία, το θετικό ηλεκτρόδιο, το αρνητικό ηλεκτρόδιο και τον ιοντικό ηλεκτρολύτη. Γενικά, το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από άνθρακα ενώσεις άνθρακα και ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από άλατα Λιθίου και διάφορα άλλα οργανικά υλικά όπως θα εξηγήσουμε παρακάτω.

Η πιο γνωστή ένωση άνθρακα που χρησιμοποιείται για το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι ο γραφίτης. Το Λίθιο έχει αρκετά καλή αλληλεπίδραση με τον γραφίτη τόσο στην φάση της διάχυσης όσο και στην φάση της ισοροπίας. Το θετικό ηλεκτρόδιο αποτελείται συνήθως από ένα από τα τρία υλικά: Lithium Cobalt Oxide , Lithium iron phosphate , Lithium manganese oxide.

Το μέλλον των Μπαταριών ιόντων Λιθίου.

Πολλές εταιρίες και ερευνητικά κέντρα, επενδύουν αρκετά κεφάλαια με σκοπό την βελτίωση των μπαταριών ιόντων Λιθίου. Συγκεκριμένα, αρκετά γνωστά περιοδικά προβάλλουν μελέτες πάνω σε νέα υλικά τα οποία υπόσχονται καλύτερες επιδόσεις μπαταριών ιόντων Λιθίου αλλά και με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Από το 2010 που ανακαλύφθηκε το γραφένιο, η επιστημονική κοινότητα το έχει προτείνει για πολλές εφαρμογές. Μία από αυτές είναι και οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου. Με το γραφένιο, μειώνεται σημαντικά το μέγεθος της μπαταρίας

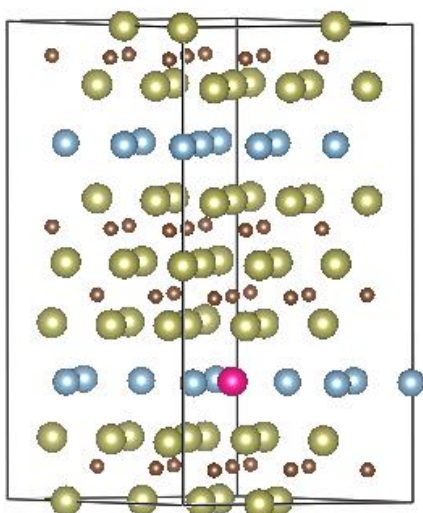
και η χρήση του σαν υλικό ανόδου, δημιουργεί μπαταρίες με αρκετά μεγαλύτερες χωρητικότητες οι οποίες δεν έχουν και μεγάλη φθορά σε σχέση με όσες έχουν γραφίτη. Τέτοιες μπαταρίες είναι LFP (Lithium Iron Phosphate) με χρήση γραφενίου στην άνοδο έχουν γίνει αρκετά ελαφριές και φορτίζουν αρκετά γρηγορότερα σε σχέση με τις μπαταρίες ιόντων Λιθίου. Στην παρούσα διπλωματική, θα μελετηθούν τα MAX σαν υλικά ανόδου, μελετώντας τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες όταν προστεθεί Λίθιο σε αυτά.

3.2 MAX Phases για μπαταρίες ιόντων Λιθίου

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου, λόγω της χαμηλής αυτό-εκφόρτησης, της μεγάλης διάρκειας ζωής και την υψηλής πυκνότητας χημικής ενέργειας [36-37] χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στις διάφορες εφαρμογές που αναλύσαμε και πιο πάνω. Τα στοιχεία IVA του περιοδικού πίνακα [38-39] είναι υποψήφια για υλικά ανόδου προκειμένου να έχουν οι μπαταρίες αυτές καλύτερη απόδοση και να αυξήσουν την χωρητικότητα τους σε σχέση με τα στρώματα γραφίτη. Όπως αναφέρθηκε και στο παραπάνω υποκεφάλαιο, τα δυσδιάστατα MXenes την τελευταία δεκαετία έχουν τραβήξει την προσοχή πολλών ερευνητών για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, λόγω της μεγάλης τους σταθερότητας (χαμηλές ενδοπλεγματικές τάσεις κατά την προσθήκη λιθίου) [40] και μεγαλύτερες χωρητικότητες [41,42]. Τα MXenes είναι μεταλλικά νιτρίδια- καρβίδια τα οποία προέρχονται από τα MAX Phases αν γίνει etching το A στοιχείο. Προκειμένου να γίνει αυτή η διαδικασία αφαίρεσης του A στοιχείου, χρειάζεται να επενδυθούν αρκετά χρήματα και πολλές φορές το στοιχείο που παραμένει είναι ελαττωματικό. Έτσι μπορεί κανένας εύκολα να αναρωτηθεί κατά πόσο τα στοιχεία MAX μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί των MXenes, ειδικά από την στιγμή που παρέχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αγωγιμότητα καθώς και ελαστικό εφελκισμό. Μέχρι τώρα, δεν έχει γίνει κάποια μελέτη στην προσθήκη λιθίου στα MAX, εκτός από τον Xu και τους συνεργάτες του, οι οποίοι κάνοντας μια πειραματική δουλειά, ανέφεραν πως έχουν εντοπίσει αντιστρεψιμότητα 1000 κύκλων [43] στα στοιχεία Ti_3SiC_2 , Ti_2SC . Έτσι λοιπόν, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον της συμπεριφοράς των MAX Phases όταν τους τοποθετηθεί λίθιο.

Όλοι οι υπολογισμοί έχουν γίνει με Density Functional theory και χρησιμοποιείται η προσέγγιση των Perdew, Burke, Ernzerhof [44-45]. Η ενέργεια cut-off ρυθμίζεται στα 500 eV και το ενεργειακό κριτήριο για self-consistent solution της εξίσωσης Kohn-Sham ρυθμίζεται στα 10^{-6} eV. Η ζώνη Brillouin έχει χωριστεί με βάση k-points $6 \times 6 \times 1$.

Οι δομές των M_3AC_2 και M_3AC_2Li παρουσιάζονται στην εικόνα 20.



Εικόνα 20. Supercell του M_3AC_2Li . Τα κίτρινα είναι τα M άτομα, τα A είναι τα μπλέ και τα C είναι τα καφέ. Το άτομο του Λιθίου είναι το κόκκινο

Στον πίνακα 3 φαίνονται τα οι σταθερές των υπερκελιών για τα στοιχεία τα οποία έχουμε εφαρμόσει την θεωρία DFT όταν τους έχουμε τοποθετήσει ένα λίθιο. Επιπλέον, στον πίνακα 4 έχουμε τον αντίστοιχο πίνακα για τα στοιχεία πριν την τοποθέτηση λιθίου.

Πίνακας 3. Δομικές παράμετροι των supercell για τα M_3AC_2Li στην κατεύθυνση a,b,c.

	a(A)	b(A)	c(A)
Cr_3SiC_2Li	8.689	8.679	16.497
Hf_3AlC_2Li	9.892	9.892	19.686
Hf_3SiC_2Li	9.913	9.912	18.666
Hf_3SnC_2Li	10.040	10.040	19.739
Nb_3SiC_2Li	9.497	9.500	18.095
Ta_3AlC_2Li	9.319	9.319	19.208
Ta_3SiC_2Li	9.466	9.464	18.061
Ti_3AlC_2Li	9.261	9.260	18.659
Ti_3GaC_2Li	9.284	9.284	18.356
Ti_3GeC_2Li	9.319	9.319	17.904
Ti_3InC_2Li	9.412	9.411	19.202
Ti_3SiC_2Li	9.239	9.239	17.754
Ti_3SnC_2Li	9.477	9.477	18.773
V_3AlC_2Li	8.780	8.779	17.879

Zr ₃ AlC ₂ Li	10.018	10.018	19.945
Zr ₃ SiC ₂ Li	10.035	10.026	18.940
Zr ₃ SnC ₂ Li	10.146	10.144	20.030

Πίνακας 4. Παράμετροι δομής των supercell για τα στοιχεία M₃AC₂ στις κατευθύνσεις a,b,c.

	a(A)	b(A)	c(A)
Cr ₃ SiC ₂	8.570	8.570	16.684
Hf ₃ AlC ₂	9.877	9.877	19.676
Hf ₃ SiC ₂	9.910	9.910	18.560
Hf ₃ SnC ₂	9.999	9.999	19.787
Nb ₃ SiC ₂	9.448	9.448	18.163
Ta ₃ AlC ₂	9.291	9.291	19.263
Ta ₃ SiC ₂	9.470	9.470	17.928
Ti ₃ AlC ₂	9.216	9.216	18.730
Ti ₃ GaC ₂	9.263	9.263	18.338
Ti ₃ GeC ₂	9.277	9.277	17.848
Ti ₃ InC ₂	9.387	9.387	19.128
Ti ₃ SiC ₂	9.196	9.196	17.635
Ti ₃ SnC ₂	9.453	9.453	18.849
V ₃ AlC ₂	8.736	8.736	17.904
Zr ₃ AlC ₂	9.999	9.999	19.950
Zr ₃ SiC ₂	10.089	10.089	18.781
Zr ₃ SnC ₂	10.104	10.104	20.072

Παρατηρούμε ότι οι παράμετροι δομής για τα Zr-Based δομές στον πίνακα 4 είναι μεγαλύτερες από αυτές των στοιχείων που περιέχουν Ti, Cr, Hf, Ta και V, με εξαίρεση το Hf₃SnC₂Li. Από την εικόνα 26 βλέπουμε ότι τα άτομα λιθίου έχουν μια προτιμητέα θέση ισορροπίας (interstitial) ανάμεσα στο M₃C και το A και συγκεκριμένα κάθονται πάνω στο C. Από τον πίνακα 4 μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε ότι τελικά όταν βάλουμε λίθιο στα στοιχεία, οι παράμετροι αυξάνονται. Το παραπάνω είναι λογικό καθώς προκειμένου να

έχουμε μηχανική ισορροπία, πρέπει να γίνει μετατόπιση στην κρυσταλλική δομή. Η μετατόπιση αυτή ισοδυναμεί με αύξηση των παραμέτρων αυτών.

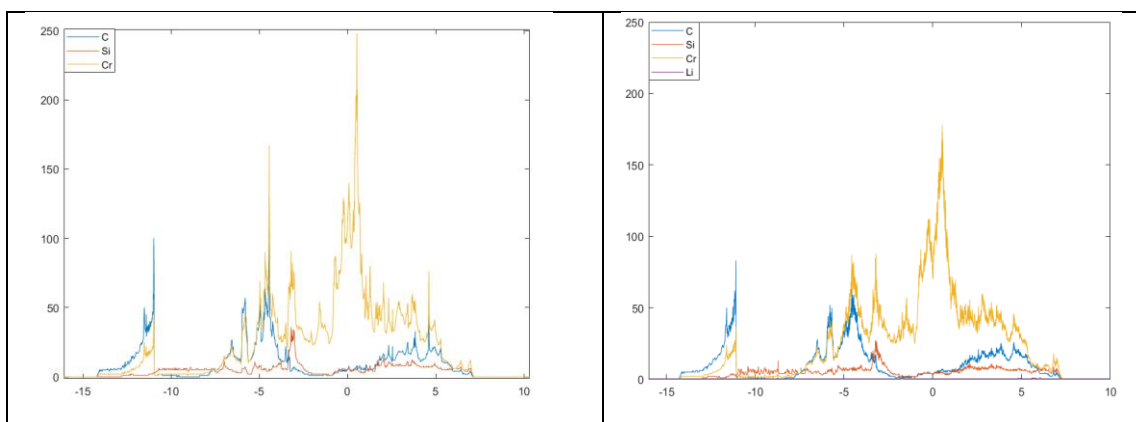
3.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες των MAX Phases κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου

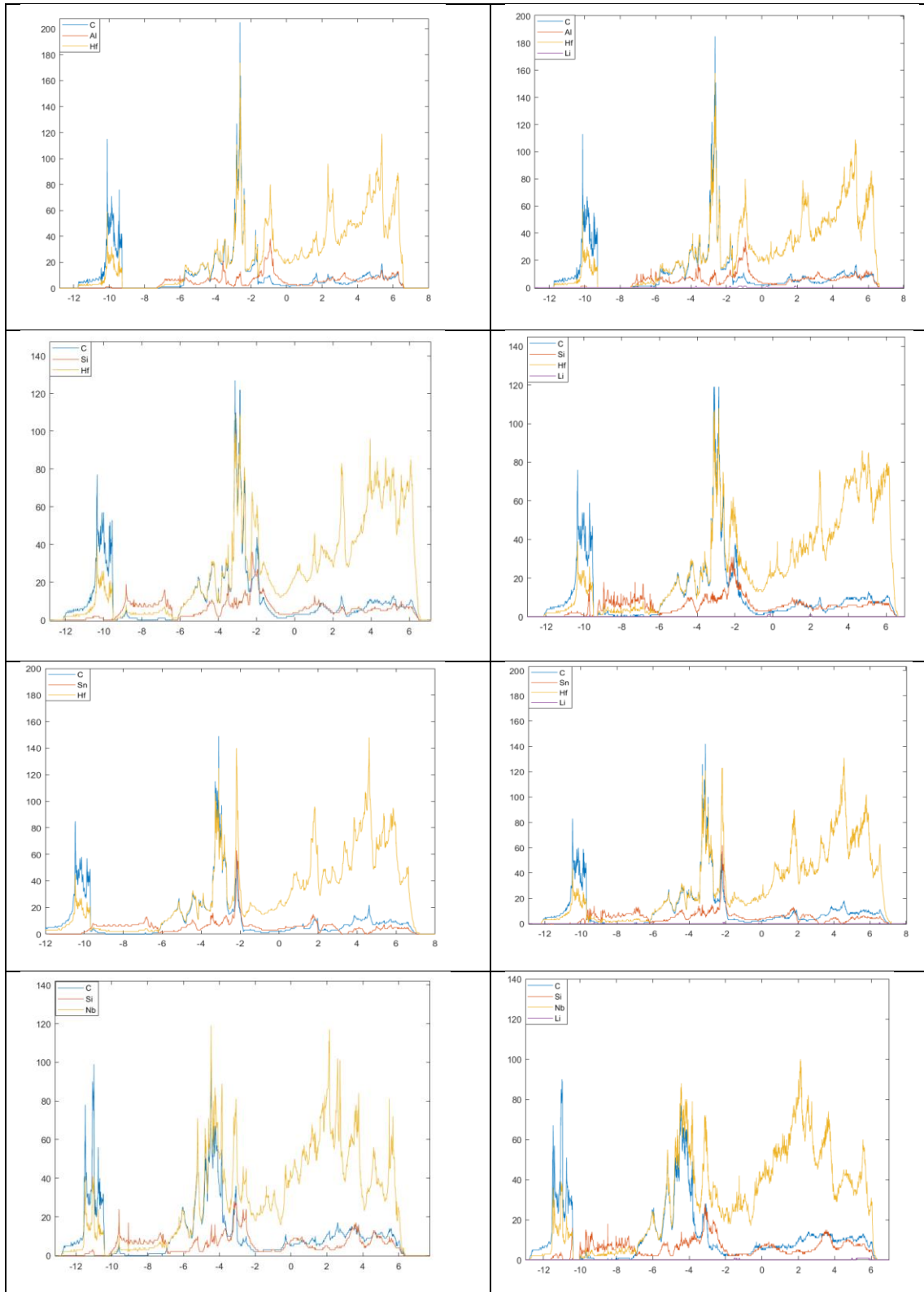
Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών, είναι πολύ σημαντικές για την αξιοποίηση των υλικών σε πρακτικές τεχνολογικές εφαρμογές. Για την επιλογή και χρησιμοποίηση των υλικών, πρέπει επιπλέον να γνωρίζουμε τις παραμέτρους που ελέγχουν την αγωγιμότητα του κάθε υλικού. Ένα υλικό μπορεί αν είναι αγωγός, μονωτής ή ημιαγωγός. Ένας ημιαγωγός μπορεί να λειτουργήσει είτε σαν αγωγός είτε σαν μονωτής σε συγκεκριμένο εύρος ενεργειών.

