

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών



Διπλωματική Εργασία

**Υπολογιστικές Μελέτες Υλικών για
Εφαρμογές σε Φωτοβολταϊκά Στοιχεία**

Απέργη Σοφία

Επιβλέπων:
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ
Λεωνίδας Τσέτσερης

Ιούνιος 2019

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π., κύριο Λεωνίδα Τσέτσερη, για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη καθοδήγησή του στα πρώτα μου βήματα στην επιστημονική έρευνα.

Περίληψη

Η διπλωματική αυτή εργασία εστιάζει στην υπολογιστική μελέτη υλικών που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά και, ιδιαίτερα, στη μελέτη περοβσκιτών. Όπως αναφέρεται στο πρώτο κεφάλαιο, η ανθρωπότητα πρέπει να στραφεί σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, χωρίς άνθρακα, ώστε να περιοριστούν οι, επικίνδυνες για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Μία εναλλακτική πηγή είναι ο ήλιος, αφού τεράστια ποσά ηλιακής ενέργειας φτάνουν καθημερινά στη Γη, ωστόσο η εκμετάλλευσή τους πρέπει να καταστεί οικονομικότερη, ώστε να εξαπλωθεί. Για το λόγο αυτό, χρειάζονται υλικά, όπως οι περοβσκίτες, των οποίων η χρήση σε φωτοβολταϊκά θα οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χαμηλά κόστη κατασκευής.

Η υπολογιστική μελέτη υλικών καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό χρήσιμων ιδιοτήτων των υλικών, μέσω προσεγγίσεων. Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η θεωρία της μεθόδου συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory ή DFT), η οποία χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία, για τον προσδιορισμό των δομικών και ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη υλικών. Επιπλέον, περιγράφεται συνοπτικά το λογισμικό QUANTUM ESPRESSO και το υπολογιστικό σύστημα ARIS που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται, αρχικά, ο γνωστός κυβικός περοβσκίτης α - CsPbI_3 , ο οποίος μελετήθηκε με σκοπό τη γνωριμία και την εξοικείωση με τους υπολογισμούς, αλλά και την εξακρίβωση της εγκυρότητάς τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η περαιτέρω διερεύνηση του περοβσκίτη CsPbI_3 , καθώς και η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τους περοβσκίτες MAPbI_3 και FAPbI_3 . Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω του ότι με τη χρήση τους ως απορροφητές σε φωτοβολταϊκά έχουν επιτευχθεί πολύ υψηλές αποδόσεις, συγκρίσιμες με τις αποδόσεις των εμπορικών φωτοβολταϊκών κελιών. Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, ενώ μελετήθηκαν, επιπλέον, ορισμένες ενδογενείς ατέλειες και η διάχυση του ιωδίου στο CsPbI_3 .

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διπλοί περοβσκίτες $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$. Τα υλικά αυτά βρέθηκαν στο προσκήνιο, λόγω της προσπάθειας αντικατάστασης του τοξικού μολύβδου των περοβσκιτών, με άλλα στοιχεία. Οι ιδιότητές τους δε θεωρούνται ιδανικές για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά, ωστόσο πιθανόν να υπάρχει περιθώριο βελτίωσής τους. Εκτός από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των δομών ισορροπίας, παρουσιάζεται η μελέτη των διαφορετικών, ελαφρώς λιγότερο σταθερών, διαμορφώσεων που έχουν, όμως, καλύτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες, αλλά και η επίδραση της πίεσης σε ορισμένες από αυτές τις διαμορφώσεις.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται, τέλος, η μελέτη ενός υλικού που, ενώ δεν είναι περοβσκίτης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοβολταϊκά, ως στρώμα μεταφοράς οπών. Το υλικό αυτό είναι το MoO_3 και μελετήθηκε, εκτός από την τριδιάστατη, και η διδιάστατη δομή του. Έμφαση έχει δοθεί στην επίδραση των κενών θέσεων οξυγόνου, στις ηλεκτρονικές ιδιότητες της δομής, ενώ, επιπλέον, μελετήθηκε η διάχυση του οξυγόνου στο διδιάστατο MoO_3 .

Abstract

This thesis focuses on the computational study of materials used in photovoltaic applications and, particularly, on the study of perovskites. As stated in the first chapter, there is an immense need to replace carbon-based fuels, with fuels produced from renewable resources, in order to reduce carbon dioxide emissions, which are harmful to the environment and life in general. An alternative energy source is the sun, since a huge amount of solar energy reaches the Earth every day, but the costs of its exploitation are still high. For this reason, materials like perovskites are needed, whose use in photovoltaics will lead to high solar energy conversion efficiencies and low manufacturing costs.

Through the computational study of materials, a number of approaches is used, with the purpose of determining useful properties of the materials. In the second chapter, the Density Functional Theory (DFT) is presented, which was used in this thesis to determine the structural and electronic properties of the studied materials. In addition, the QUANTUM ESPRESSO software and the ARIS computing system, that were used for the calculations, are briefly described.

In the third chapter, the known cubic perovskite α -CsPbI₃ is introduced, which was studied in order to verify the validity of the calculations. Following that, further investigation of the CsPbI₃ perovskite, as well as the study of the MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites, are presented. These materials have attracted the interest of researchers over the last few years, mainly due to the fact that, by using them as absorbers in solar cells, very high efficiencies have been achieved, comparable to those of commercial solar cells. Greater emphasis is placed on their electronic properties, while some intrinsic defects and the diffusion of iodine in CsPbI₃ have been studied.

In the fourth chapter, double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ are presented. These materials are under the spotlight, due to the effort to replace the toxic lead in perovskites, with other elements. Their properties are not ideal for photovoltaic applications, nevertheless it might be possible to improve them. In addition to the electronic properties of the most stable configurations, the study of other, less stable configurations with superior electronic properties are presented, as well as the effect of pressure on some of these configurations.

Lastly, in the fifth chapter, a material is presented, which, while not being a perovskite, can be used in photovoltaics as a hole transport layer. This material is MoO₃ and the study of both three-dimensional and two-dimensional structures is presented. Emphasis has been placed on the effect of single oxygen vacancies on the material's electronic properties, while oxygen diffusion in the two-dimensional MoO₂ has, also, been studied.