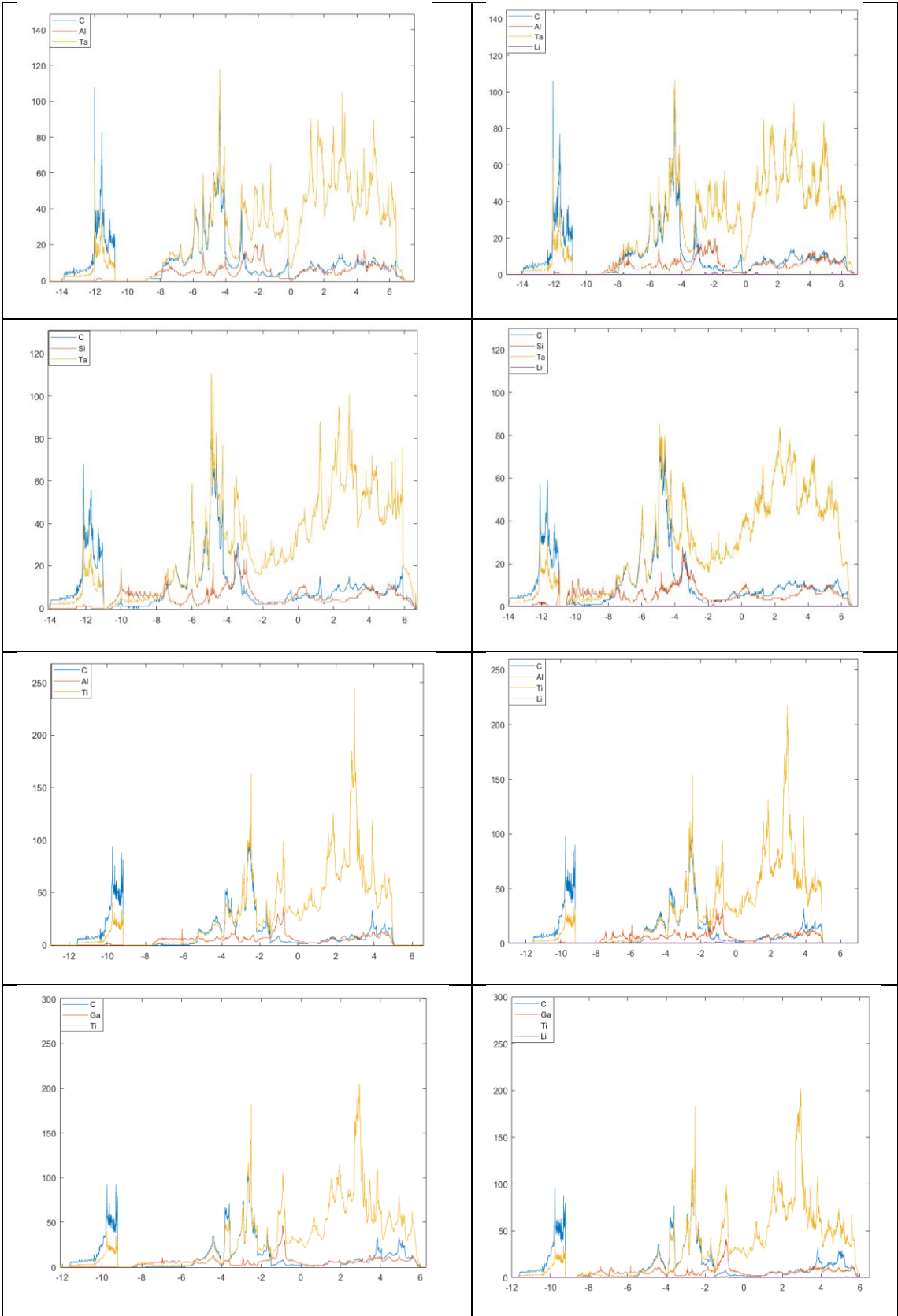
Σε αυτό το σημείο, είναι γνωστές οι δομές των MAX Phases που μελετάμε. Οπότε θα πρέπει αν εξετάσουμε τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Ένας εύκολος τρόπος να τις εξετάσουμε, είναι μέσα από την DFT να πάρουμε τις γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας των καταστάσεων του κάθε υλικού.

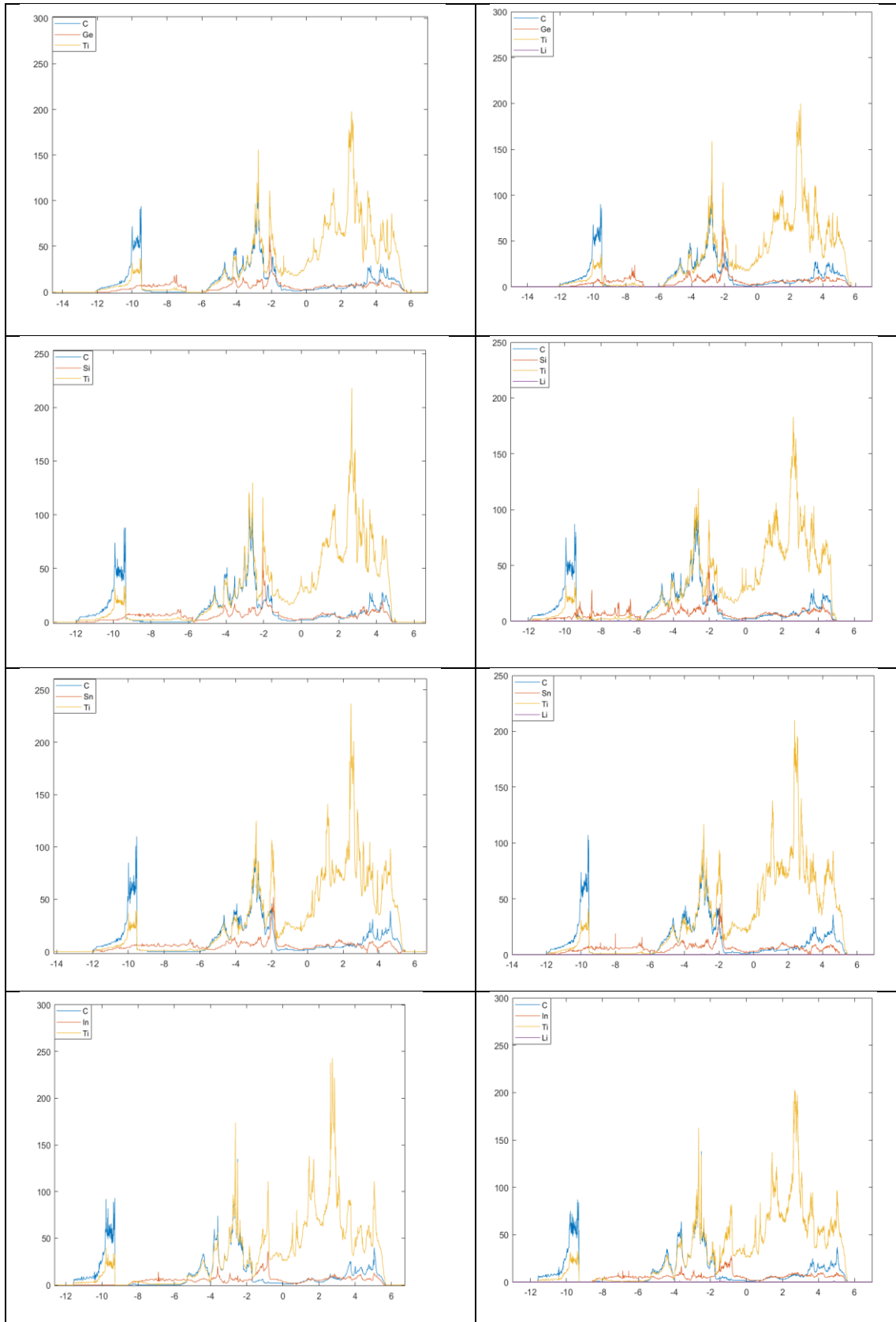
Στην Φυσική Στερεάς κατάσταση, η πυκνότητα καταστάσεων περιγράφει τον αριθμό των καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Μία μεγάλη ποσότητα καταστάσεων, $N(E)$ σημαίνει ότι υπάρχουν πολλές διαθέσιμες καταστάσεις προς κατάληψη από ηλεκτρόνια ή οπές. Αντίθετα, μια μηδενική $N(E)$ σημαίνει πως σε αυτήν την ενέργεια δεν υπάρχει καμία διαθέσιμη θέση προς κατάληψη.

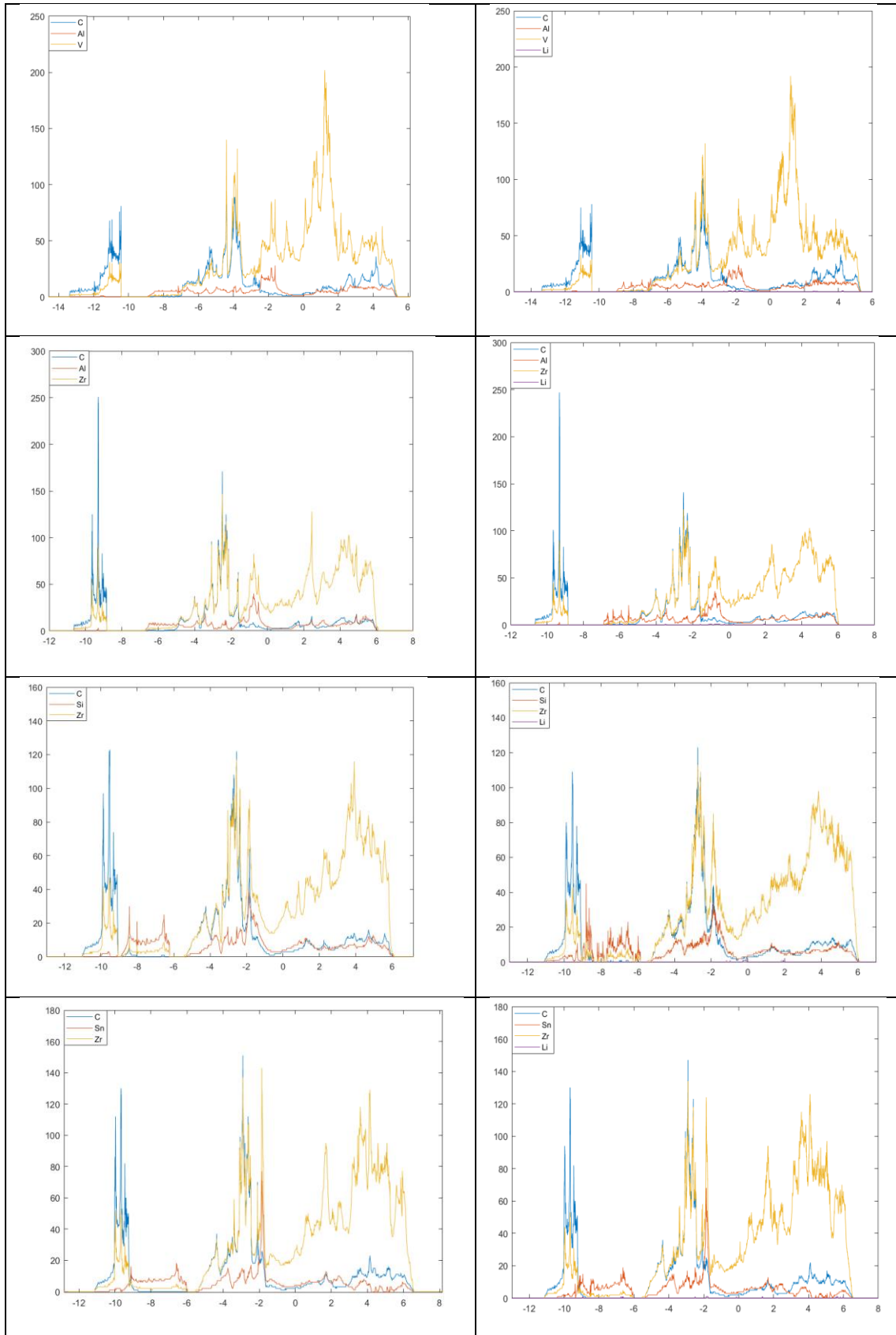
Στις παρακάτω εικόνες, θα εξεταστούν όλα τα στοιχεία πριν και μετά την τοποθέτηση λιθίου, και θα προσδιοριστούν οι διαφορές στην πυκνότητα κατάστασης.











Εικόνα 21. Πυκνότητα καταστάσεων (Density of States, DOS) του M_3AC_2 και M_3AC_2Li συναρτήσει της ενέργειας.

Για όλα τα παραπάνω υλικά, η ενέργεια Fermi είναι στα 0 eV.

1) Cr_3SiC_2

Στην εικόνα 21, βλέπουμε την πυκνότητα καταστάσεων για το Cr_3SiC_2 . Πριν γίνει προσθήκη του λιθίου, παρατηρώντας την γραφική, βλέπουμε πως το στοιχείο μας είναι αγωγός. Κατά την προσθήκη Λιθίου παρατηρείται να υπάρχει αλλαγή στην δομή των ενεργειακών ζωνών. Συγκεκριμένα, βλέπουμε να έχει αλλάξει πτωτικά ο αριθμός των διαθέσιμων καταστάσεων. Γενικά, η προσθήκη Λιθίου δεν αλλάζει σημαντικά την πυκνότητα καταστάσεων, εκτός από κάποιες περιπτώσεις που γίνεται upshift την Ενέργεια Fermi. Στην συγκεκριμένη περίπτωση βλέπουμε ότι δεν έχουμε upshift στην ενέργεια αυτήν.

2) Hf_3AlC_2

Για το συγκεκριμένο στοιχείο, βλέπουμε στην εικόνα 21 ότι πριν την προσθήκη του Λιθίου, έχουμε αλλαγή στις ενεργειακές καταστάσεις και συγκεκριμένα μειώνονται. Το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αγωγός.

3) Hf_3SiC_2

Βλέπουμε πως το συγκεκριμένο στοιχείο λειτουργεί σαν αγωγός πριν και μετά την προσθήκη Λιθίου. Επιπλέον παρατηρούμε πως η πυκνότητα καταστάσεων δεν μεταβάλλεται κατά την προσθήκη Λιθίου, που σημαίνει ότι υπάρχει μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ του Λιθίου και των επι μέρους στοιχείων.

4) Hf_3SnC_2

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, βλέπουμε το στοιχείο μας να είναι αγωγός. Με την προσθήκη Λιθίου, βλέπουμε να υπάρχει μείωση στις ενεργειακές καταστάσεις.

5) Nb_3SiC_2

Παρατηρούμε ότι το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αγωγός. Με την προσθήκη Λιθίου, έχουμε μείωση των ενεργειακών καταστάσεων.

6) Ta_3AlC_2

Το υλικό μας είναι αγωγός και κατά την προσθήκη Λιθίου έχουμε μείωση των ενεργειακών καταστάσεων.

7) Ta_3SiC_2

Το συγκεκριμένο υλικό είναι αγωγός. Οπότε βλέπουμε πως με την προσθήκη Λιθίου έχουμε αλλαγή στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

8) Ti_3AlC_2

Το Ti_3AlC_2 αποτελεί από τα MAX τα οποία τα έχουν μελετηθεί αρκετά καθώς ήταν ένα από τα πρώτα που συντέθηκαν. Βλέπουμε πως το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αγωγός. Επιπλέον, με την προσθήκη Λιθίου έχουμε επίσης μείωση των ενεργειακών καταστάσεων.

9) Ti_3GaC_2

Βλέπουμε πως με βάση τις γραφικές το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αγωγός. Η μορφή της πυκνότητας καταστάσεων δεν έχει μεταβληθεί σχεδόν καθόλου κατά την προσθήκη λιθίου.

10) Ti_3GeC_2

Παρατηρούμε πως για άλλη μια φορά το MAX Phase μας, συμπεριφέρεται σαν αγωγός. Οι ενεργειακές καταστάσεις μειώνονται όταν προσθέσουμε Λίθιο.

11) Ti_3SiC_2

Το στοιχείο αυτό, συμπεριφέρεται σαν αγωγός. Βλέπουμε ότι για όλο το εύρος ενεργειών οι ενεργειακές καταστάσεις είναι μη μηδενικές. Με την προσθήκη Λιθίου, υπάρχει μια μείωση στις ενεργειακές καταστάσεις.

12) Ti_3SnC_2

Αυτό το στοιχείο είναι επίσης αγωγός. Για άλλη μια φορά, εντοπίζεται αλλαγή στις ενεργειακές καταστάσεις κατά την προσθήκη Λιθίου.

13) V_3AlC_2

Η ηλεκτρική συμπεριφορά του στοιχείου αυτού που φαίνεται από τις γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας καταστάσεων δηλώνει ότι το στοιχείο είναι αγωγός. Κατά την προσθήκη, βλέπουμε ότι δεν αλλάζει η μορφή η γραφική της πυκνότητας καταστάσεων.

14) Zr_3AlC_2

Βλέπουμε πως το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αγωγός. Κατά την προσθήκη Λιθίου υπάρχει μια σαφώς μείωση στις ενεργειακές καταστάσεις.

15) Zr_3SiC_2

Η συγκεκριμένη ένωση είναι επίσης αγωγός. Στις ενέργειες από 2 μέχρι 6 eV παρατηρείται μια μείωση των ενεργειακών καταστάσεων.

16) Zr_3SnC_2

Και το συγκεκριμένο στοιχείο συμπεριφέρεται σαν αγωγός. Πιο αναλυτικά, η μορφή της γραφικής πριν και μετά την προσθήκη Λιθίου, έχει μικρές μεταβολές.

17) Ti_3InC_2

Το συγκεκριμένο στοιχείο συμπεριφέρεται επίσης σαν αγωγός. Οι ενεργειακές καταστάσεις είναι μειωμένες κατά την προσθήκη Λιθίου.

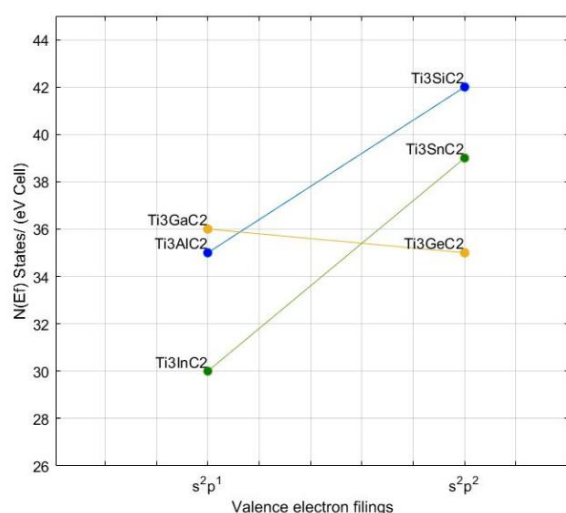
Για πληρότητα της ανάλυσης μας, θα παρουσιαστεί ο πίνακας με την πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi, για το κάθε επιμέρους στοιχείο M,A,X πριν και μετά την προσθήκη Λιθίου. Βλέπουμε ότι με την προσθήκη Λιθίου υπάρχει μια σαφώς ελαφρά μείωση στις τιμές της πυκνότητας καταστάσεων, για ενέργεια ίση με την ενέργεια Fermi.