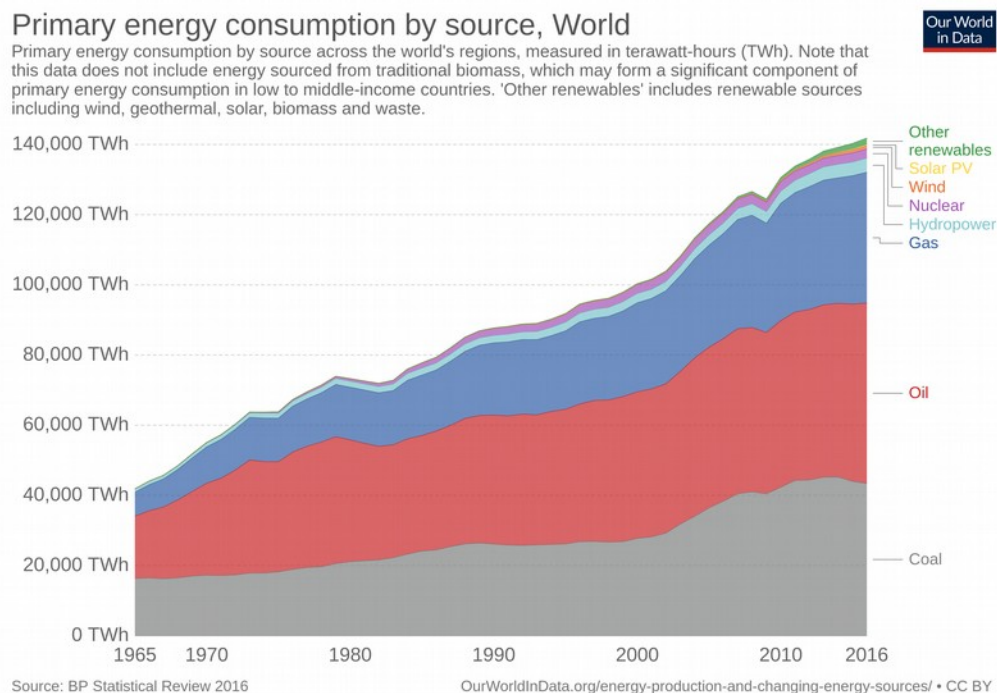
Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Φωτοβολταϊκά Στοιχεία.....	2
1.1.1	Λειτουργία των Φωτοβολταϊκών Κελιών.....	3
1.1.1.1	Απορρόφηση Φωτός.....	4
1.1.1.2	Διαχωρισμός Φορέων Φορτίου.....	5
1.2	Περοβσκίτες.....	7
1.2.1	Η Δομή των Περοβσκιτών.....	7
1.2.2	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	9
2	Υπολογισμοί από Πρώτες Αρχές.....	10
2.1	Το Πρόβλημα Πολλών Σωμάτων.....	10
2.2	Οι Προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock.....	11
2.3	Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT).....	13
2.3.1	Θεωρήματα Hohenberg-Kohn.....	13
2.3.2	Εξισώσεις Kohn-Sham.....	15
2.3.3	Συναρτησιοειδές “Ανταλλαγής-Συσχέτισης”.....	16
2.3.3.1	LDA.....	17
2.3.3.2	GGA.....	17
2.3.3.3	Υβριδικά Συναρτησιοειδή.....	18
2.4	Ψευδοδυναμικά.....	18
2.4.1	Προσέγγιση Παγωμένου Πυρήνα.....	19
2.4.2	Βασικές Κατηγορίες Ψευδοδυναμικών.....	20
2.4.3	Μέθοδος Projector Augmented Wave (PAW).....	22
2.5	Quantum Espresso.....	22
2.5.1	Αρχείο Εισόδου.....	24
2.6	Το Υπολογιστικό Σύστημα ARIS.....	25
3	Ο Περοβσκίτης $APbI_3$ ($A = Cs, MA, FA$).....	27
3.1	$CsPbI_3$	27
3.1.1	Προσδιορισμός Φυσικών Ιδιοτήτων με Υπολογισμούς DFT.....	27
3.1.1.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	29
3.1.2	Οι Διάφορες Μορφές του $CsPbI_3$	34
3.1.2.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	36
3.1.2.2	Ενδογενείς Ατέλειες.....	39
3.2	$MAPbI_3$	47
3.2.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	48
3.3	$FAPbI_3$	51
3.3.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	52
4	Διπλοί Περοβσκίτες.....	56
4.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	57
4.2	Διαφορετικές Διαμορφώσεις του Cs_2BiAgX_6	62
4.2.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	64
4.2.2	Επίδραση της Πίεσης στο $Cs_2BiAgCl_6$	70
4.3	Μη Κυβικό $Cs_2BiAgCl_6$	72
5	Στρώμα Μεταφοράς Οπών: Η Περίπτωση του MoO_3	73
5.1	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	74
5.2	Κενές Θέσεις O.....	75
5.3	Διδιάστατο MoO_3	78
6	Ανακεφαλαίωση και Προοπτικές για το Μέλλον.....	86

1 Εισαγωγή

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα τον 21^ο αιώνα είναι αναμφισβήτητα το ενεργειακό πρόβλημα. Τα ενεργειακά αποθέματα συνεχώς μειώνονται, ενώ ταυτόχρονα, οι καταναλωτικές απαιτήσεις αυξάνονται. Επιπλέον, η καύση ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει στην υπερθέρμανση του πλανήτη και τη γενικότερη κλιματική αλλαγή, κυρίως μέσω της απελευθέρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Οι βασικές πηγές ενέργειας, ο γαιάνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, πρέπει να αντικατασταθούν από άλλες, ανανεώσιμες και φιλικότερες προς το περιβάλλον πηγές.

Οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις ανά έτος είναι της τάξης των δεκάδων Terawatt (Εικόνα 1) και οι περισσότερες πηγές χωρίς άνθρακα δεν μπορούν να παράξουν τόσο μεγάλα ποσά ενέργειας. Εξάιρεση αποτελούν η πυρηνική σχάση και η ηλιακή ενέργεια. Η ενέργεια που λαμβάνει η Γη από τον Ήλιο σε μία ώρα είναι περισσότερη από τη συνολική ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον πλανήτη σε ένα χρόνο. Η κάλυψη του 1% της Γης με συσκευές μετατροπής της ηλιακής ενέργειας απόδοσης 10% μπορεί να παράξει πολύ περισσότερη ενέργεια από ότι καταναλώνεται παγκοσμίως. Επομένως, η ηλιακή ενέργεια είναι η μοναδική ανανεώσιμη και χωρίς άνθρακα πηγή που μπορεί να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη και, άρα, να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή τη στιγμή, πολύ μικρό της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως είναι ηλιακή¹, αυτό όμως πρέπει να αλλάξει.

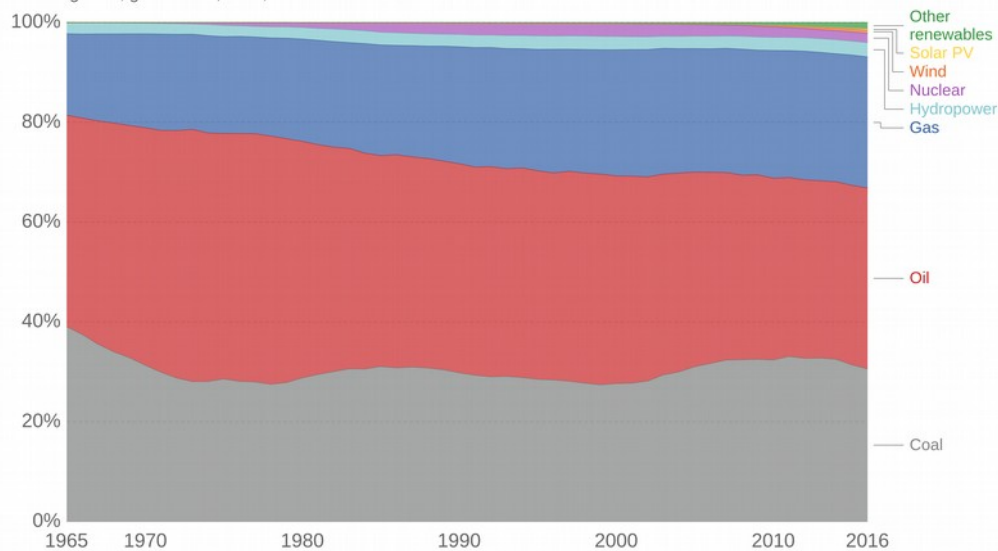


Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά πηγή¹.

Primary energy consumption by source, World

Primary energy consumption by source across the world's regions, measured in terawatt-hours (TWh). Note that this data does not include energy sourced from traditional biomass, which may form a significant component of primary energy consumption in low to middle-income countries. 'Other renewables' includes renewable sources including wind, geothermal, solar, biomass and waste.

Our World
in Data



Source: BP Statistical Review 2016

OurWorldinData.org/energy-production-and-changing-energy-sources/ • CC BY

Εικόνα 2: Σχετική παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά πηγή¹.

1.1 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται μέσω φωτοβολταϊκών συσκευών. Ο όρος “φωτοβολταϊκό” υποδηλώνει τάση προκαλούμενη από φως. Τέτοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1839 από τον Becquerel, ωστόσο τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά στοιχεία στηρίζονται σε τεχνολογία που αναπτύχθηκε περισσότερο από εκατό χρόνια αργότερα, στα εργαστήρια Bell².

Το 1954 έκανε την εμφάνισή του το πρώτο σύγχρονο ηλιακό κελί πυριτίου στα εργαστήρια Bell. Το κελί αυτό αποτελούταν από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο και η απόδοσή του, δηλαδή ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς την προσπίπτουσα ηλιακή, ήταν περίπου 6%. Πάρα το γεγονός ότι τα κελιά πυριτίου έχουν φτάσει σήμερα αποδόσεις έως 25%, έχουν πολλά κοινά με το πρώτο κελί, όπως για παράδειγμα τη χρήση wafer πολυκρυσταλλικού ή μονοκρυσταλλικού πυριτίου για την απορρόφηση του ηλιακού φωτός και διόδου p-n για το διαχωρισμό των φορέων αγωγιμότητας.