Πίνακας 5. Τιμές πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi πριν την προσθήκη Λιθίου.

	$N(E_F)_M$	$N(E_F)_A$	$N(E_F)_X$
Cr_3SiC_2	108	5	5
Hf_3AlC_2	22	4	2
Hf_3SiC_2	23	4	3
Hf_3SnC_2	24	4	2
Nb_3SiC_2	41	8	5
Ta_3AlC_2	7	0	1
Ta_3SiC_2	39	9	5
Ti_3AlC_2	29	4	2
Ti_3GaC_2	30	4	2

Ti ₃ GeC ₂	30	3	2
Ti ₃ InC ₂	26	3	1
Ti ₃ SiC ₂	37	3	2
Ti ₃ SnC ₂	34	3	2
V ₃ AlC ₂	44	1	2
Zr ₃ AlC ₂	26	5	2
Zr ₃ SiC ₂	24	4	3
Zr ₃ SnC ₂	26	4	2

Συγκεκριμένα για τις ενώσεις της μορφής Ti₃AC₂ στην εικόνα 22 φαίνεται η γραφική παράσταση της συνάρτησης N(E_F) σε σχέση με το ηλεκτρονικό σθένος του στοιχείου A.



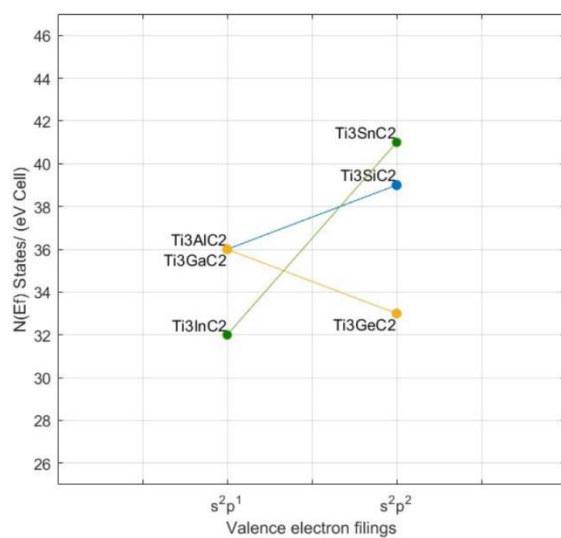
Εικόνα 22. Τιμή της πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi $N(E_F)$ σε συνάρτηση με το σθένος του κάθε στοιχείου A. Κάθε χρωματιστή γραφική παράσταση, αντιστοιχεί σε στοιχεία A τα οποία βρίσκονται στην ίδια σειρά του περιοδικού πίνακα με διαφορετική τιμή των ηλεκτρονίων σθένους.

Πίνακας 6. Τιμές πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi μετά την προσθήκη Λιθίου.

	$N(E_F)_M$	$N(E_F)_A$	$N(E_F)_X$
Cr ₃ SiC ₂	74	3	3
Hf ₃ AlC ₂	22	4	2
Hf ₃ SiC ₂	21	4	2
Hf ₃ SnC ₂	23	4	2
Nb ₃ SiC ₂	41	7	5
Ta ₃ AlC ₂	11	1	1

Ta ₃ SiC ₂	36	8	5
Ti ₃ AlC ₂	30	4	2
Ti ₃ GaC ₂	30	4	2
Ti ₃ GeC ₂	28	3	2
Ti ₃ InC ₂	28	3	1
Ti ₃ SiC ₂	34	3	2
Ti ₃ SnC ₂	36	3	2
V ₃ AlC ₂	49	1	3
Zr ₃ AlC ₂	25	5	2
Zr ₃ SiC ₂	25	4	3
Zr ₃ SnC ₂	24	4	2

Αντίστοιχα με πριν, στην εικόνα 23 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της $N(E_F)$ σε σχέση με το ηλεκτρονιακό σθένος του A στοιχείου όταν στο MAX έχουμε προσθέσει ένα Λίθιο.

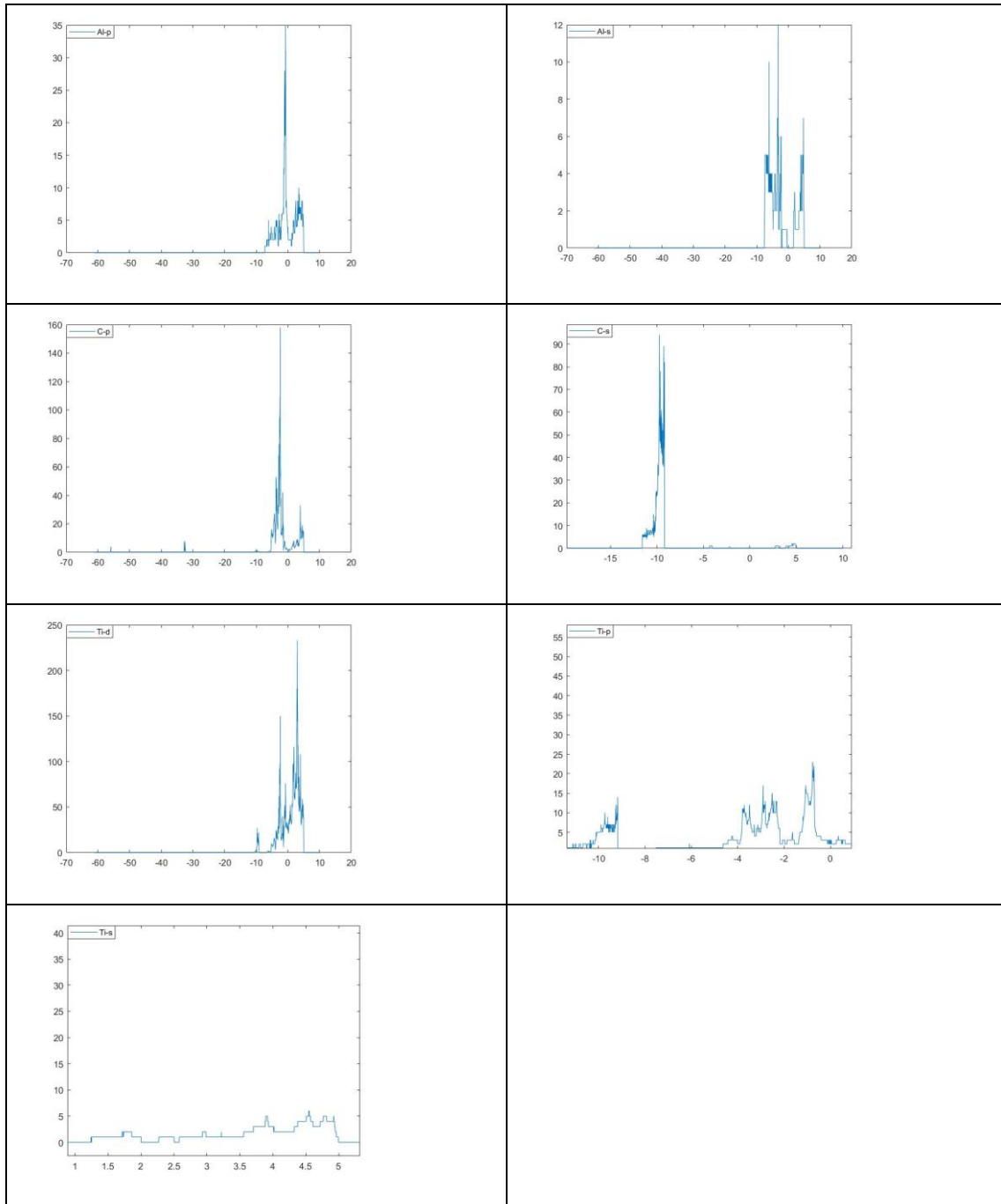


Εικόνα 23. Τιμή της πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi $N(E_F)$ σε συνάρτηση με το σθένος του κάθε στοιχείου A, όταν στο MAX έχει προστεθεί Λίθιο. Κάθε χρωματιστή γραφική παράσταση, αντιστοιχεί σε στοιχεία A τα οποία βρίσκονται στην ίδια σειρά του περιοδικού πίνακα με διαφορετική τιμή των ηλεκτρονίων σθένους

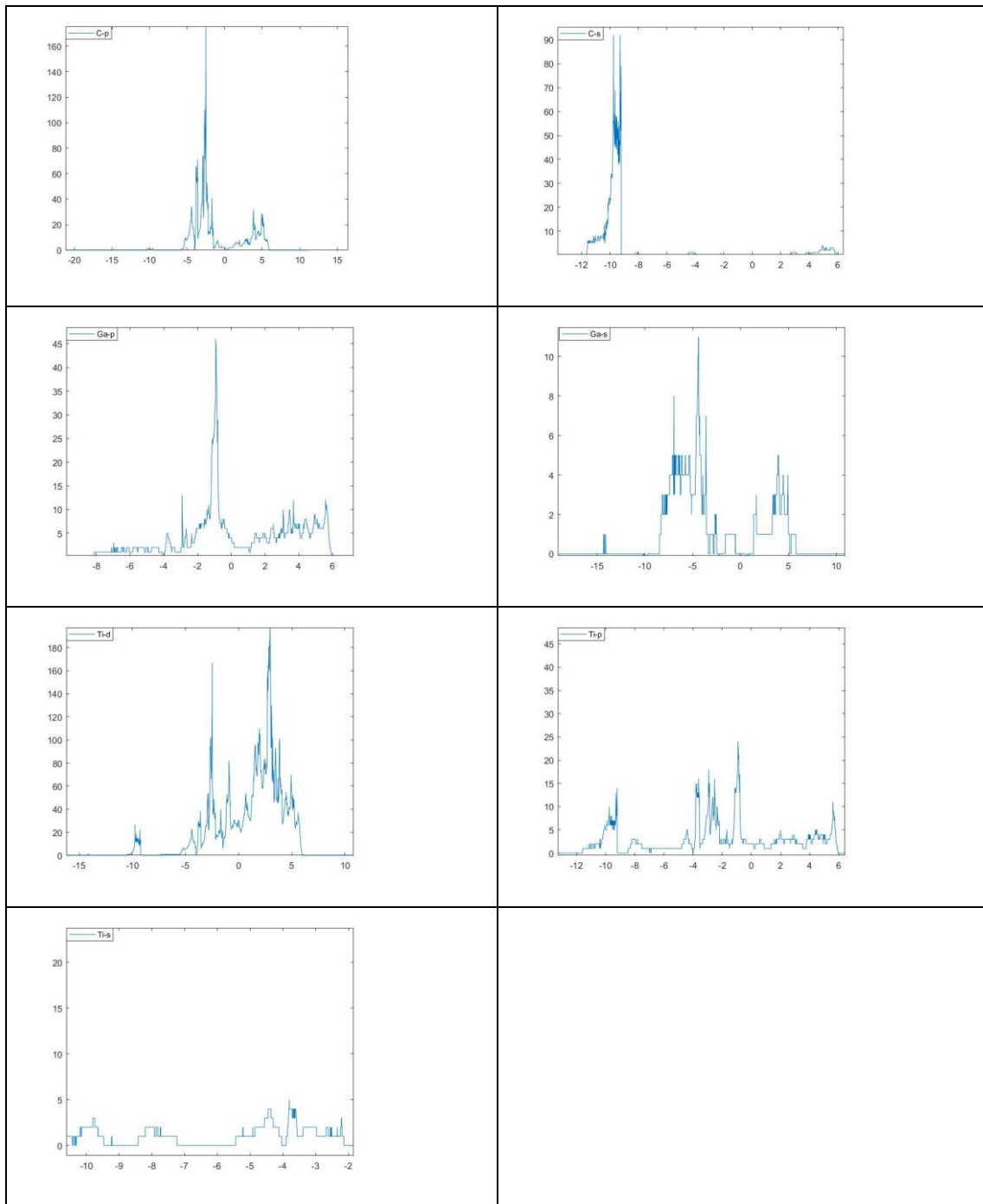
3.4 Ηλεκτρονικές ιδιότητες των MAX Phases λόγω συνεισφοράς τροχιακών και σύνδεση με τις ελαστικές ιδιότητες.

Για την σύνδεση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, δηλαδή της πυκνότητας καταστάσεων, με τις ελαστικές ιδιότητες, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί με βάση την συνεισφορά του κάθε τροχιακού. Οι πιο ισχυροί δεσμοί που δημιουργούνται στις χημικές ενώσεις, είναι οι C-s, C-p οπότε αφού παρουσιαστεί η συνολική συνεισφορά του κάθε τροχιακού, του κάθε στοιχείου, θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στους C-s,p δεσμούς. Θα αναλυθούν οι ενώσεις της μορφής Ti_3AC_2 .

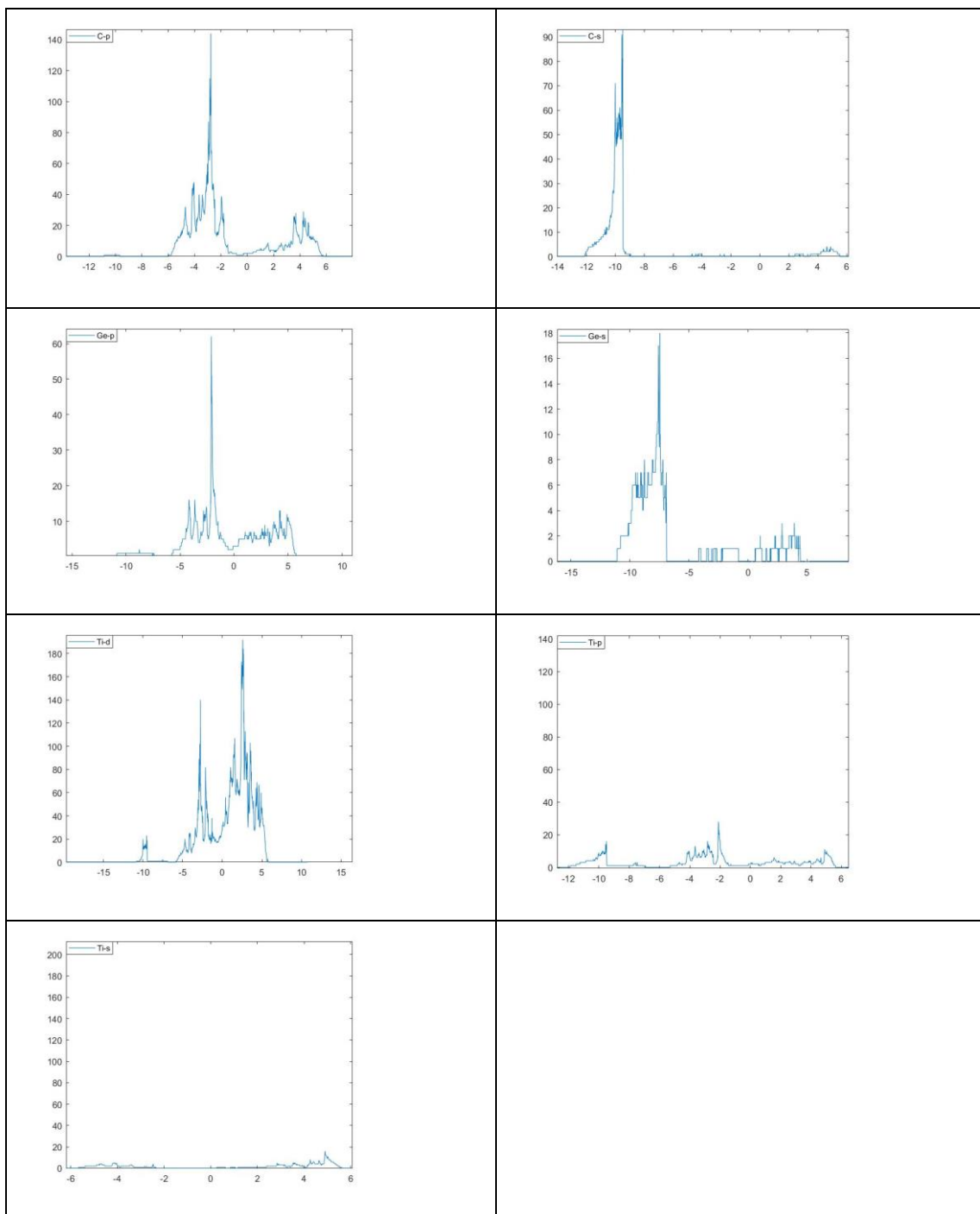
Στις εικόνες 24-28 φαίνεται η συνεισφορά του κάθε τροχιακού στην πυκνότητα καταστάσεως.



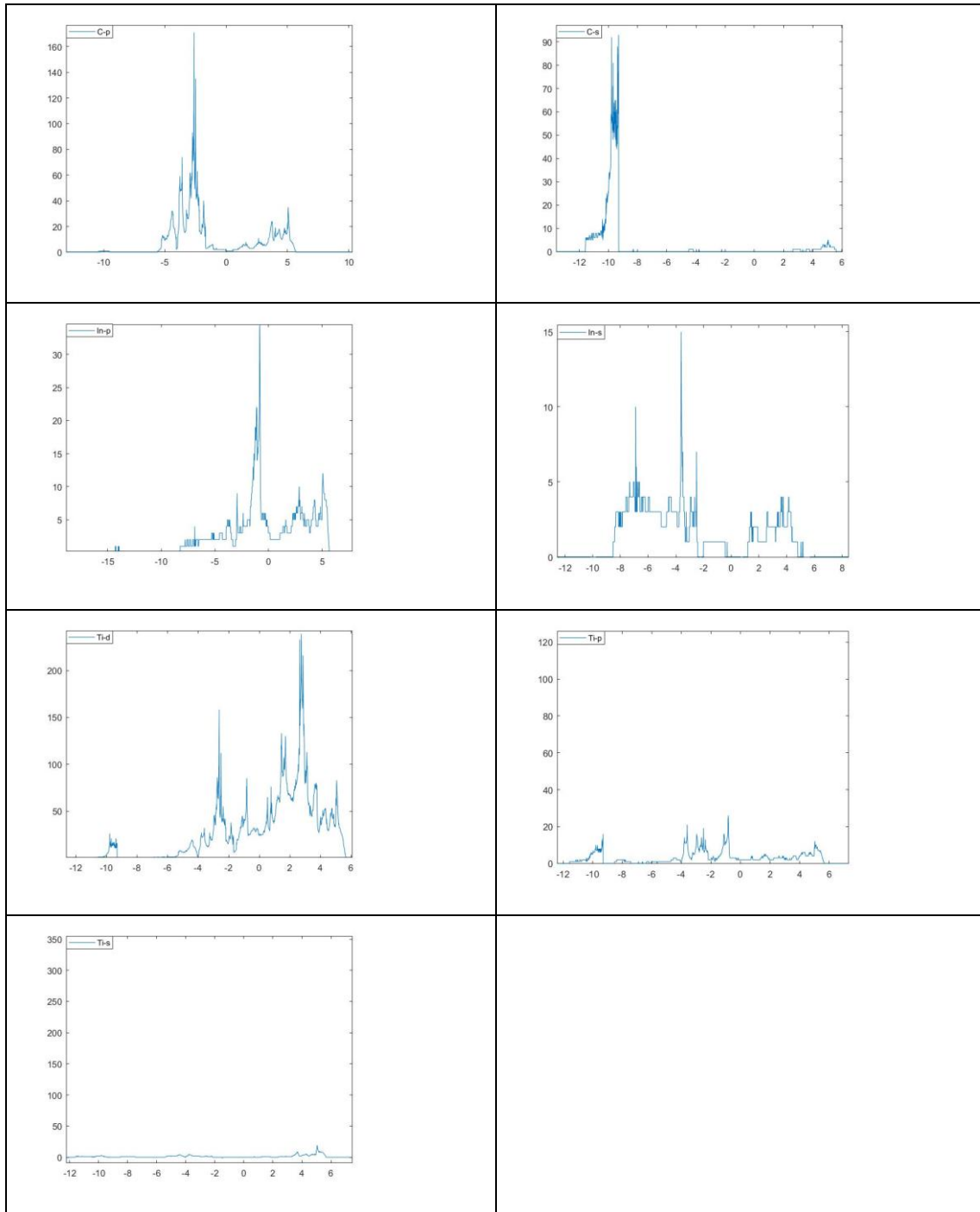
Εικόνα 24. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti₃AlC₂.



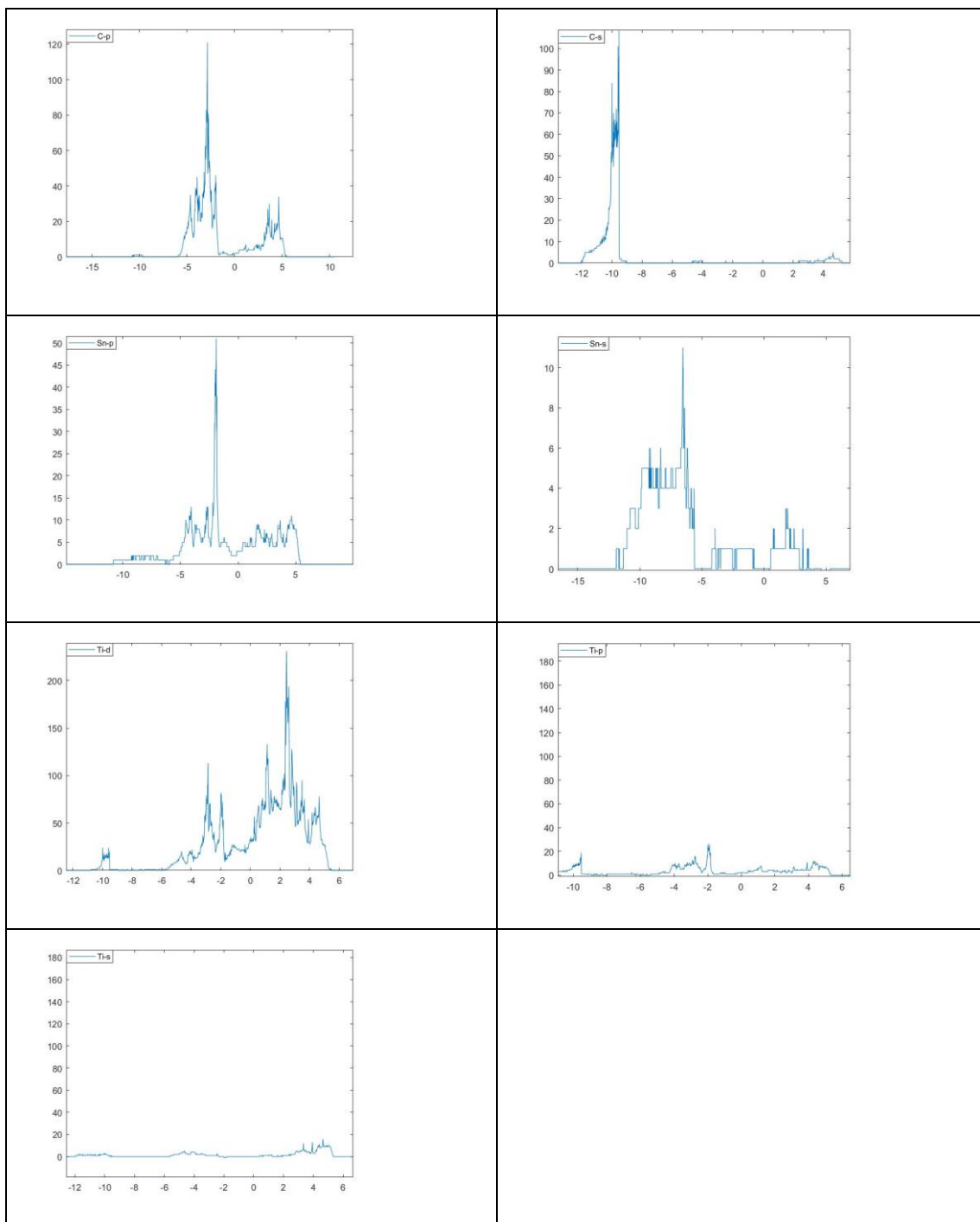
Εικόνα 25. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GaC_2 .



Εικόνα 26. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GeC_2 .



Εικόνα 27. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti₃InC₂.

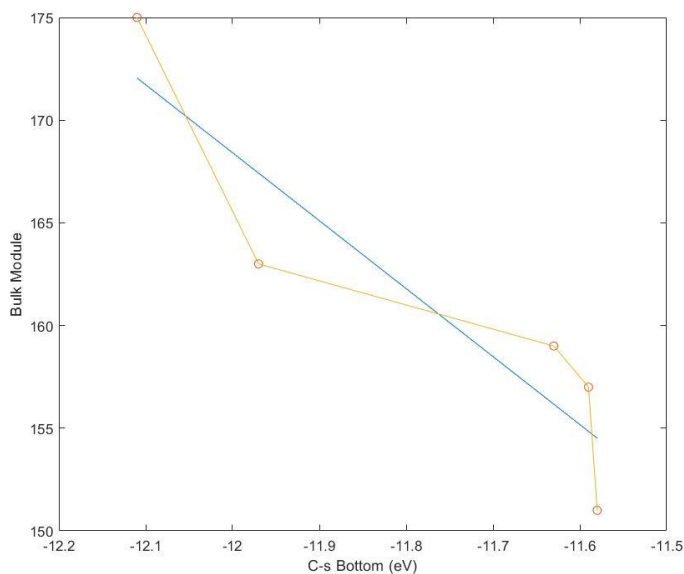


Εικόνα 28. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3SnC_2 .

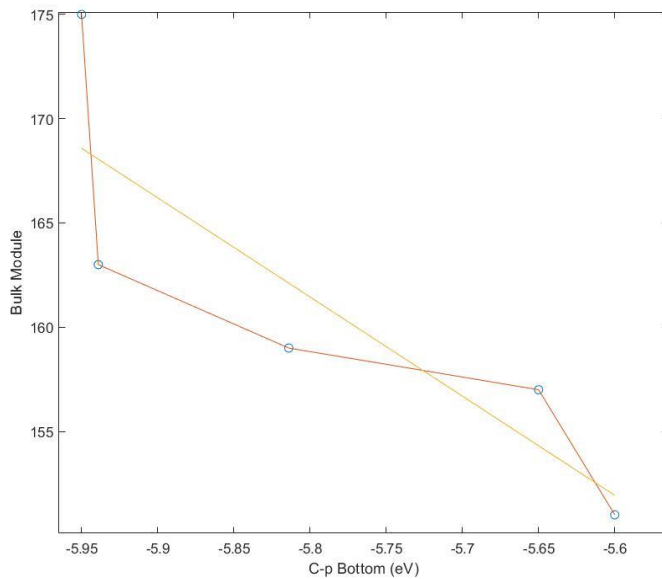
Πίνακας 7. Τιμές εύρους στον ενεργειακό άξονα για τα C-s, C-p των στοιχείων χωρίς Λίθιο.

Compound	C-s		C-p		Bulk module
	Bottom (eV)	Top (eV)	Bottom (eV)	Top (eV)	
Ti ₃ GeC ₂	-12.11	-9.000	-5.950	-1.431	175
Ti ₃ InC ₂	-11.58	-9.284	-5.600	-1.67	151
Ti ₃ SnC ₂	-11.97	-9.094	-5.939	-1.547	163
Ti ₃ AlC ₂	-11.59	-9.170	-5.650	-1.439	157
Ti ₃ GaC ₂	-11.63	-9.206	-5.814	-1.463	159

Από τις παραπάνω τιμές, βλέπουμε ότι όσο αριστερότερα είναι ο C-s και ο C-p στο ενεργειακό φάσμα, τόσο μεγαλύτερο είναι και το Bulk module. Το παραπάνω διαπιστώνεται και από τις [εικόνες 29-30](#).



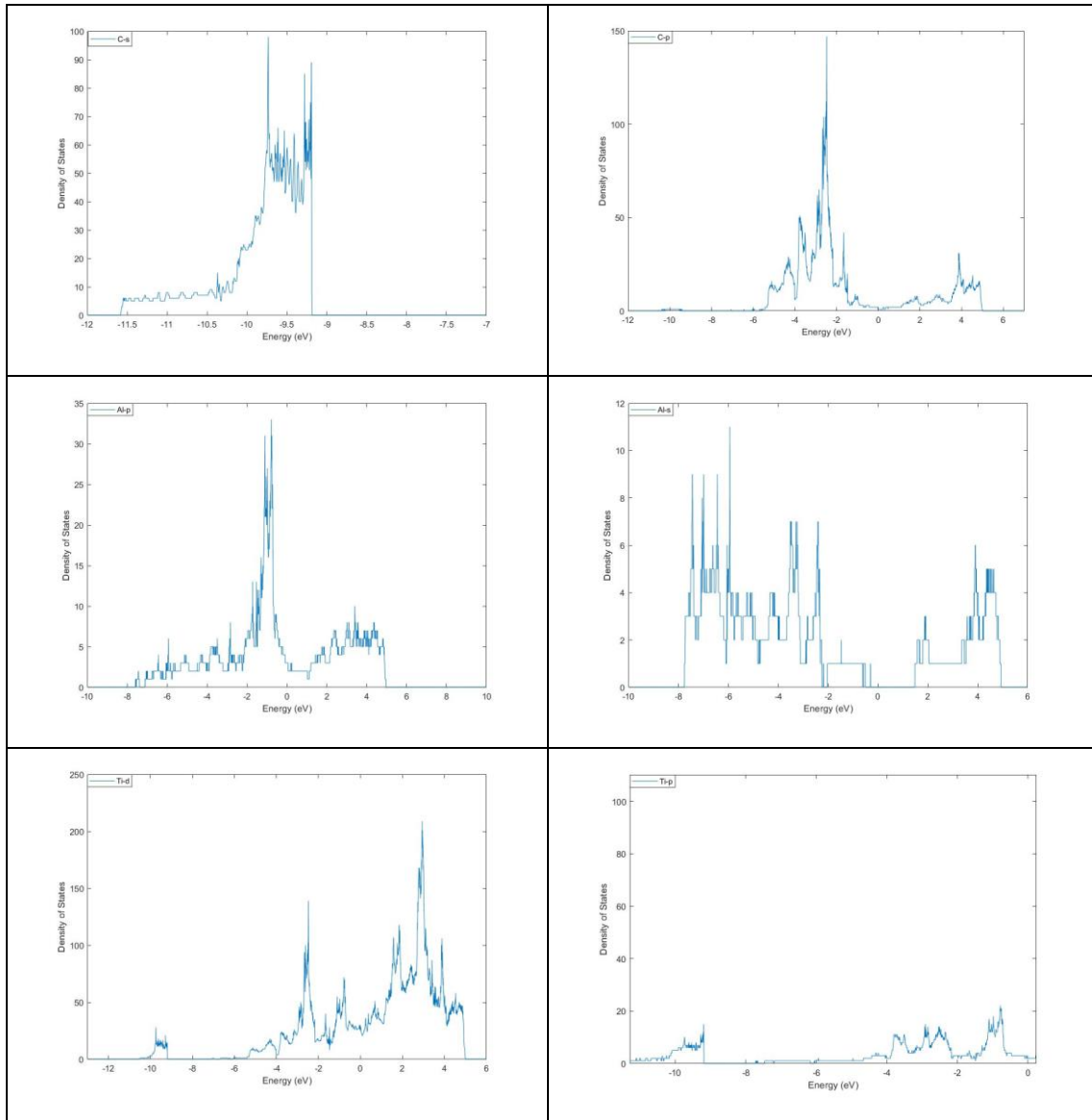
Εικόνα 29. Γραφική παράσταση Bulk module και ελάχιστης τιμής του C-s δεσμού. Όσο πιο μεγάλη είναι η ελάχιστη τιμή του C-s δεσμού, τόσο πιο μικρό είναι το Bulk module.



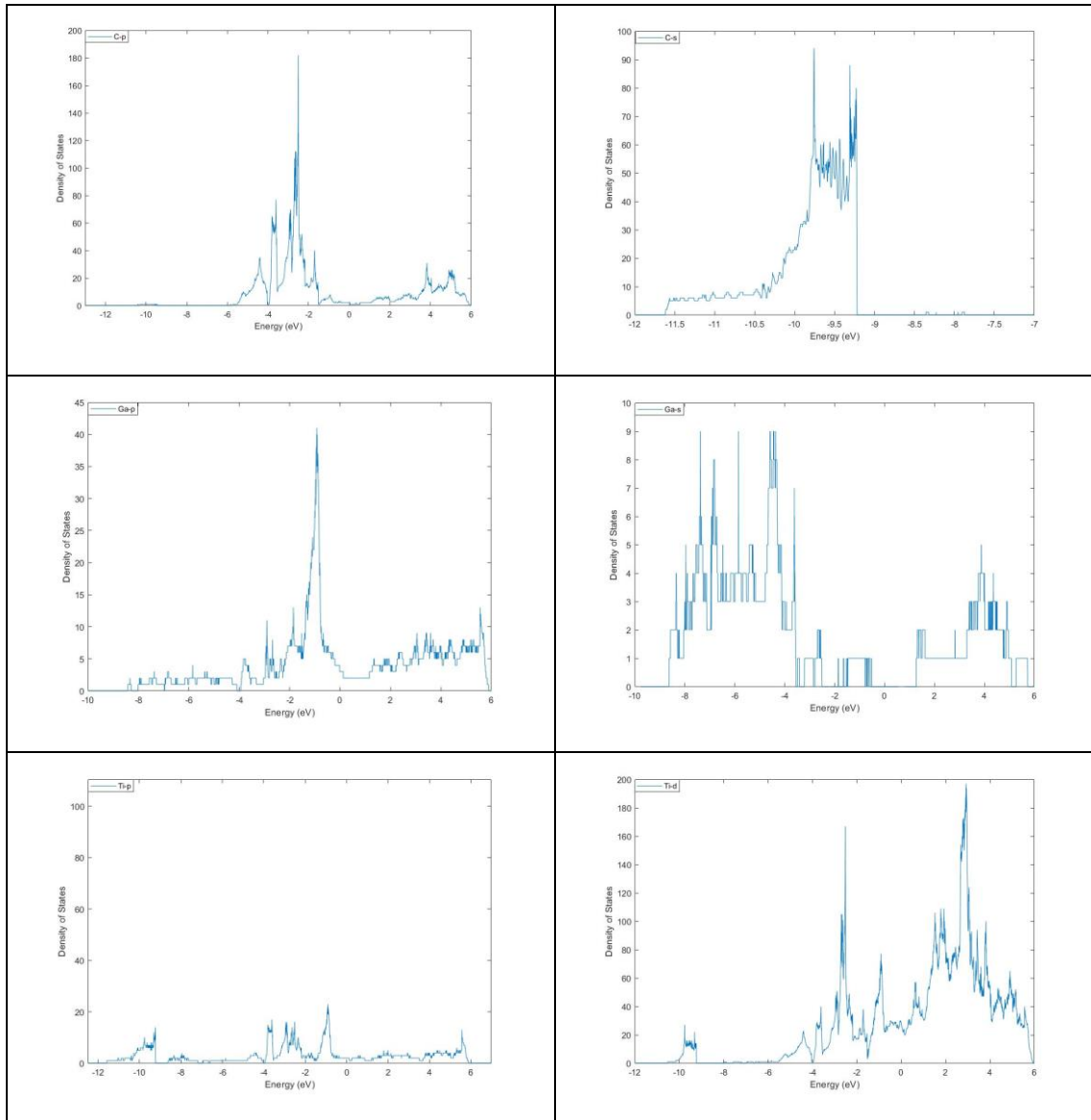
Εικόνα 30. Γραφική παράσταση Bulk module και ελάχιστης τιμής του C-d δεσμού. Και πάλι, όσο πιο μεγάλη είναι η ελάχιστη τιμή του C-d δεσμού, τόσο πιο μικρό είναι το Bulk module.