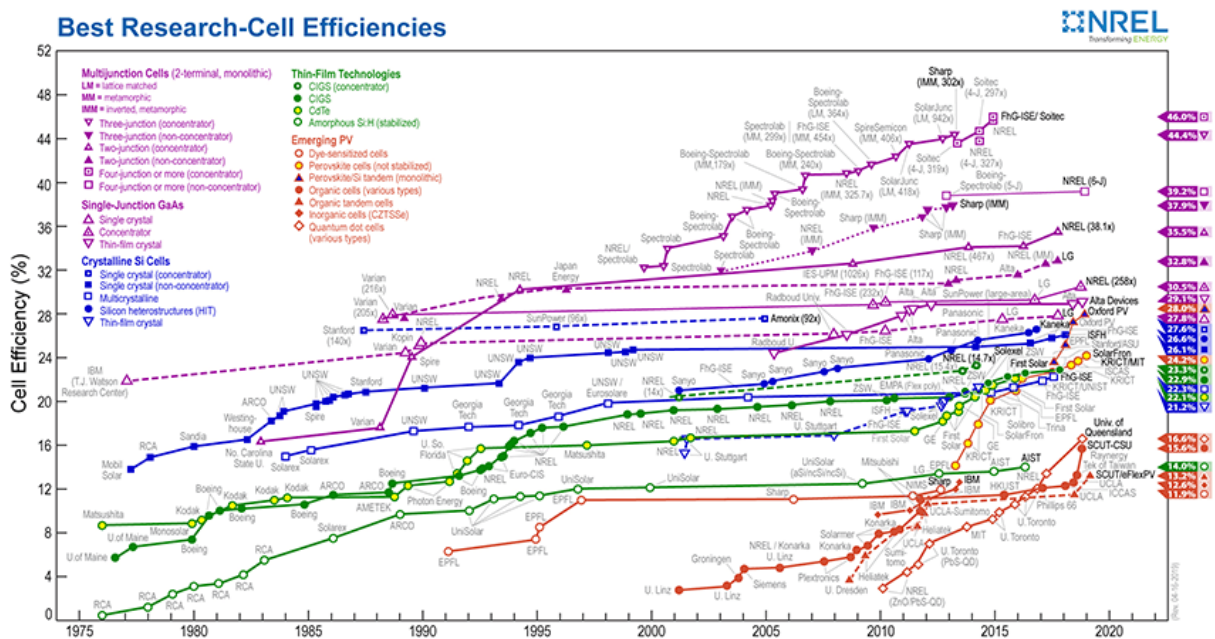
Αυτή τη στιγμή, τα εμπορικά φωτοβολταϊκά κελιά ανήκουν σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες:

- Κελιά από wafer πυριτίου
- Κελιά από λεπτά υμένα CdTe
- Κελιά από λεπτά υμένα άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου

- Κελιά από λεπτά υμένα CuIn_xGa_{1-x}Se₂

Επιπλέον, γίνεται εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη και βελτίωση νέων τεχνολογιών, μερικές από τις οποίες είναι τα οργανικά κελιά (OSCs), τα κελιά GaAs, τα κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs) και τα κελιά από περοβσκίτες (PSCs). Η διαρκής έρευνα έχει στόχο τις καλύτερες αποδόσεις, αλλά και τη μείωση του κόστους κατασκευής των φωτοβολταϊκών στοιχείων, ώστε να εξαπλωθεί η χρήση τους.

Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί από τις διάφορες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων τις τελευταίες δεκαετίες³. Μέχρι στιγμής, οι υψηλότερες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί από φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών συνενώσεων (multijunction solar cells). Οι αποδόσεις των κελιών πυριτίου κυμαίνονται μεταξύ 21.2% και 27.6%, αλλά δεν έχουν βελτιωθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Αντίθετα, οι αποδόσεις των οργανικών κελιών έχουν αυξηθεί ραγδαία από το 2000, ενώ τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με περοβσκίτες έχουν φτάσει αποδόσεις που ξεπερνούν το 23% σε λιγότερο από μία δεκαετία.



Εικόνα 3: Οι μεγαλύτερες επιβεβαιωμένες αποδόσεις στην έρευνα των φωτοβολταϊκών, για διάφορες τεχνολογίες, από το 1976 μέχρι σήμερα³.

1.1.1 Λειτουργία των Φωτοβολταϊκών Κελιών

Δύο είναι οι βασικές διαδικασίες που πρέπει να επιτελεί ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο για να μπορεί να μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική:

1. Η απορρόφηση φωτός, ώστε τα φωτόνια να μετατραπούν σε φορείς φορτίου, δηλαδή διεγερμένα ηλεκτρόνια και κενές ηλεκτρονιακές θέσεις (οπές) που προκύπτουν από τη διέγερση των ηλεκτρονίων.

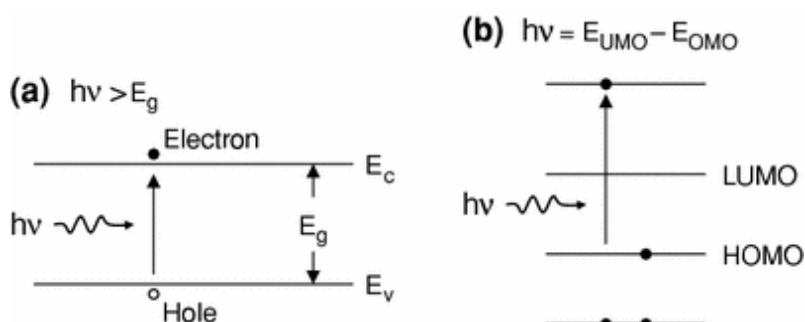
2. Διαχωρισμός των φορέων μέσω μιας ενσωματωμένης διαφοράς δυναμικού, η οποία οδηγεί τους ηλεκτρικούς φορείς σε έναν εξωτερικό φόρτο.

1.1.1.1 Απορρόφηση Φωτός

Για την απορρόφηση του φωτός χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί, ανόργανοι ή οργανικοί.

Στους ανόργανους ημιαγωγούς, όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από το εύρος του ενεργειακού χάσματος εισέλθει στον ημιαγωγό, είναι πιθανό να απορροφηθεί διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του μία κενή θέση, μία οπή. Τόσο τα ηλεκτρόνια, όσο και οι οπές, συνεισφέρουν στο ρεύμα εξόδου του κελιού. Η πιθανότητα απορρόφησης ενός φωτονίου σχετίζεται με τον τύπο του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Αν το χάσμα είναι έμμεσο, για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο χρειάζεται, εκτός από την απορρόφηση της ενέργειας ενός φωτονίου, να αλλάξει και ορμή, γεγονός που απαιτεί την ύπαρξη φωνονίου. Για το λόγο αυτό, οι πιθανότητες απορρόφησης φωτονίων είναι μεγαλύτερες σε ημιαγωγούς με άμεσα ενεργειακά χάσματα. Ακόμα, το μέγεθος του χάσματος καθορίζει το εύρος των φωτονίων που μπορούν να απορροφηθούν. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερο είναι το χάσμα, τόσο περισσότερα φωτόνια μπορούν να απορροφηθούν και, άρα, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ρεύμα εξόδου του φωτοβολταϊκού.

Στους οργανικούς ημιαγωγούς, η απορρόφηση ενός φωτονίου μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από μια κατειλημμένη κατάσταση (μοριακό τροχιακό) σε μία μη κατειλημμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Οι πιθανές καταστάσεις, στις οποίες μπορούν να βρεθούν τα ηλεκτρόνια, σχηματίζουν διακριτές ζώνες μικρότερου εύρους από την εκτεταμένη ζώνη αγωγιμότητας των ανόργανων ημιαγωγών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία να εμφανίζουν εν γένει μικρότερες αποδόσεις από τα ανόργανα, αφού τα τελευταία μπορούν να απορροφήσουν ευρύτερο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας.