Από τα παραπάνω PDOS φαίνεται ότι η φύση των δεσμών είναι μεταλλική καθώς η πυκνότητα κατάστασης έχει μη άπειρη τιμή στην ενέργεια Fermi. Επιπλέον, είναι φανερό ότι ο άνθρακας δεν συνεισφέρει σχεδόν καθόλου στην πυκνότητα κατάστασης στην ενέργεια Fermi οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι δεν έχει συνεισφορά και στην ηλεκτρονική μεταφορά (electronic transport). Το ίδιο ισχύει και για τα άτομα A (= Al, Ge, Si, Sn, In, Ga). Οπότε στην ενέργεια Fermi μεγαλύτερη συνεισφορά στην πυκνότητα κατάστασης έχουν τα Ti-d ηλεκτρόνια. Τα PDOS μας πληροφορούν και για τα χαρακτηριστικά των δεσμών των ατόμων. Συγκεκριμένα, οι χαμηλότερες ζώνες σθένους των υλικών αποτελούνται κυρίως από C-s καταστάσεις και έναν συνδιασμό Ti-p+d και A-s+p. Όσο πιο ψηλά βρίσκομαι στην ζώνη σθένους (πχ από -6 έως -12 eV) βλέπω ότι η πυκνότητα κατάσταση οφείλεται περισσότερο στις A-s καταστάσεις. Το peak που εμφανίζεται κοντά στα -3 eV αντιστοιχεί σε έναν δυνατό υβριδισμό μεταξύ των Ti-d και C-s καταστάσεων. Ακόμα, το peak που εμφανίζεται κοντά στα -2 eV συνδέεται με τον υβριδισμό των Ti-d με τις A-p καταστάσεις. Βλέπουμε ότι αυτές οι καταστάσεις εμφανίζονται σε ένα μεγαλύτερο ενεργειακό εύρος απ' ό,τι οι Ti-C d-p, το οποίο σημαίνει ότι ο δεσμός Ti-A μπορεί να θεωρηθεί σχετικά ασθενέστερος του Ti-C.

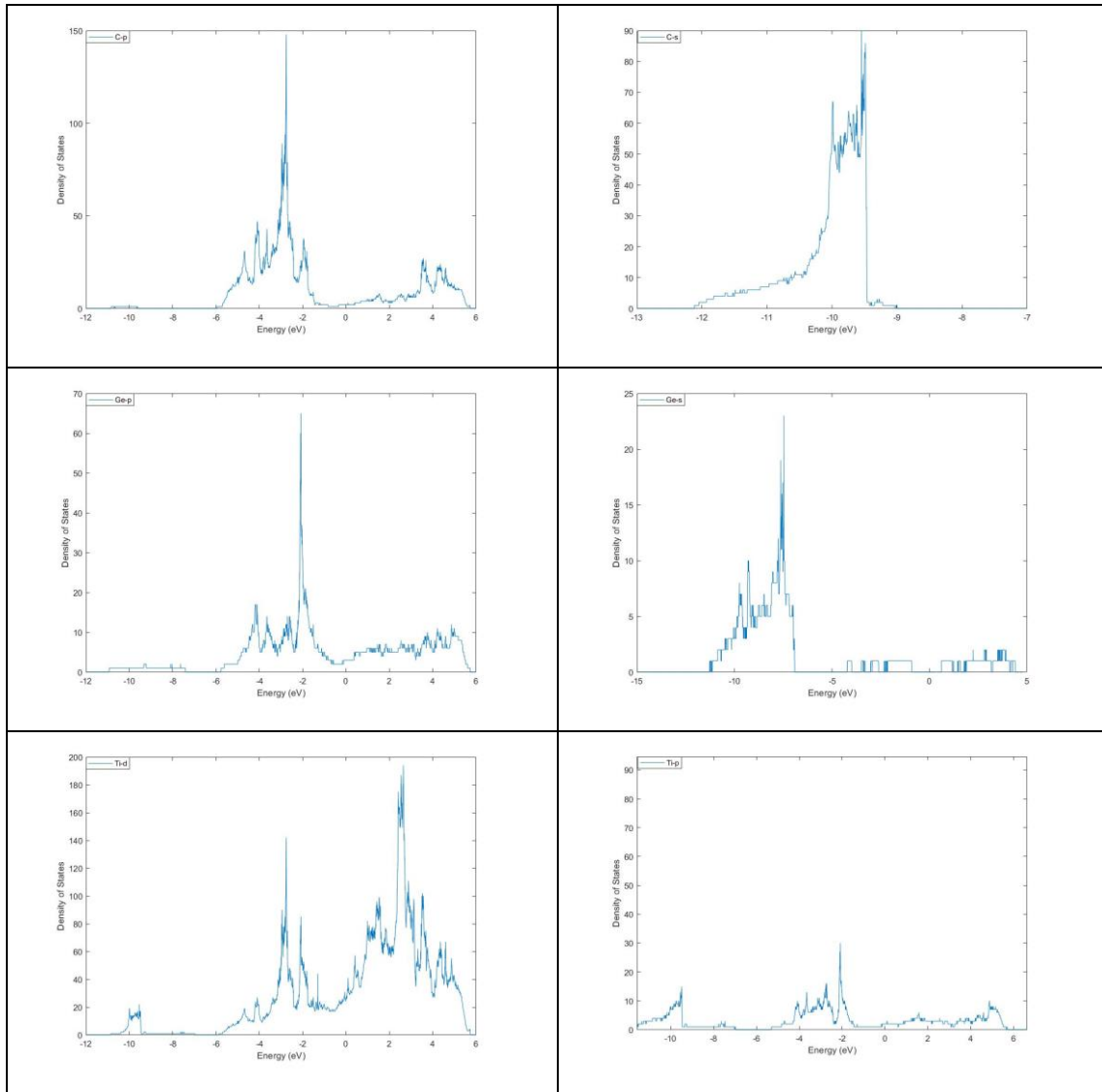
Αντίστοιχα με την προηγούμενη διαδικασία, θα παρουσιασθούν οι υπολογισμοί της συνεισφοράς στην πυκνότητα κατάστασης, του κάθε τροχιακού ξεχωριστά, όταν στα προηγούμενα στοιχεία προστεθεί ένα άτομο Λιθίου. Στις [εικόνες 31-35](#) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.



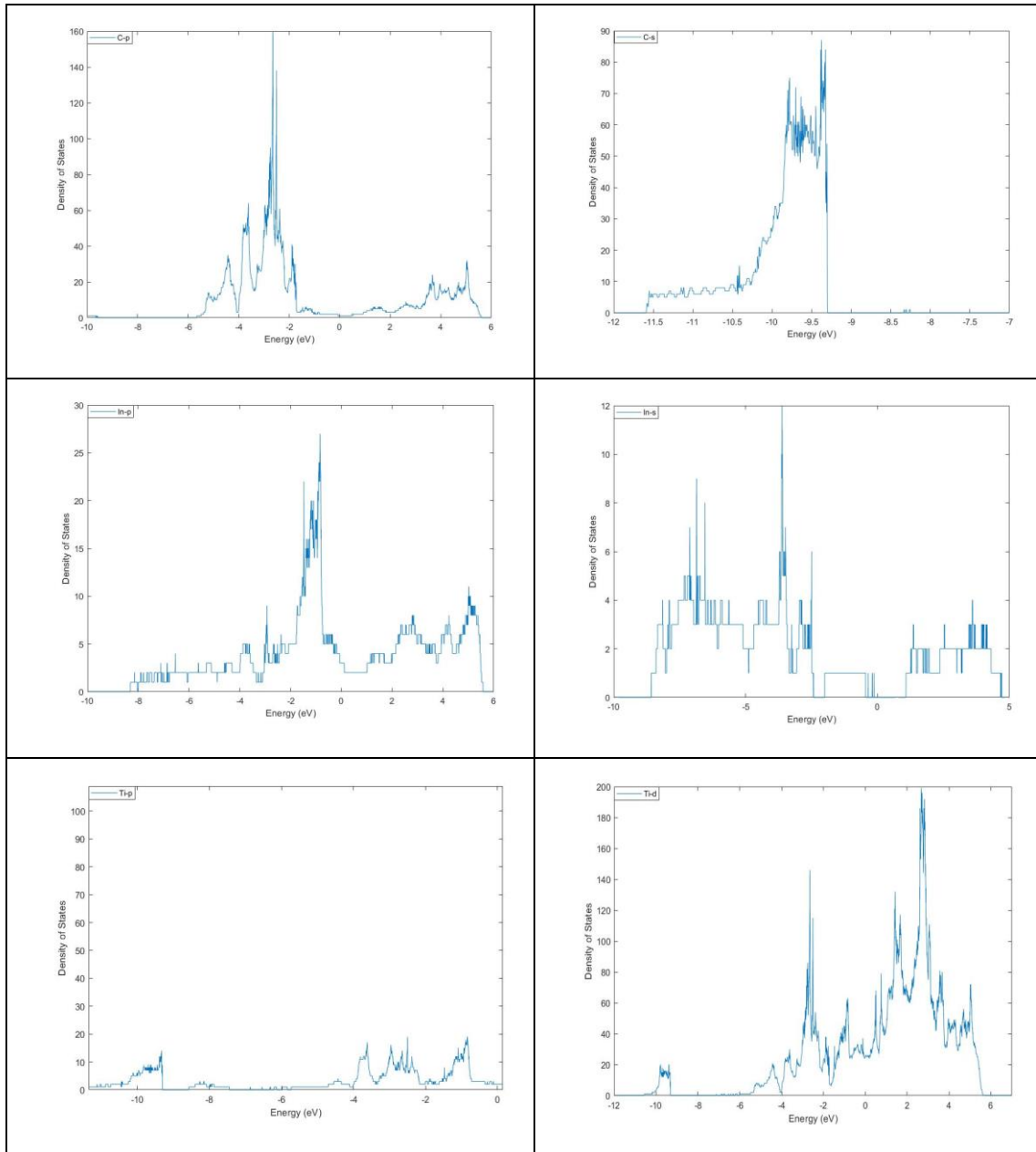
Εικόνα 31. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3AlC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.



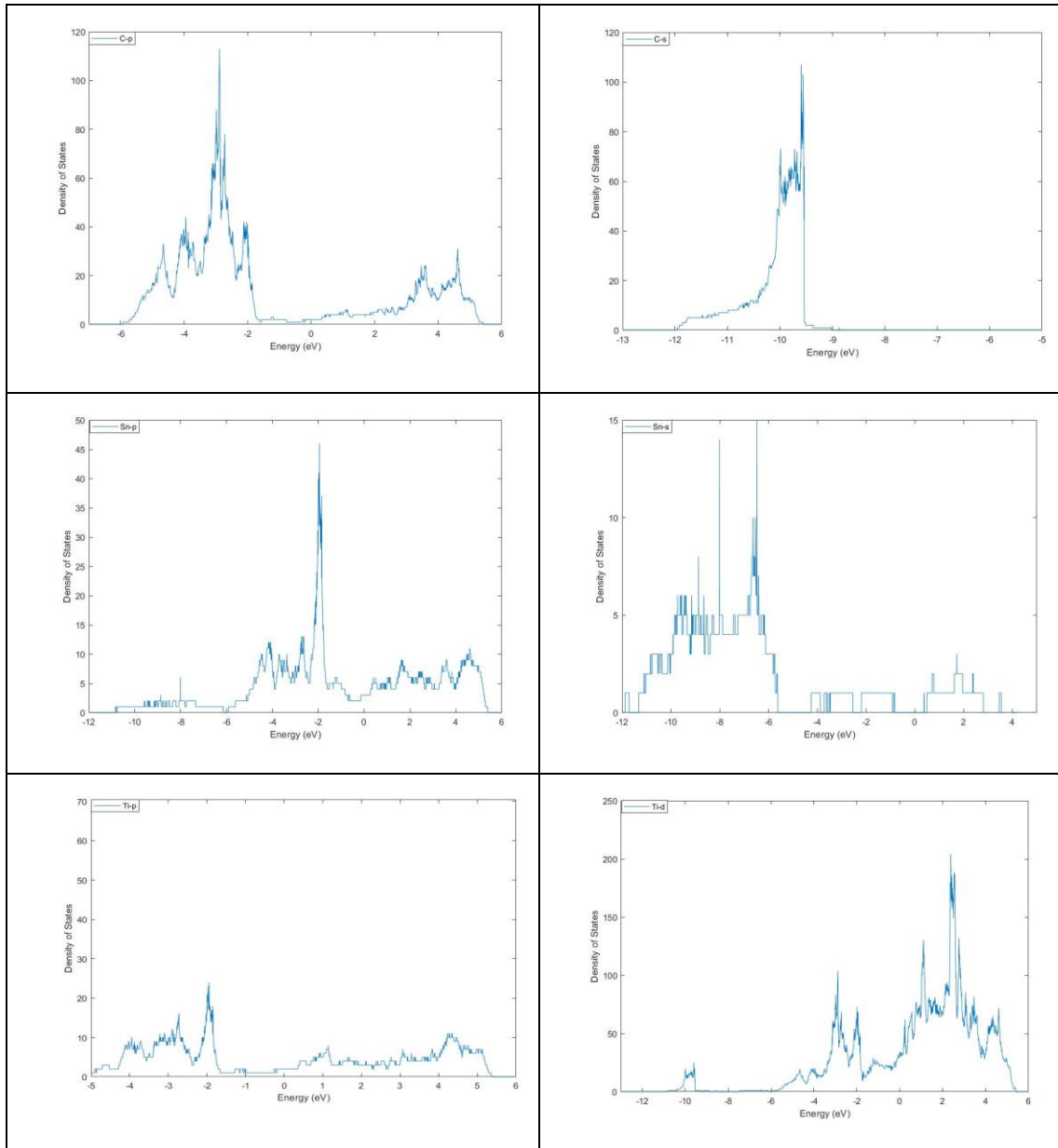
Εικόνα 32. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GaC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.



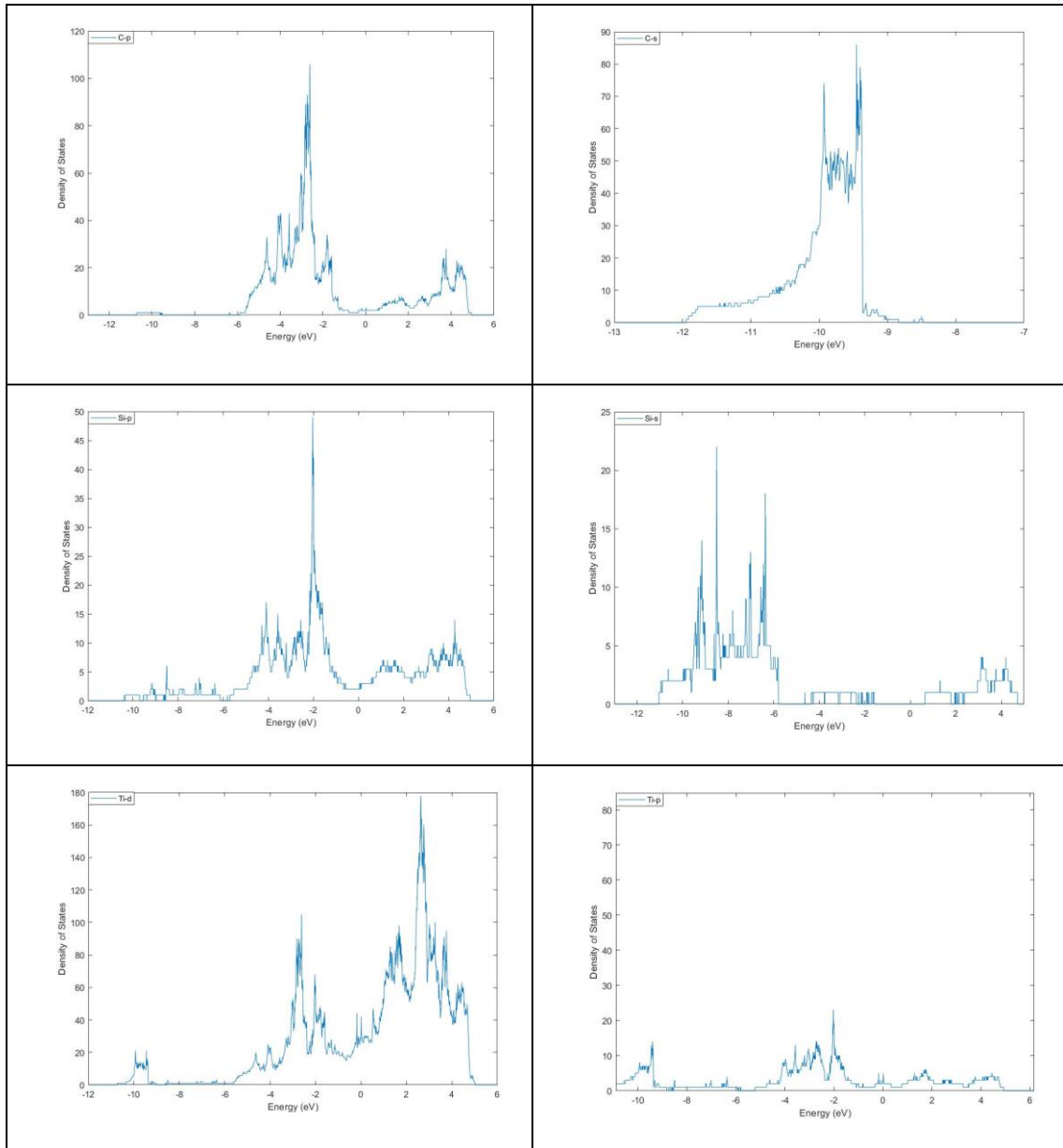
Εικόνα 33. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GeC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.