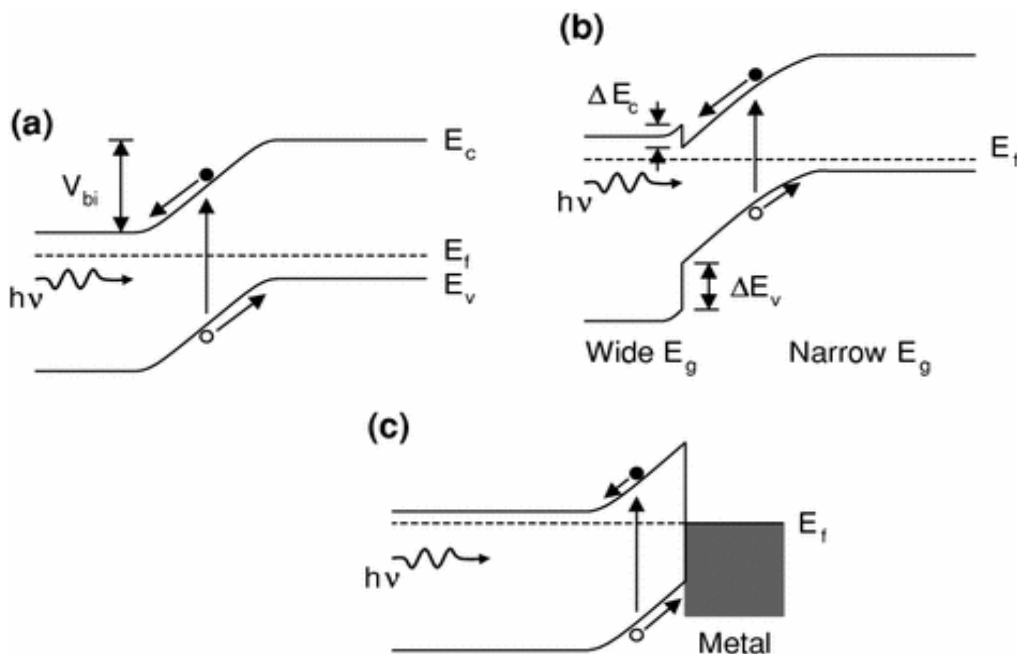
Εικόνα 4: Μηχανισμός απορρόφησης φωτονίων σε (a) ανόργανο και (b) οργανικό ημιαγωγό. Με την απορρόφηση ενός φωτονίου επαρκούς ενέργειας, ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά (a) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ή (b) από μία κατειλημμένη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σε μία μη-κατειλημμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. HOMO και LUMO ονομάζονται το υψηλότερο κατειλημμένο και το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό αντίστοιχα⁵.

1.1.1.2 Διαχωρισμός Φορέων Φορτίου

Τα περισσότερα εμπορικά φωτοβολταϊκά στοιχεία χρησιμοποιούν διόδους p-n για το διαχωρισμό των φορέων. Στην περίπτωση μιας ομογενούς διόδου p-n, για παράδειγμα στα κελιά πυριτίου, ο ίδιος ο απορροφητής, χωρίζεται σε μία περιοχή n και μία περιοχή p. Αυτό δημιουργεί μία βαθμίδα δυναμικού, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την απορρόφηση φωτός, να οδηγούνται στην περιοχή n και οι αντίστοιχες οπές στην περιοχή p. Στην περίπτωση των λεπτών υμενίων, το πλάτος της βαθμίδας δυναμικού συχνά εκτείνεται σε ολόκληρο τον απορροφητή, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός των φορέων να γίνεται ακαριαία. Αν σε ένα κελί συνδεθεί εξωτερικός φόρτος, η βαθμίδα δυναμικού, μέσω της παραπάνω διαδικασίας, παρέχει ηλεκτρική ενέργεια στο φόρτο.

Στην περίπτωση ετερογενούς διόδου, η βαθμίδα δυναμικού δημιουργείται μεταξύ δύο διαφορετικών ημιαγωγών, με διαφορετικά ενεργειακά χάσματα. Ο ημιαγωγός με το μικρότερο χάσμα είναι ο απορροφητής, ενώ αυτός με το μεγαλύτερο χάσμα παρέχει τη βαθμίδα δυναμικού. Σε τέτοιου είδους διόδους, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια οδηγούνται στον ημιαγωγό με το μεγαλύτερο χάσμα και οι οπές σε αυτόν με το μικρότερο χάσμα.

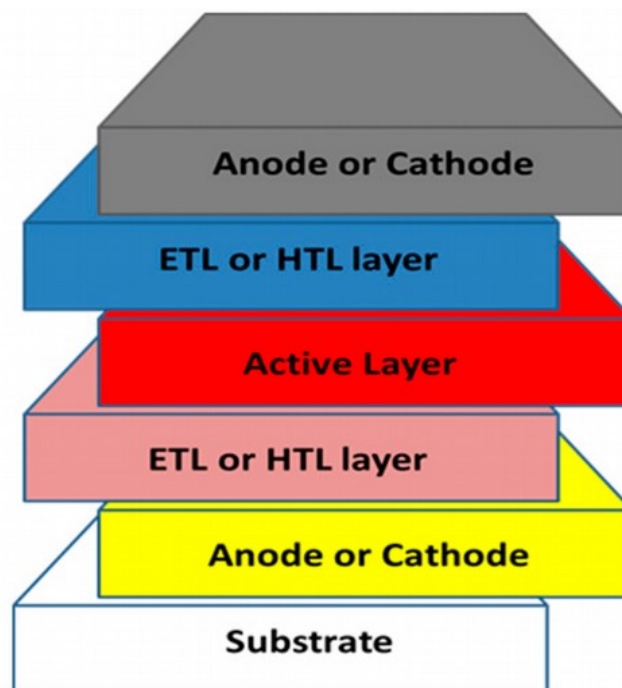
Βαθμίδα δυναμικού μπορεί να δημιουργηθεί και μέσω διόδου Schottky, δηλαδή μέσω ένωσης του ημιαγωγίμου απορροφητή με μέταλλο⁴. Σε αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται στον ημιαγωγό και οι οπές, έξω από αυτόν. Οι τρεις παραπάνω δίοδοι παρουσιάζονται στην εικόνα 5.



Εικόνα 5: Διαχωρισμός φορέων φορτίου σε ανόργανα φωτοβολταϊκά κελιά μέσω (a) ομογενούς διόδου p-n (b) ετερογενούς διόδου p-n (c) διόδου Schottky⁵.

Στα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά δε χρησιμοποιούνται δίοδοι p-n για το διαχωρισμό των φορτίων, αλλά διεπιφάνειες οργανικού/οργανικού ή οργανικού/άνοργανου ημιαγωγού. Ένα βασικό αίτιο είναι το γεγονός ότι στους οργανικούς ημιαγωγούς η απορρόφηση φωτός δημιουργεί εξιτόνια, δηλαδή δέσμια ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής, των οποίων ο διαχωρισμός απαιτεί ενέργεια μερικών δεκάτων του eV και κατάλληλα ευθυγραμμισμένα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των διεπιφανειών⁵.

Ακόμα ένα πρόβλημα των οργανικών κελιών είναι, ότι τα εξιτόνια σε αυτά έχουν πολύ μικρά μήκη διάχυσης, δηλαδή μπορούν να ταξιδέψουν πολύ μικρές αποστάσεις πριν να επανασυνδεθούν, κάτι που είναι ανεπιθύμητο, γιατί με αυτό τον τρόπο δε συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Για τη βελτίωση της απόδοσης τέτοιων κελιών, οι απορροφητές κατασκευάζονται με πολύ μικρό πάχος, της τάξης των νανομέτρων, και δεξιά και αριστερά τους τοποθετούνται στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών. Μέσα σε αυτά τα στρώματα, το ένα από τα δύο είδη φορέων κινείται ταχύτερα από ότι στον απορροφητή, ενώ το άλλο είδος απωθείται. Η μεγάλη αγωγιμότητα για τα ηλεκτρόνια και μικρή για τις οπές, επιτυγχάνεται με πρόσμιξη τύπου n, ενώ με πρόσμιξη τύπου p επιτυγχάνεται το αντίστροφο⁶. Η δομή που περιγράφηκε παρουσιάζεται στη “εικόνα” 6⁷ και επιτρέπει την ταχύτερη μεταφορά των φορέων στο κατάλληλο ηλεκτρόδιο, περιορίζοντας ταυτόχρονα τις πιθανότητες επανασύνδεσής τους.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση της τυπικής δομής ενός φωτοβολταϊκού κελιού. Με κόκκινο συμβολίζεται ο απορροφητής, με μπλε και ροζ τα στρώματα μεταφοράς οπών και ηλεκτρονίων, με γκρι και κίτρινο τα ηλεκτρόδια και με άσπρο το υπόστρωμα.