Εικόνα 34. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3InC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.



Εικόνα 35. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3SnC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.

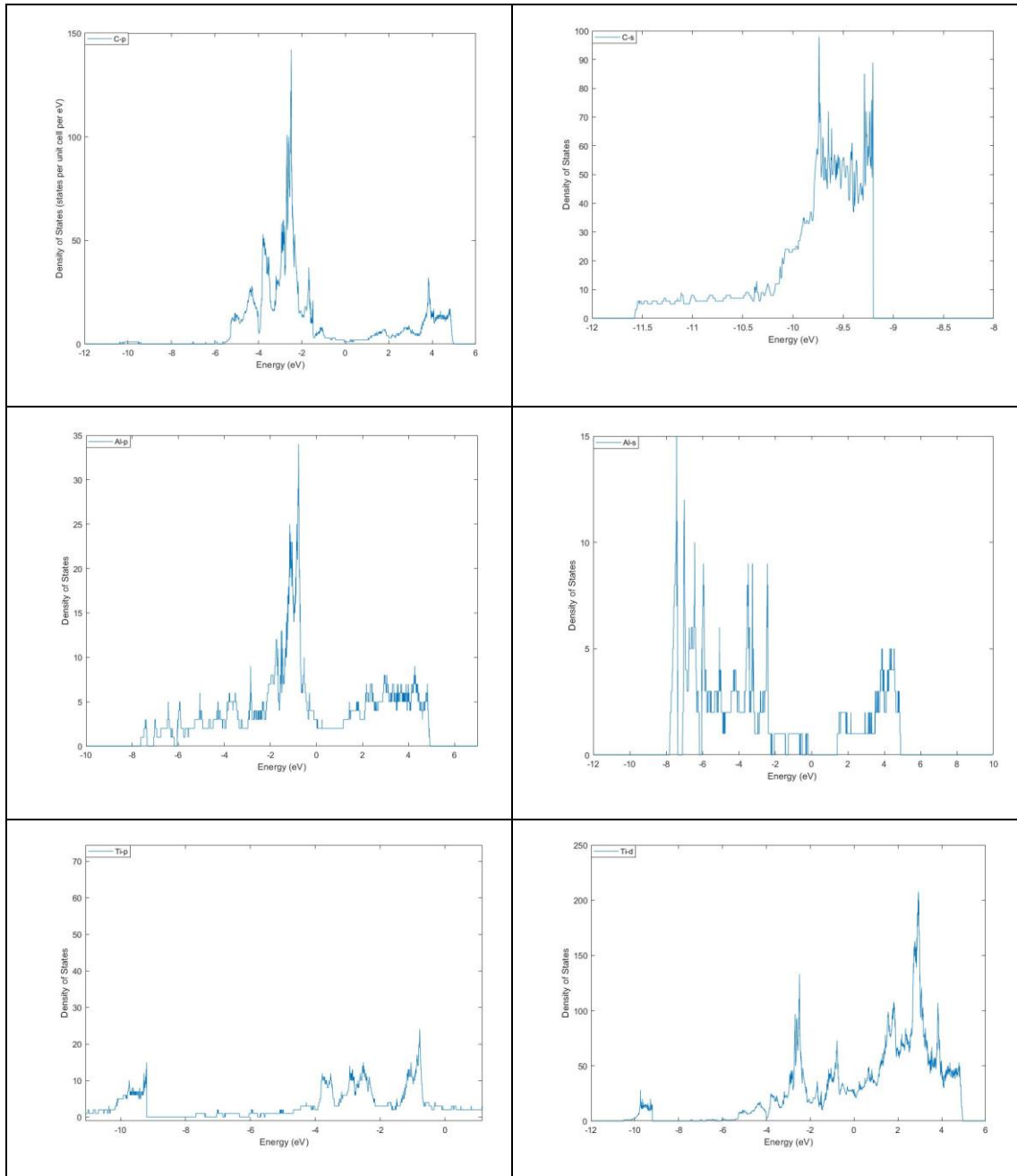


Εικόνα 36. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3SiC_2 κατά την προσθήκη ενός ατόμου Λιθίου.

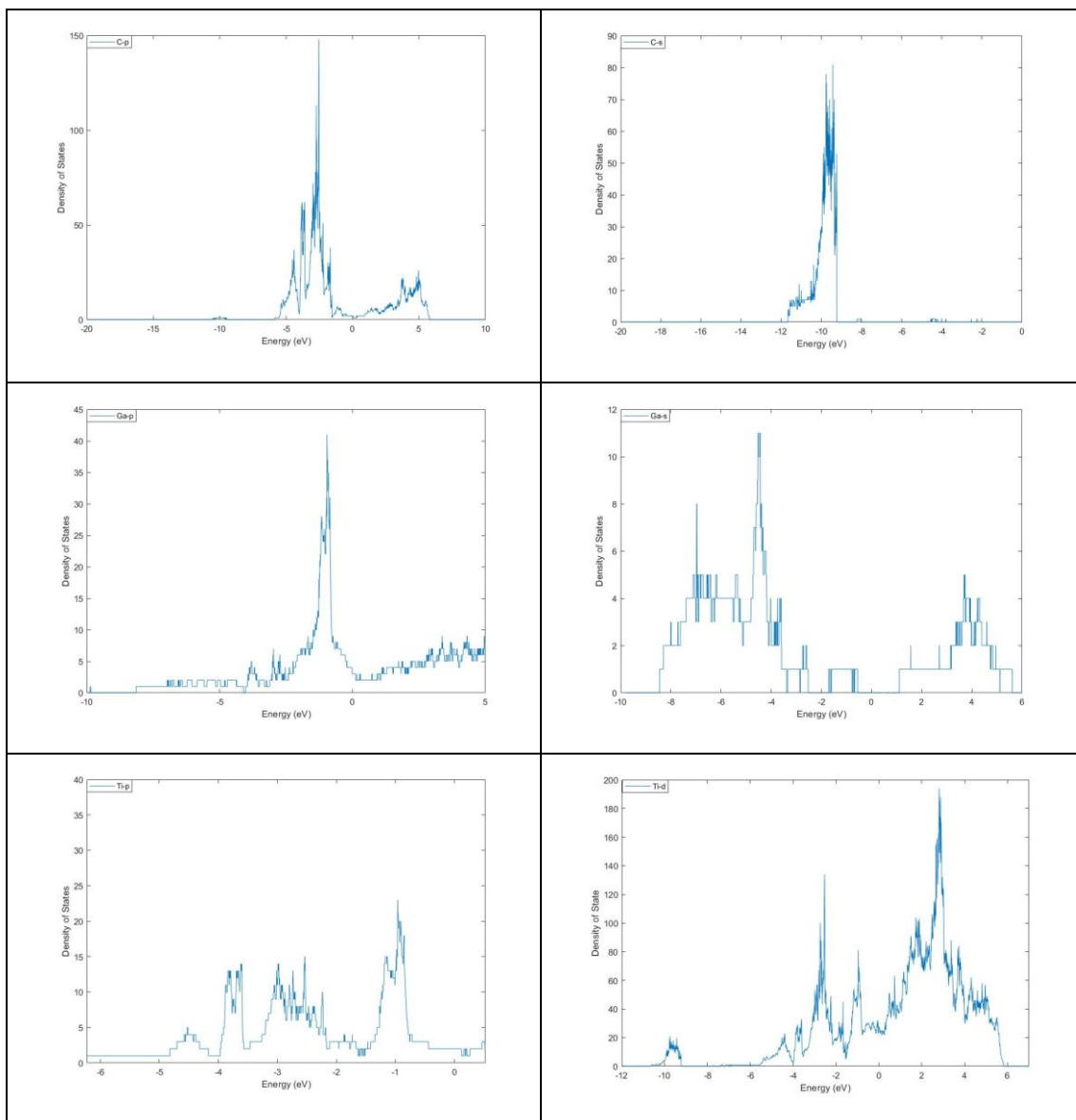
Πίνακας 8. Τιμές εύρους στον ενεργειακό άξονα για τα C-s, C-p των στοιχείων με ένα άτομο Λιθίου.

Compound	C-s	C-p
	Bottom (eV)	Bottom (eV)
Ti ₃ GeC ₂	-12.11	-6.00
Ti ₃ InC ₂	-11.58	-5.60
Ti ₃ SnC ₂	-11.97	-5.99
Ti ₃ AlC ₂	-11.58	-5.67
Ti ₃ GaC ₂	-11.63	-5.90
Ti ₃ SiC ₂	-11.97	-5.89

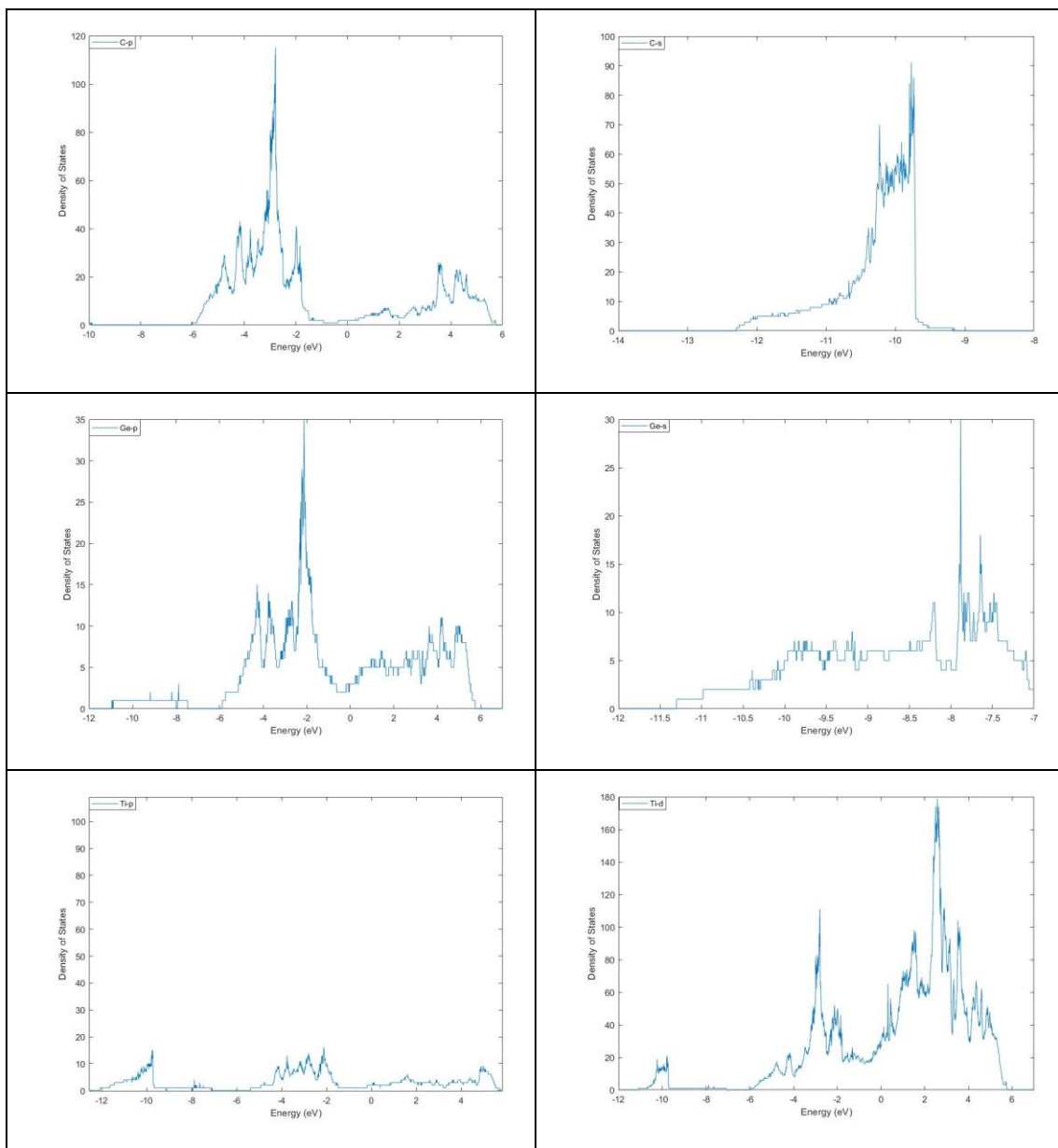
Επιπρόσθετα, εκτελέστηκαν υπολογισμοί για την συνεισφορά του κάθε τροχιακού των Ti₃AC₂ όταν προστεθούν σε αυτά, δύο άτομα Λιθίου. Στις εικόνες 37-43 φαίνονται τα αποτελέσματα.



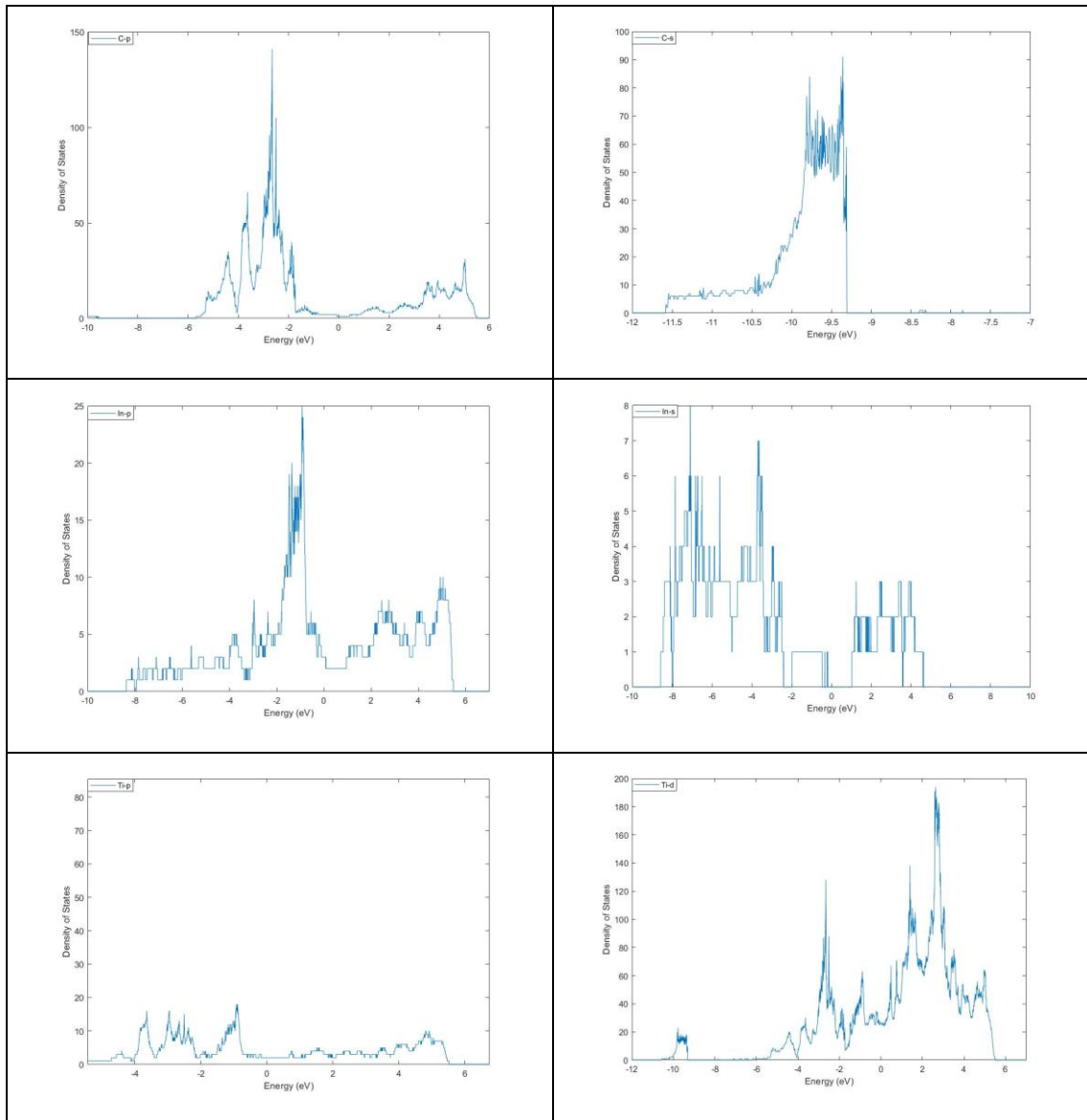
Εικόνα 37. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3AlC_2 κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.