1.2 Περοβσκίτες

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μία από τις νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών που μελετώνται σήμερα στα ερευνητικά εργαστήρια, είναι τα φωτοβολταϊκά κελιά από περοβσκίτες. Δύο από τα βασικά πλεονεκτήματά τους είναι η ευκολία επεξεργασίας τους, μέσω διαλυμάτων και το μειωμένο κόστος παρασκευής φωτοβολταϊκών κελιών με περοβσκίτες, σε σχέση με τα κελιά πυριτίου. Η πρόοδος που έχει σημειωθεί την τελευταία δεκαετία στη μελέτη των φωτοβολταϊκών με περοβσκίτες είναι ραγδαία, κυρίως επειδή βασίστηκε στην τεχνολογία των οργανικών φωτοβολταϊκών και των φωτοβολταϊκών φωτοευαίσθητης χρωστικής που αναπτυσσόταν για περισσότερο από είκοσι χρόνια.

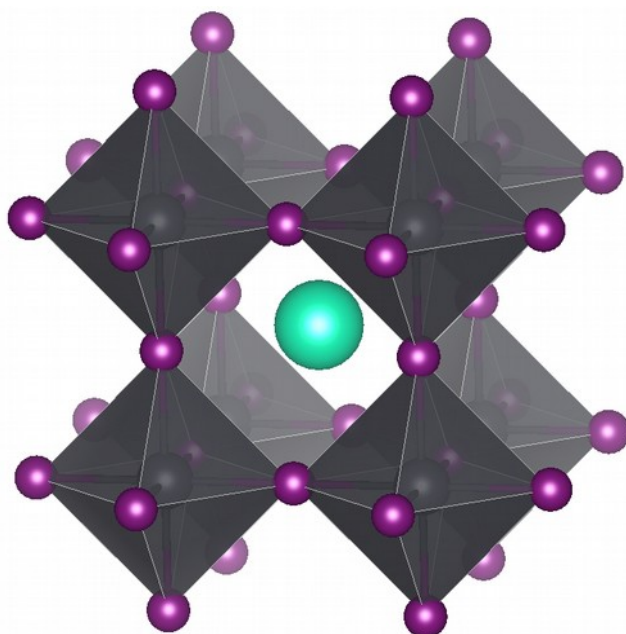
Οι περοβσκίτες είναι υλικά με δομή ABX_3 , όπου τα A και B είναι κατιόντα διαφορετικών μεγεθών και τα X είναι ανιόντα, συνήθως οξυγόνο, αλογόνα ή αλκαλικά μέταλλα. Το όνομα τους προέρχεται από το ορυκτό $CaTiO_3$ που ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Gustav Rose και χαρακτηρίστηκε αργότερα από τον Lev A. Perovski. Οι περοβσκίτες που βασίζονταν σε οξυγόνο είχαν, για αρκετά χρόνια, συγκεντρώσει το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των πολύ καλών σιδηροηλεκτρικών, μαγνητικών και υπεραγώγιμων ιδιοτήτων τους. Το 1958 παρατηρήθηκε ο πρώτος περοβσκίτης που βασιζόταν σε αλογόνο, το $CsPbX_3$ (X = αλογόνο), ενώ το οργανικό κατιόν μεθυλαμμώνιο (MA) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε περοβσκίτες, στη θέση του καισίου, το 1978. Ο υβριδικός (οργανικός-ανόργανος) περοβσκίτης $MAPbX_3$ ήταν ο πρώτος που χρησιμοποιήθηκε σε φωτοβολταϊκά, το 2006, και από τότε η παγκόσμια έρευνα στο πεδίο των φωτοβολταϊκών με περοβσκίτες είναι αδιάκοπη⁸.

1.2.1 Η Δομή των Περοβσκιτών

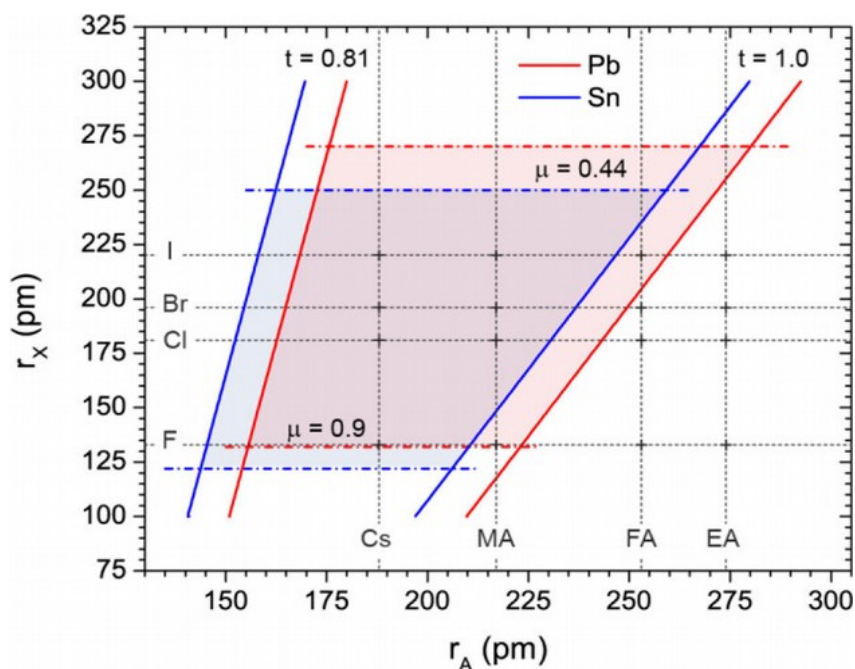
Η τυπική δομή των περοβσκιτών ABX_3 αποτελείται από οκτάεδρα BX_6 , ενώ το A είναι τοποθετημένο στο κέντρο μιας κυβικής κοιλότητας που σχηματίζεται από τα οκτάεδρα και σχηματίζει πολυέδρα AX_{12} με τους πλησιέστερους X γείτονες (εικόνα 7). Στους μεταλλικούς περοβσκίτες με αλογόνα, το B είναι συνήθως ένα δισθενές μέταλλο, όπως είναι τα Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} , και το A είναι μονοσθενές μέταλλο ή, στην περίπτωση των υβριδικών περοβσκιτών, οργανικό μόριο.

Το μέγεθος των ατόμων που σχηματίζουν τον περοβσκίτη επηρεάζουν τη συνολική δομή του και κατά συνέπεια, άλλες ιδιότητες, όπως τις ηλεκτρονιακές. Υπάρχουν αρκετές παράμετροι που έχουν καθιερωθεί με στόχο την πρόβλεψη των ιδιοτήτων ενός περοβσκίτη, ανάλογα με τη δομή του. Μία από αυτές είναι ο ημιεμπειρικός παράγοντας ανοχής Goldschmidt, t , μέσω του οποίου μπορεί να προβλεφθεί η σταθερότητα ενός τριδιάστατου περοβσκίτη, εφόσον είναι γνωστές οι ακτίνες των ιόντων A, B, και X (r_A , r_B και r_X αντίστοιχα). Εμπειρικά, η παράμετρος αυτή για τους περισσότερους τριδιάστατους περοβσκίτες είναι $0.80 < t < 1$.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$



Εικόνα 7: Η τυπική δομή ενός κυβικού περοβσκίτη με τα οκτάεδρα BX_6 (γκρι) και το A (γαλάζιο) στο κέντρο της κοιλότητας που σχηματίζουν τα οκτάεδρα.



Εικόνα 8: Αν το σημείο τομής μιας οριζόντιας και μιας κατακόρυφης γραμμής, οι οποίες αντιστοιχούν στις ιοντικές ακτίνες των ιόντων X και A αντίστοιχα, βρίσκεται εντός του κόκκινου ή του μπλε τετραπλεύρου, τότε τα αντίστοιχα X και A πιθανόν σχηματίζουν σταθερό περοβσκίτη με το Pb ή το Sn , σύμφωνα με την τιμή της παραμέτρου t που προκύπτει. Τα MA και FA είναι οργανικά ιόντα που χρησιμοποιούνται σε περοβσκίτες στη θέση του A . Οι σχετικές λεπτομέρειες παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3⁹.