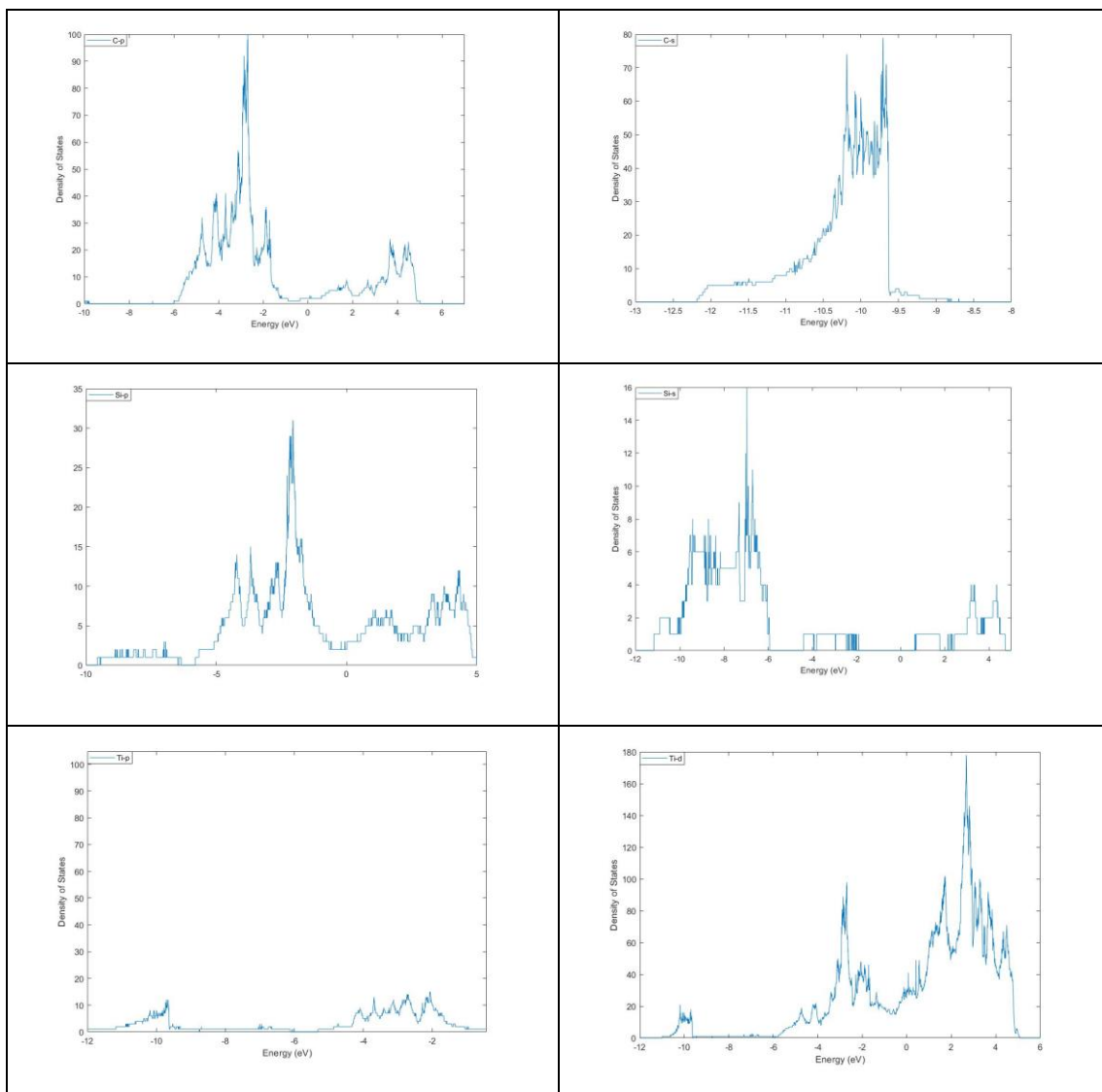
Εικόνα 38. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GaC_2 κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.



Εικόνα 39. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3GeC_2 κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.



Εικόνα 40. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti₃InC₂ κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.



Εικόνα 41. Πυκνότητα καταστάσεων με βάση την συνεισφορά κάθε τροχιακού s, p, d για το Ti_3SiC_2 κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.

Πίνακας 9. Τιμές εύρους στον ενεργειακό άξονα για τα C-s, C-p των στοιχείων με δύο άτομα Λιθίου.

Compound	C-s	C-p
	Bottom (eV)	Bottom (eV)
Ti ₃ GeC ₂	-12.30	-6.00
Ti ₃ InC ₂	-11.59	-5.76
Ti ₃ SnC ₂	-12.15	-6.03
Ti ₃ AlC ₂	-11.64	-5.50
Ti ₃ GaC ₂	-11.66	-5.78
Ti ₃ SiC ₂	-12.23	-6.00

3.5 Ενέργεια σχηματισμού των MAX Phases με Λίθιο και σύνδεση με τις ελαστικές ιδιότητες.

Προκειμένου να βγάλουμε ένα συμπέρασμα για την σταθερότητα των δομών με Λίθιο, καλούμαστε να βρούμε την ενέργεια σχηματισμού για το κάθε MAX Phase ξεχωριστά. Η ενέργεια σχηματισμού (Formation Energy) ορίζεται από την σχέση 42.

$$\Delta H = E[M_3AC_2Li] - E[M_3AC_2] - E[Li] \quad (42)$$

Στην σχέση αυτή, το E είναι η συνολική ενέργεια σχηματισμού της δομής μας. Όταν το ΔH είναι μεγαλύτερο από την τιμή 0.5 eV τότε η ένωση μας έχει ενδόθερμη συμπεριφορά και αυτό σημαίνει πως έχουμε αστάθεια στην δομή μας. Στον πίνακα 8 έχουμε τις τιμές του ΔH για τα 312 MAX Phases.

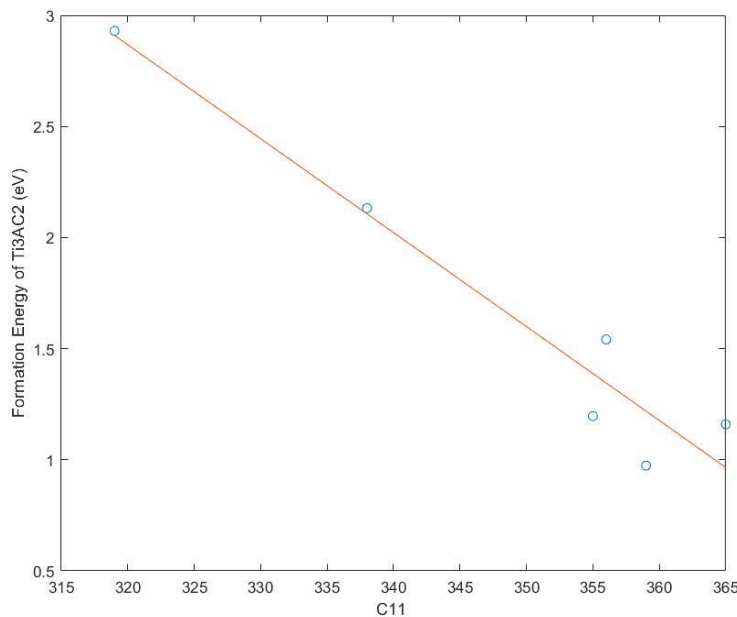
Για να κάνουμε τους υπολογισμούς της ενέργειας σχηματισμού, πρέπει να υπολογίσουμε την ενέργεια του Λιθίου. Συγκεκριμένα, η ενέργεια σχηματισμού του ενός ατόμου Λιθίου δίνεται αν διαιρέσουμε την ενέργεια σχηματισμού ενός κελιού με συγκεκριμένο αριθμό ατόμων λιθίου, προς τον αριθμό των ατόμων Λιθίου στο κελί αυτό. Έτσι η ενέργεια σχηματισμού ενός ατόμου Λιθίου, προκύπτει μετά από τους υπολογισμούς -192.0292 eV.

Πίνακας 8. Ενέργεια σχηματισμού για τα 312 MAX Phases.

312 MAX Phases	Formation Energy (eV)
Cr_3SiC_2	1.1369
Hf_3AlC_2	0.4172
Hf_3SiC_2	0.6902
Hf_3SnC_2	1.9508
Nb_3SiC_2	0.8847
Ta_3AlC_2	1.7890
Ta_3SiC_2	1.2943
Ti_3AlC_2	1.1966
Ti_3GaC_2	0.9735
Ti_3GeC_2	1.5416
Ti_3InC_2	2.1320
Ti_3SiC_2	1.1597
Ti_3SnC_2	2.9303
V_3AlC_2	2.6507
Zr_3AlC_2	0.1499
Zr_3SiC_2	0.1608
Zr_3SnC_2	1.6645

Από τις παραπάνω τιμές βλέπουμε πως σταθερή δομή έχουν τα Hf_3AlC_2 , Zr_3AlC_2 και Zr_3SiC_2 .

Για τις ενώσεις της μορφής Ti_3AC_2 οι οποίες έχουν έντονο βιομηχανικό ενδιαφέρον, μπορεί να συνδεθεί η ενέργεια σχηματισμού με το στοιχείο C_{11} του πίνακα ελαστικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στην [εικόνα 42](#), όσο πιο μεγάλο το C_{11} , το οποίο έχει σχέση με την σκληρότητα του υλικού, τόσο μικρότερο είναι το ΔH .



Εικόνα 42. Γραφική παράσταση του ΔH με το στοιχείο C11.

Ανάλυση με βάση την δυναμική σταθερά

Η δυναμική σταθερά, μαθηματικά, ορίζεται σαν την δεύτερη παράγωγο της συνολικής ενέργειας λαμβάνοντας και την δυνατότητα μετατόπισης του κάθε ατόμου, η οποία με την σειρά της είναι η πρώτη παράγωγος της δύναμης που δέχεται ένα άτομο. Φυσικά, ορίζεται σαν την δύναμη που πρέπει να ασκήσουμε σε ένα άτομο το οποίο συνδέεται με δεσμούς με γειτονικά άτομα, ώστε να το μετατοπίσουμε κατά μια συγκεκριμένη απόσταση Δr ενώ τα γειτονικά αυτά άτομα, είναι πακτωμένα. Λόγω του παραπάνω, η δυναμική σταθερά αποτελεί ένα μέτρο αξιολόγησης του πόσο δυνατός είναι ένας δεσμός μεταξύ δύο ατόμων. Ο τύπος που δίνει την δυναμική σταθερά είναι :

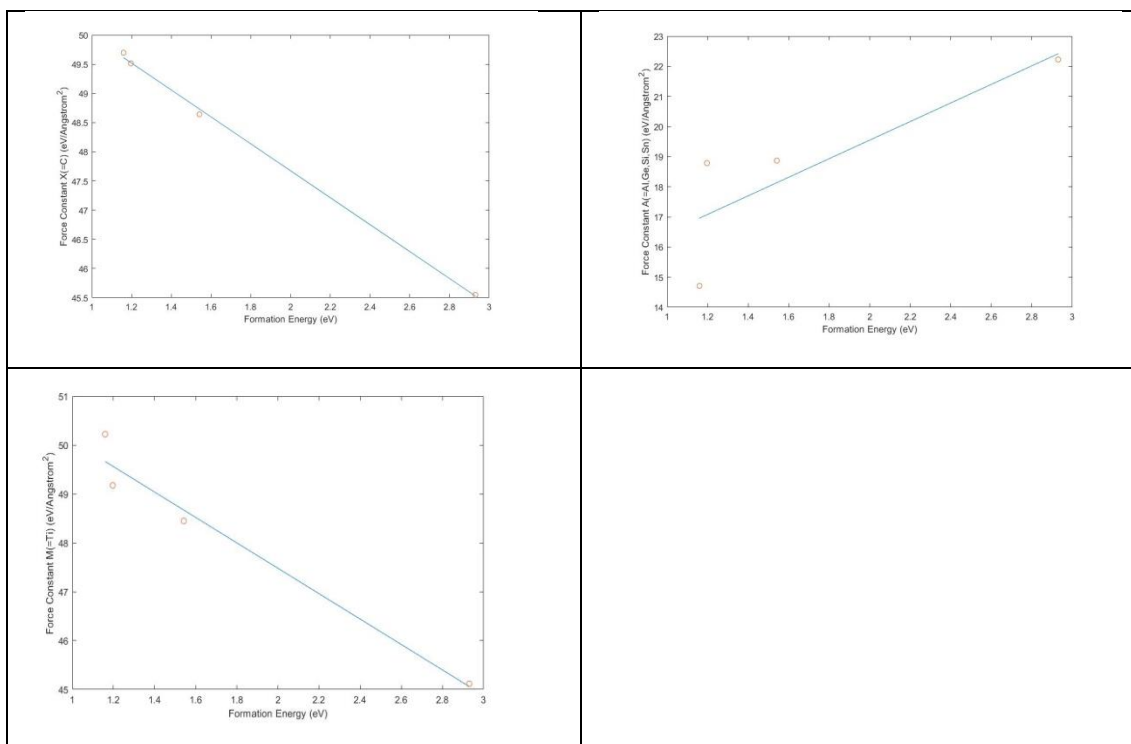
$$K = \frac{F}{\Delta r} \quad (42)$$

Όπου F είναι η δύναμη που ασκείται στα άτομα του στερεού και Δr η μετατόπιση των ατόμων. Στην ανάλυση αυτή, υποθέτουμε ότι τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ελατήρια και έτσι το πρόβλημα ανάγεται σε πρόβλημα κλασσικής μηχανικής. Οπότε η ισχυρότητα του δεσμού προσομοιώνεται με την ισχυρότητα του ελατηρίου μεταξύ των δύο ατόμων. Για τα άτομα του στερεού, η σκληρότητα του υποθετικού ελατηρίου που τα συνδέει, μπορεί να οριστεί και από την σχέση:

$$K = Y \times r_0 \quad (43)$$

Όπου Y είναι η σταθερά του Young και r_0 το μήκος του υποθετικού ελατηρίου, που ταυτίζεται με την απόσταση των δύο ατόμων [46-49].

Βλέποντας την σχετική βιβλιογραφία [50], οι σταθερές δύναμης για τα $M(= Ti)$, $A(= Al, Ge, Si, Sn)$, $X(=C)$ υπολογίστηκαν συναρτήσει της ενέργειας σχηματισμού των MAX Phases. Στην **εικόνα 43** δίδονται οι σχετικές γραφικές. Φαίνεται πως όσο μεγαλύτερος είναι ο δεσμός των M και των X τόσο λιγότερη ενέργεια χρειάζεται να δοθεί στο Λίθιο για να δημιουργηθεί η σχετική δομή. Αντίθετα, το παραπάνω δεν ισχύει για τα A στα οποία όσο μεγαλύτερος ο δεσμός, τόσο περισσότερη ενέργεια πρέπει να δοθεί στο Λίθιο.



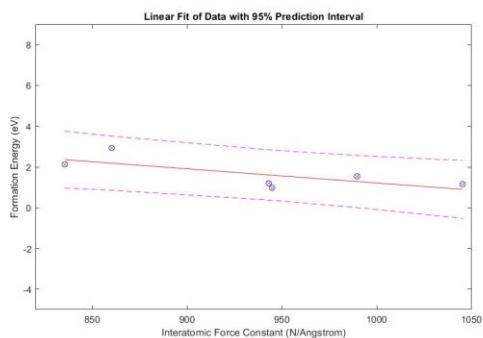
Εικόνα 43 . Γραφική παράσταση του ΔΗ με το στοιχείο Force Constant για τα M,A,X.

Ωστόσο, για πληρότητα της ανάλυσης, θεωρήθηκε ότι η τοποθέτηση Λιθίου εξαρτάται από την ελαστικότητα της τοπικής περιοχής που τοποθετείται. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιώντας τα CELL files του CASTEP και το πρόγραμμα VESTA είδαμε σε ποια περιοχή κάθεται το Λίθιο τελικά και σε αυτήν την περιοχή υπολογίσαμε την δυναμική σταθερά με την ανάλυση που περιγράφεται πιο πάνω. Για τα περισσότερα MAX Phases, βρέθηκε ότι το Λίθιο κάθεται στην περιοχή μεταξύ των A ατόμων ενώ σε κάποιες περιπτώσεις κάθεται μεταξύ του M και του A. Από τα ίδια αρχεία του CASTEP υπολογίστηκε η απόσταση μεταξύ των ατόμων που κάθεται το Λίθιο οπότε έχοντας υπολογίσει την σταθερά του Young από προηγούμενη ενότητα, υπολογίστηκε η δυναμική σταθερά της τοπικής περιοχής όπου κάθεται τελικά το Λίθιο. Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά.

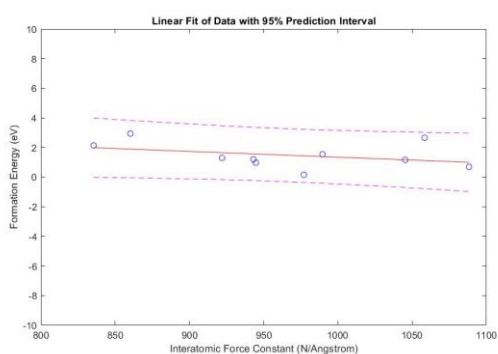
Πίνακας 9. Ατομική απόσταση και σταθερά του Young για κάποια 312 MAX Phases.

MAX Phases	r_0 (Å)	Youngs module
Ti ₃ GeC ₂	3.0926	320
Ti ₃ InC ₂	3.1293	267
Ti ₃ SnC ₂	3.1513	273
Ti ₃ AlC ₂	3.0720	307
Ti ₃ GaC ₂	3.0877	306
Ti ₃ SiC ₂	3.0654	341
Hf ₃ SiC ₂	3.3035	329
Zr ₃ AlC ₂	3.3331	293
Ta ₃ SiC ₂	3.1567	292
V ₃ AlC ₂	2.9122	363

Για τα Ti₃AC₂ παρουσιάζεται στην [εικόνα 44](#) η γραφική παράσταση της ενέργειας σχηματισμού με την δυναμική σταθερά, ενώ για τα υπόλοιπα 312 MAX Phases, που είχαν υπολογιστεί οι ελαστικές σταθερές σε προηγούμενη ενότητα, παρουσιάζεται η ίδια γραφική στην [εικόνα 45](#).



Εικόνα 44 . Γραφική παράσταση του ΔΗ με το στοιχείο Force Constant για τα Ti_3AC_2 . Με κόκκινο φαίνεται η βέλτιστη ευθεία μεταξύ των σημείων ενώ με μωβ διακεκομμένα, το σφάλμα της συγκεκριμένης γραμμικής προσαρμογής.

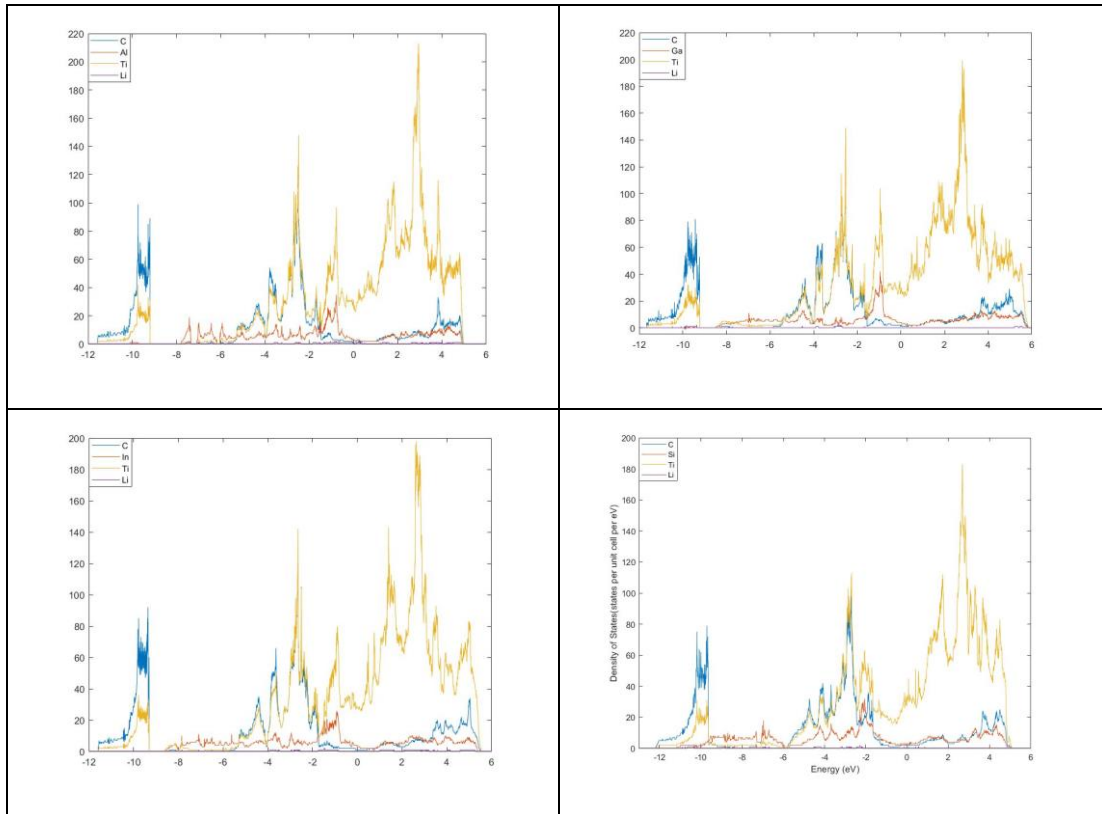


Εικόνα 45 . Γραφική παράσταση του ΔΗ με το στοιχείο Force Constant για όλα τα 312 MAX που υπολογίστηκαν στην διπλωματική αυτή. Με κόκκινο φαίνεται η βέλτιστη ευθεία μεταξύ των σημείων ενώ με μωβ διακεκομμένα, το σφάλμα της συγκεκριμένης γραμμικής προσαρμογής.

Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, όσο πιο σκληροί είναι οι δεσμοί στην περιοχή όπου τελικά κάθεται το άτομο του Λιθίου τόσο λιγότερη ενέργεια χρειάζεται να δοθεί σε αυτό.

3.6 Ηλεκτρονικές ιδιότητες και ενέργεια σχηματισμού των MAX Phases κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.

Για πληρότητα της ανάλυσης προστέθηκαν 2 άτομα Λιθίου στα MAX Phases. Στην εικόνα 35 φαίνεται η πυκνότητα καταστάσεως όταν προστεθούν τα δύο άτομα Λιθίου για διάφορες τιμές ενέργειας.



Εικόνα 46. Πυκνότητα κατάστασης σαν συνάρτηση της ενέργειας για τα MAX Phases που έχουν δύο άτομα Λιθίου.

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η πυκνότητα καταστάσεως δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα, κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου σε σχέση με την προσθήκη ενός ατόμου.

Η ενέργεια σχηματισμού του κάθε MAX Phase κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου, δίνεται από την σχέση 44.

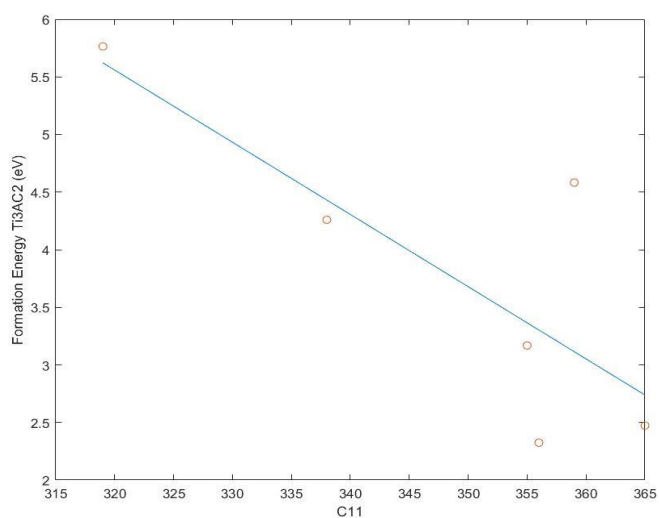
$$\Delta H = E[M_3AC_2Li] - E[M_3AC_2] - 2 \cdot E[Li] \quad (44)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Ενέργεια σχηματισμού για τα 312 MAX Phases κατά την προσθήκη δύο ατόμων Λιθίου.

MAX Phases	ΔH (eV)
Ti_3GeC_2	3.1682
Ti_3InC_2	4.2599
Ti_3SnC_2	5.7648
Ti_3AlC_2	2.3243
Ti_3GaC_2	4.5825
Ti_3SiC_2	2.4732

Αντίστοιχα και με πριν, όσο πιο μεγάλο είναι το C_{11} , τόσο λιγότερη ενέργεια χρειάζεται να δοθεί στα δύο άτομα του Λιθίου προκειμένου να σχηματιστεί η δομή. Η γραφική παράσταση του C_{11} με το ΔH φαίνεται στην [εικόνα 47](#).



Εικόνα 47. Γραφική παράσταση του ΔH με το στοιχείο C_{11} .

4

Συμπεράσματα-Επίλογος

Από την παραπάνω ανάλυση, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα MAX Phases έχουν κάποιες από τις βασικές ιδιότητες που χρειάζεται ένα υλικό για να λειτουργήσει σαν άνοδος σε μια μπαταρία. Συγκεκριμένα, είναι αγωγίμα, εύκολα κατεργάσιμα και δεν χρειάζονται ιδιαίτερα μεγάλες ενέργειες ώστε να εισχωρήσει το Λίθιο μέσα σε αυτά. Τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής, μπορούν να χρησιμεύσουν και για την εφαρμογή των MAX Phases, πέρα από μπαταρίες Λιθίου, όπως για παράδειγμα εφαρμογή τους σε μηχανολογικές εφαρμογές, χρήση σε υπερπυκνωτές και άλλα. Η μελλοντική κατεύθυνση της έρευνας, πάνω σε αυτά τα υλικά αλλά και γενικά, χωρίζεται σε δύο κομμάτια : Την θεωρία και το πείραμα. Προκειμένου λοιπόν να αποφανθούμε αν όντως τα υλικά αυτά είναι καλά για χρήση σε μπαταρίες, θα πρέπει να μελετηθούν θεωρητικά η διάχυση μέσα σε αυτά αλλά και το πώς συμπεριφέρονται σαν δομές, όταν εισχωρούν μέσα σε αυτά περισσότερα άτομα Λιθίου. Τέλος, με τις κατάλληλες χημικές πειραματικές διαδικασίες, θα πρέπει να ντοπαρισθούν MAX Phases με Λίθιο, προκειμένου να βρεθεί η ηλεκτρονική συμπεριφορά τους πειραματικά και σε επόμενο στάδιο να κατασκευαστεί μια μπαταρία στηριζόμενη σε αυτά.

5

Βιβλιογραφία

- [1] H. Nowotny, Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn, Prog. Solid State Chem. 2 27-62 (1970).
- [2] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 , J. Am. Ceram. Soc. 79(7) 1953-1956 (1996).
- [3] Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Hogberg, H., & Hultman, L. (2010). "The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing". Thin Solid Films. 518 (8): 1851–1878
- [4] Goto, T.; Hirai, T. (1987-09-01). "Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 ". Materials Research Bulletin. 22 (9): 1195–1201.
- [5] Barsoum, Michel W. "The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates." Progress in Solid State Chemistry 28.1-4 (2000): 201-281.
- [6] Bansal, N. P., Castro, R. H., Jenkins, M., Bandyopadhyay, A., Bose, S., Bhalla, A. S., Göçmez, H. (Eds.). (2017). Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites II (Vol. 261). John Wiley & Sons.
- [7] Finkel, P., M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. "Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 , $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$, and Ti_3SiC_2 ." Journal of Applied physics 87.4 (2000): 1701-1703.

- [8] Barsoum, M. W., and M. Radovic. "Encyclopedia of Materials: Science and Technology, edited by KHJ Buschow." (2004).
- [9] Radovic, M., Barsoum, M. W., El-Raghy, T., & Wiederhorn, S. M. (2003). Tensile creep of coarse-grained Ti_3SiC_2 in the 1000–1200° C temperature range. *Journal of Alloys and compounds*, 361(1-2), 299-312.
- [10] Gilbert, C.J., Bloyer, D.R., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Tomsia, A. P., Richie, R. O. (2000). "Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 ." *Scripta Materialia*, 42.8, 761-767.
- [11] Sundberg, M., Malmqvist, G., Magnusson, A., & El-Raghy, T. (2004). Alumina forming high temperature silicides and carbides. *Ceramics International*, 30(7), 1899-1904.
- [12] Lofland, S. E., Hettinger, J. D., Harrell, K., Finkel, P., Gupta, S., Barsoum, M. W., & Hug, G. (2004). Elastic and electronic properties of select M_2AX phases. *Applied physics letters*, 84(4), 508-510.
- [13] Horlait, D., Middleburgh, S. C., Chroneos, A., & Lee, W. E. (2016). Synthesis and DFT investigation of new bismuth-containing MAX phases. *Scientific reports*, 6, 18829.
- [14] Tang, Qing, Zhen Zhou, and Panwen Shen. "Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ (X= F, OH) monolayer." *Journal of the American Chemical Society* 134.40 (2012): 16909-16916.
- [15] Chaput, L., Hug, G., Pécheur, P., & Scherrer, H. (2007). Thermopower of the 312 MAX phases Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and Ti_3AlC_2 . *Physical Review B*, 75(3), 035107.
- [16] Barsoum, Michel W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, 2013.

- [17] He, X., Bai, Y., Zhu, C., Sun, Y., Li, M., & Barsoum, M. W. (2010). General trends in the structural, electronic and elastic properties of the M_3AlC_2 phases (M= transition metal): A first-principle study. *Computational Materials Science*, 49(3), 691-698.
- [18] Finkel, P., Hettinger, J. D., Lofland, S. E., Harrell, K., Ganguly, A., Barsoum, M. W., Ahuja, R. (2004). Low Temperature Elastic, Electronic and Transport Properties of $Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$ Solid Solutions. *Phys. Rev. B*.
- [19] He, X., Bai, Y., Chen, Y., Zhu, C., Li, M., & Barsoum, M. W. (2011). Phase Stability, Electronic Structure, Compressibility, Elastic and Optical Properties of a Newly Discovered Ti_3SnC_2 : A First-Principle Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3907-3914.
- [20] Finkel, P., Seaman, B., Harrell, K., Palma, J., Hettinger, J. D., Lofland, S. E., Ahuja, R. (2004). Electronic, thermal, and elastic properties of $Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$ solid solutions. *Physical Review B*, 70(8), 085104.
- [21] Haddad, N., Garcia-Caurel, E., Hultman, L., Barsoum, M. W., & Hug, G. (2008). Dielectric properties of Ti_2AlC and Ti_2AlN MAX phases: The conductivity anisotropy. *Journal of Applied Physics*, 104(2), 023531.
- [22] Chaput, L., Hug, G., Pecher, P., and Scherrer, H. (2007) Thermopower of the 312 MAX phases Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and Ti_3AlC_2 . *Phys. Rev. B*, 75, 035107. Collings, E.W. (1974) Anomalous electrical
- [23] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, *Physical Review B*, 51 (1995) 17431-17438. 438.
- [24] Reuss, A. (1929). "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle". *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*. 9: 49–58

- [25] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [26] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965)
- [27] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- [28] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2717.
- [29] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [30] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892.
- [31] Aryal, S., Sakidja, R., Barsoum, M. W., & Ching, W. Y. (2014). A genomic approach to the stability, elastic, and electronic properties of the MAX phases. *physica status solidi (b)*, 251(8), 1480-1497.
- [32] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- [33] Anderson, O. L., & Demarest Jr, H. H. (1971). Elastic constants of the central force model for cubic structures: Polycrystalline aggregates and instabilities. *Journal of Geophysical Research*, 76(5), 1349-1369.

- [34] Frantsevich, I. N., Voronov, F. F. & Bokuta, S. A. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook, (Naukova Dumka, Kiev, 1983, pp. 60–180).
- [35] Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Svane, A., & Delin, A. (2007). Elastic properties of MgCNi_3 —a superconducting perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32), 326214.
- [36] Tarascon, J. M., & Armand, M. (2011). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 171-179).
- [37] Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2009). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of materials*, 22(3), 587-603.
- [38] Abel, P. R., Lin, Y. M., de Souza, T., Chou, C. Y., Gupta, A., Goodenough, J. B., ... & Mullins, C. B. (2013). Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(37), 18885-18890.
- [39] Zhang, J., Zhang, L., Xue, P., Zhang, L., Zhang, X., Hao, W., ... & Zheng, H. (2015). Silicon-nanoparticles isolated by in situ grown polycrystalline graphene hollow spheres for enhanced lithium-ion storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(15), 7810-7821.
- [40] Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C. Y., Venkataramanan, N. S., Estili, M., ... & Kawazoe, Y. (2013). Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Advanced Functional Materials*, 23(17), 2185-2192.
- [41] Mashtalir, O., Naguib, M., Mochalin, V. N., Dall'Agnese, Y., Heon, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2013). Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature communications*, 4, 1716.

- [42] Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., Yang, S. A., & Yao, Y. (2014). Investigations on V₂C and V₂CX₂ (X= F, OH) monolayer as a promising anode material for Li ion batteries from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), 24274-24281.
- [43] Xu, J., Zhao, M. Q., Wang, Y., Yao, W., Chen, C., Anasori, B., & Zhenghua, L. (2016). Demonstration of Li-ion capacity of MAX phases. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1094-1099.
- [44] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.
- [45] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
- [46] Pearson, R. G. (1993). Bond energies, force constants and electronegativities. *Journal of molecular structure*, 300, 519-525..
- [47] Brandhorst, K., & Grunenberg, J. (2008). How strong is it? The interpretation of force and compliance constants as bond strength descriptors. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1558-1567..
- [48] Cremer, D., & Kraka, E. (2010). From molecular vibrations to bonding, chemical reactions, and reaction mechanism. *Current Organic Chemistry*, 14(15), 1524-1560.
- [49] Lombardi, J. R., & Davis, B. (2002). Periodic properties of force constants of small transition-metal and lanthanide clusters. *Chemical reviews*, 102(6), 2431-2460.
- [50] Khazaei, M., Ranjbar, A., Esfarjani, K., Bogdanovski, D., Dronskowski, R., & Yunoki, S. (2018). Insights into exfoliation possibility of MAX phases to MXenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(13), 8579-8592.