Μία δεύτερη παράμετρος γνωστή ως παράγοντας οκταέδρου, $\mu = \tau_B/\tau_X$, αποτελεί μέτρο της σταθερότητας των οκταέδρων και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.44 και 0.9. Οι παράμετροι t και μ μπορούν να προβλέψουν αν συγκεκριμένος συνδυασμός ατόμων μπορεί να σχηματίσει ένα τριδιάστατο περοβσκίτη. Στην “εικόνα” 8 παρουσιάζεται ένας χάρτης που δείχνει τους συνδυασμούς A και αλογόνου που μπορούν να σχηματίσουν περοβσκίτες, αν το B είναι Pb ή Sn, βάσει των ιοντικών τους ακτίνων. Εκτός από τις παραπάνω παραμέτρους, υπάρχουν διάφορες άλλες που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με χαρακτηριστικά, όπως το είδος των ατόμων του περοβσκίτη ή το αν μία ή περισσότερες από τις διαστάσεις του είναι στη νανοκλίμακα⁹.

1.2.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Όπως φαίνεται στην “εικόνα” 3, τα φωτοβολταϊκά με περοβσκίτες έχουν επιτύχει ήδη αποδόσεις μεγαλύτερες από 24%, ποσοστό συγκρίσιμο με τα αντίστοιχα των εμπορικών φωτοβολταϊκών πυριτίου. Οι υψηλές αποδόσεις οφείλονται κυρίως στη συμβολή ορισμένων εξαιρετικών οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των περοβσκιτών. Μία από αυτές είναι το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα των περοβσκιτών είναι άμεσο και μπορεί να τροποποιηθεί. Για παράδειγμα, αν στον περοβσκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ το Pb^{2+} αντικατασταθεί μερικώς από Sn^{2+} , το ενεργειακό χάσμα μειώνεται από 1.55 eV σε έως και 1.17 eV¹⁰. Με μείωση του ενεργειακού χάσματος μπορεί να απορροφηθεί μεγαλύτερο εύρος της ηλιακής ακτινοβολίας.

Ορισμένες από τις σημαντικότερες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτών είναι, επιπλέον, η ισχυρή οπτική απορρόφηση, οι μικρές ενεργοί μάζες των φορέων που συνεπάγονται υψηλή ευκινησία και η ανοχή σε ατέλειες. Ακόμα, ορισμένοι περοβσκίτες έχουν μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, η οποία επιτρέπει καλύτερο έλεγχο των ατελειών¹¹. Όλα τα παραπάνω είναι χαρακτηριστικά που κάνουν τους περοβσκίτες ιδανικούς για χρήση σε φωτοβολταϊκά, αλλά και άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως αισθητήρες ή φωτοκατάλυση. Ωστόσο, υπάρχουν περοβσκίτες με ιδιότητες ιδανικές για άλλου είδους εφαρμογές, όπως είναι οι περοβσκίτες αλογονιδίων με χαλκό που αποτέλεσαν το πρώτο παράδειγμα διδιάστατων σιδηρομαγνητικών μονωτών¹².

2 Υπολογισμοί από Πρώτες Αρχές

Η υπολογιστική μελέτη υλικών και ιδιαίτερα οι υπολογισμοί *ab initio* (από πρώτες αρχές) έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο τις τελευταίες δεκαετίες. Οι βασικοί λόγοι, για τους οποίους πραγματοποιούνται τέτοιοι υπολογισμοί, είναι η βαθύτερη κατανόηση των υλικών σε ατομική κλίμακα, η ερμηνεία πειραματικών δεδομένων, αλλά και ελλείψει αυτών, η πρόβλεψη φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι υπολογισμοί *ab initio* αποσκοπούν στην κβαντομηχανική επίλυση συστημάτων πολλών σωμάτων. Ο όρος *ab initio* δηλώνει ότι οι μόνες παράμετροι που χρειάζονται για έναν υπολογισμό από πρώτες αρχές είναι φυσικές σταθερές, όπως η ταχύτητα του φωτός και η σταθερά του Planck¹³. Αυτό, σε συνδυασμό με την υπολογιστική απόδοση των *ab initio* μεθόδων, τις έχει κάνει να επικρατήσουν έναντι άλλων κβαντομηχανικών μεθόδων επίλυσης προβλημάτων πολλών σωμάτων.

2.1 Το Πρόβλημα Πολλών Σωμάτων

Ένα σύστημα ιόντων και αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων περιγράφεται από την εξίσωση πολλών σωμάτων του Schrodinger¹⁴:

$$H\psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) \quad (2)$$

όπου H είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος, $\psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i)$ είναι η κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων που περιγράφει την κατάσταση του συστήματος, E είναι η ενέργεια του συστήματος και $\{\mathbf{R}_I\}$ και $\{\mathbf{r}_i\}$ είναι οι μεταβλητές που περιγράφουν τις θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η Χαμιλτονιανή H έχει τη μορφή:

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3)$$

$$V_{ion}(r) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad (4)$$

Τα δύο πρώτα αθροίσματα στη σχέση (3) αναπαριστούν τους τελεστές κινητικής ενέργειας των ιόντων και των ηλεκτρονίων του συστήματος, όπου M_I και m_e είναι η μάζα του ιόντος I και του ηλεκτρονίου αντίστοιχα και \hbar είναι η ανηγμένη σταθερά του Planck. Οι υπόλοιποι όροι αναπαριστούν τη δυναμική ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης ιόντος-ηλεκτρονίου, ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ιόντος-ιόντος, ενώ Z_I είναι ο ατομικός αριθμός του ιόντος I .

Ο πρώτος όρος της (3) μπορεί να απαλειφθεί μέσω της προσέγγισης Born-Oppenheimer, σύμφωνα με την οποία η κυματοσυναρτήσεις ψ εξαρτώνται αποκλειστικά από τα $\{\mathbf{r}_i\}$ και όχι από τα $\{\mathbf{R}_I\}$. Η προσέγγιση αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι η μάζα των ιόντων είναι τρεις με πέντε τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων και επομένως τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ακίνητα σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και να αντιμετωπιστούν σαν κλασικά σωματίδια, αντί για κβαντομηχανικά (εξαιρούνται τα ελαφρύτερα στοιχεία, όπως το H και το He). Για τον ίδιο λόγο, ο τελευταίος όρος της (3) μπορεί να θεωρηθεί σταθερός και να μη συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς.

Οι τελευταίες προσεγγίσεις είναι σημαντικές, ωστόσο η (3) χρειάζεται περαιτέρω απλοποίηση, καθώς το πρόβλημα πολλών σωμάτων που περιγράφεται μέσω αυτής, είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επιλυθεί, λόγω της φύσης των ηλεκτρονίων. Αν δύο ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν ανταλλάξουν θέσεις, τότε, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, η κυματοσυνάρτηση ψ πρέπει να αλλάξει πρόσημο. Αυτό είναι γνωστό ως ιδιότητα “ανταλλαγής”. Επιπλέον, κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση των υπόλοιπων ηλεκτρονίων του συστήματος. Αυτό είναι γνωστό ως ιδιότητα “συσχέτισης”. Η περιγραφή του προβλήματος μπορεί απλοποιηθεί, μέσω της μονοσωματιδιακής θεώρησης.

2.2 Οι Προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock

Ο απλούστερος τρόπος προσέγγισης του προβλήματος είναι να υποθεθεί, ότι τα ηλεκτρόνια του συστήματος δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και επομένως, η κυματοσυνάρτηση παίρνει τη μορφή:

$$\psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (5)$$

Η κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ αναπαριστά την κατάσταση του i -οστού ηλεκτρονίου και οι $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ είναι κανονικοποιημένες στη μονάδα. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως προσέγγιση Hartree¹⁵ και η αντίστοιχη ενέργεια του συστήματος είναι:

$$E^H = \langle \psi^H | H | \psi^H \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (6)$$

Από την (6) προκύπτουν, μέσω της μεθόδου των μεταβολών (8), οι εξισώσεις Hartree (7), δηλαδή ένα σύστημα εξισώσεων, από το οποίο μπορεί να καθοριστεί η κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$, αν είναι γνωστές όλες οι υπόλοιπες κυματοσυναρτήσεις $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq j} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Η μέθοδος των μεταβολών είναι ένα υπολογιστικό εργαλείο που επιτρέπει την προσέγγιση της θεμελιώδους κατάστασης ενός κβαντομηχανικού συστήματος. Σύμφωνα με αυτήν, οποιαδήποτε μεταβολή στην κυματοσυνάρτηση ψ^H θα δώσει μία μηδενική μεταβολή στην ενέργεια E^H . Δηλαδή, αν θεωρηθεί ότι η μεταβολή στην κυματοσυνάρτηση είναι της μορφής $\langle \delta\varphi_i |$, με την προϋπόθεση ότι $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$, τότε θα πρέπει να ισχύει:

$$\delta(E^H - \sum_i \varepsilon_i [\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1]) = 0 \quad (8)$$

Στη σχέση (7) οι ε_i είναι σταθερές που ονομάζονται πολλαπλασιαστές Lagrange και εξασφαλίζουν, ότι οι φ_i είναι κανονικοποιημένες. Στην πράξη, οι εξισώσεις (7) λύνονται αυτοσυνεπώς. Αρχικά, επιλέγεται μια τυχαία βάση φ_i , η οποία αντικαθίσταται στην (7). Από την αντικατάσταση αυτή προκύπτει ένα νέο σύνολο φ_i το οποίο αντικαθίσταται εκ νέου στην (7) για να προκύψουν καινούριες τιμές. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου το τελευταίο σύνολο φ_i να είναι το ίδιο με το προηγούμενό του, εντός ενός ανεκτού ορίου.

Αν εξασφαλιστεί η ορθογωνιότητα των φ_i , τότε στο τέλος της διαδικασίας, κάθε κυματοσυνάρτηση θα αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο, στο οποίο επιδρούν το δυναμικό $V_{ion}(\mathbf{r})$, καθώς και ένα δυναμικό λόγω της παρουσίας όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων στο σύστημα. Το τελευταίο δυναμικό ονομάζεται δυναμικό Hartree (9) και είναι το μέσο δυναμικό Coulomb που αισθάνεται το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην κατάσταση $|\varphi_i\rangle$, λόγω της άπωσης από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια του συστήματος. Η προσέγγιση Hartree είναι μία προσέγγιση μέσου πεδίου, της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, η οποία είναι αρκετά απλοποιημένη.

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \quad (9)$$

Η παραπάνω προσέγγιση έχει μια πολύ σημαντική παράλειψη, η οποία πηγάζει από το γεγονός ότι η εξίσωση (5) δεν ικανοποιεί την αρχή του Pauli. Για να συμπεριληφθεί η φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων στην κυματοσυνάρτηση $\psi(\{\Gamma_i\})$, πρέπει αυτή να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή να αλλάζει το πρόσημό της, όταν εναλλάσσονται οι συντεταγμένες μεταξύ δύο ηλεκτρονίων. Για να ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, ο Fock¹⁶ πρότεινε την αντικατάσταση της (5) από μία ορίζουσα Slater¹⁷, η οποία, για N ηλεκτρόνια, έχει τη μορφή:

$$\psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Η συνολική ενέργεια της κυματοσυνάρτησης Hartree-Fock δίνεται από τη σχέση (11), από την οποία, μέσω της μεθόδου των μεταβολών, προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock (12).

$$E^{HF} = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \varphi_i \rangle \quad (11)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \varphi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \varphi_j \rangle \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Ο τελευταίος όρος στο αριστερό μέρος της (11) είναι η μόνη διαφορά των εξισώσεων Hartree-Fock από τις εξισώσεις Hartree (6) και ονομάζεται όρος ανταλλαγής, καθώς περιγράφει την ανταλλαγή μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Για να εκφραστεί η (12) σε μια πιο βολική μορφή, χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις (13), μέσω των οποίων ορίζονται η πυκνότητα ενός σωματιδίου (13α), η συνολική πυκνότητα του συστήματος (13β) και η πυκνότητα Hartree-Fock (13γ).

$$\rho_i(\mathbf{r})=|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13\alpha)$$

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (13\beta)$$

$$\rho_i^X(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\sum_{j \neq i} \frac{\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (13\gamma)$$

Η (11) μπορεί πλέον να γραφτεί ως:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^{HF}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad (14)$$

$$\text{όπου } V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - e^2 \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}') - \rho_i^X(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (15)$$

Το παραπάνω πρόβλημα λύνεται επίσης αυτοσυνεπώς, ενώ το δυναμικό (14) περιλαμβάνει την άπωση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, αλλά και την αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Ωστόσο, υπάρχουν περαιτέρω αλληλεπιδράσεις, οι οποίες δεν λαμβάνονται υπόψη στην προσέγγιση Hartree-Fock και ονομάζονται φαινόμενα συσχέτισης¹⁸. Ακόμα, για την περιγραφή ενός συστήματος N ηλεκτρονίων μέσω της σχέσης (14) χρειάζονται 3N μεταβλητές, δηλαδή οι συντεταγμένες κάθε ηλεκτρονίου, γεγονός που δυσχεραίνει δραστικά τους υπολογισμούς. Τα ζητήματα αυτά έκαναν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης μιας νέας μεθόδου προσέγγισης της επίλυσης προβλημάτων πολλών σωμάτων.

2.3 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT)

Ένας διαφορετικός τρόπος να προσεγγιστεί το πρόβλημα είναι μέσω της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory ή DFT) η οποία αναπτύχθηκε αρχικά από τους Hohenberg, Kohn και Sham^{19,20}. Η βασική ιδέα είναι η προσπάθεια περιγραφής των ιδιοτήτων του συστήματος μέσω συναρτησιοειδών, δηλαδή συναρτήσεων που έχουν ως όρισμα συναρτήσεις. Το όρισμα των συναρτήσεων εδώ είναι η συνάρτηση $n(\mathbf{r})$ (16), γεγονός που απλοποιεί σημαντικά το πρόβλημα αφού πλέον χρειάζονται μόνο 3 μεταβλητές για την περιγραφή του συστήματος και όχι 3N, όπως στην προσέγγιση Hartree-Fock. Η $n(\mathbf{r})$ ορίζεται μέσω των κυματοσυναρτήσεων ενός σωματιδίου $\varphi_i(\mathbf{r})$ και είναι προσέγγιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (16)$$

2.3.1 Θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Η ανάπτυξη της DFT στηρίχθηκε σε δύο θεωρήματα των Hohenberg και Kohn¹⁹. Σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα, για δεδομένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ στη βασική κατάσταση καθορίζεται με μοναδικό τρόπο και κατά συνέπεια, η συνολική ενέργεια του συστήματος είναι συναρτησιοειδής της πυκνότητας. Έστω ότι υπάρχουν δύο διαφορετικά εξωτερικά δυναμικά, $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$, από τα οποία προκύπτει η

ίδια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Έστω, ακόμα, ότι τα $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ περιέχονται στις χαμιλτονιανές H και H' αντίστοιχα και ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \text{και} \quad E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (17)$$

Οι ενέργειες που ορίζονται από την (17) είναι αυτές που αντιστοιχούν στη θεμελιώδη κατάσταση και επομένως είναι οι ελάχιστες δυνατές για το εκάστοτε σύστημα, επομένως ισχύει:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle = E - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (18\alpha)$$

$$\text{Και ομοίως} \quad E < E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (16\beta)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις ανισώσεις (17) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} (E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle + \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \Rightarrow \\ (E + E') < (E + E') + \int n'(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \Rightarrow \\ (E + E') < (E + E') \quad (19) \end{aligned}$$

Η σχέση (19) είναι άτοπη και άρα η αρχική υπόθεση, ότι δύο διαφορετικά εξωτερικά δυναμικά μπορούν να προκαλέσουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων, είναι λάθος. Επομένως, η πυκνότητα ηλεκτρονίων συνδέεται αμφιμονοσήμαντα με το εξωτερικό δυναμικό, το οποίο όμως καθορίζει την κυματοσυνάρτηση του συστήματος, άρα και αυτή είναι συναρτησιοειδής της πυκνότητας. Επιπλέον, οι δύο άλλοι όροι της χαμιλτονιανής, δηλαδή ο όρος T της κινητικής ενέργειας και ο όρος W της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, είναι ίδιοι σε όλα τα στερεά και, κατά συνέπεια, το συναρτησιακό $\langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle = F[n(\mathbf{r})]$ εξαρτάται μόνο από την πυκνότητα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η συνολική ενέργεια του συστήματος είναι συναρτησιακό της πυκνότητας.

Σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα των Hohenberg και Kohn, η ενέργεια ενός συστήματος στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι αυτή για την οποία ελαχιστοποιείται το συναρτησιοειδές $E[n(\mathbf{r})]$ και αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης, $n_0(\mathbf{r})$. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, το συναρτησιοειδές της ενέργειας ορίζεται ως εξής:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | V + T + W | \Psi \rangle = \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (20)$$

Αν η κυματοσυνάρτηση Ψ της σχέσης (19) είναι αυτή που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος με εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$, τότε η ενέργεια του συστήματος θα είναι η ελάχιστη δυνατή, αφού σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών, η ενέργεια που αντιστοιχεί στην ίδια χαμιλτονιανή, αλλά σε κυματοσυνάρτηση Ψ' που αντιστοιχεί σε εξωτερικό δυναμικό $V'(\mathbf{r})$, είναι μεγαλύτερη. Επομένως, η ενέργεια ελαχιστοποιείται για τη σωστή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ που αντιστοιχεί στο δυναμικό $V(\mathbf{r})$ που δρα στο σύστημα.

2.3.2 Εξισώσεις Kohn-Sham

Οι Kohn και Sham²⁰ συνέχισαν τη δουλειά των Hohenberg και Kohn, μετατρέποντας το πρόβλημα ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων σε πραγματικό εξωτερικό δυναμικό, σε ένα πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που κινούνται σε ένα ενεργό δυναμικό. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει ένα σύνολο εξισώσεων, αναλόγων των εξισώσεων Hartree και Hartree-Fock, οι οποίες λύνονται αυτοσυνεπώς και περιλαμβάνουν φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης, ωστόσο δεν είναι δυσκολότερο να επιλυθούν.

Οι Kohn και Sham ξεκίνησαν την ανάλυσή τους γράφοντας το συναρτησιοειδές $F[n(\mathbf{r})]$ ως εξής:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (21)$$

Στην έκφραση αυτή, ο πρώτος όρος αναπαριστά την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων και δίνεται από τη σχέση:

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 | \varphi_i \rangle \quad (22)$$

Ο δεύτερος όρος της (21) αναπαριστά την άπωση Coulomb στην προσέγγιση μέσου πεδίου, ενώ ο τελευταίος όρος ονομάζεται όρος “ανταλλαγής-συσχέτισης” και περιλαμβάνει όλα τα φαινόμενα που προκύπτουν από το γεγονός ότι ένα σύστημα ηλεκτρονίων είναι ένα σύστημα πολλών σωματιδίων.

Θεωρώντας μια μεταβολή $\delta n(\mathbf{r})$ στην πυκνότητα, τέτοια ώστε ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων να παραμένει σταθερός, δηλαδή με τον περιορισμό να ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \delta \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (23)$$

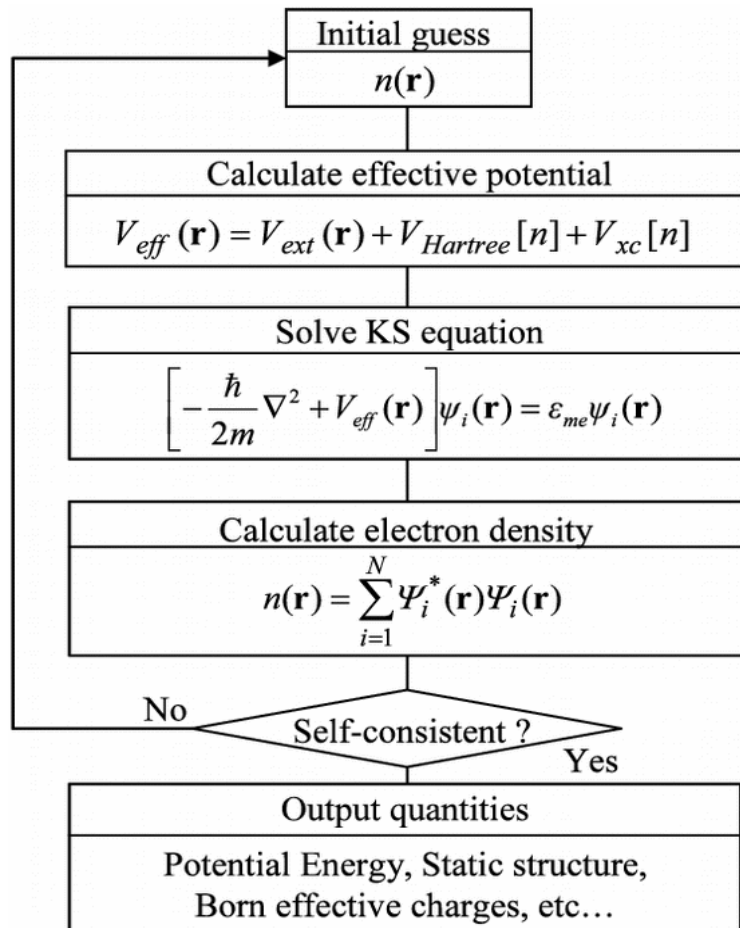
προκύπτει το σύστημα μονοσωματιδιακών εξισώσεων (24):

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad (24)$$

$$\text{όπου } V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (25)$$

Το $V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ είναι το ενεργό δυναμικό που δρα στα ηλεκτρόνια του συστήματος και το $V_{ext}(\mathbf{r})$ είναι το εξωτερικό δυναμικό λόγω των ιόντων. Οι εξισώσεις (24) ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham και οι λύσεις τους είναι τα τροχιακά Kohn-Sham, φ_i . Το ενεργό δυναμικό είναι συνάρτηση της πυκνότητας, όπως αυτή ορίζεται από τη σχέση (15), και άρα εξαρτάται από τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων, επομένως η εξισώσεις Kohn-Sham λύνονται αυτοσυνεπώς. Ωστόσο, για την επίλυσή τους είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του συναρτησιοειδούς E^{XC} , το οποίο είναι άγνωστο.

Στην “εικόνα” 9²¹ παρουσιάζεται η διαδικασία επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham. Αρχικά, επιλέγεται μία τυχαία συνάρτηση $n(\mathbf{r})$ και υπολογίζεται το ενεργό δυναμικό $V^{eff}(\mathbf{r},n(\mathbf{r}))$ για αυτή τη συνάρτηση. Το δυναμικό αυτό χρησιμοποιείται για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham, από όπου προκύπτει μία νέα $n(\mathbf{r})$. Αν αυτή η $n(\mathbf{r})$ είναι ίδια με την προηγούμενη, εντός ενός ορίου ανοχής, τότε το πρόβλημα έχει επιλυθεί και μπορούν να υπολογιστούν χρήσιμες ποσότητες του συστήματος, όπως για παράδειγμα η δομή ισορροπίας.



Εικόνα 9: Διαδικασία επίλυσης εξισώσεων Kohn-Sham. Αρχικά, επιλέγεται μία τυχαία συνάρτηση $n(\mathbf{r})$ και υπολογίζεται το ενεργό δυναμικό $V^{eff}(\mathbf{r},n(\mathbf{r}))$ για αυτή τη συνάρτηση. Το δυναμικό αυτό χρησιμοποιείται για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham, από όπου προκύπτει μία νέα $n(\mathbf{r})$. Αν αυτή η $n(\mathbf{r})$ είναι ίδια με την προηγούμενη, εντός ενός ορίου ανοχής, τότε το πρόβλημα έχει επιλυθεί και μπορούν να υπολογιστούν χρήσιμες ποσότητες του συστήματος, όπως για παράδειγμα η δομή ισορροπίας²¹.

2.3.3 Συναρτησιοειδές “Ανταλλαγής-Συσχέτισης”

Υπάρχουν πολλοί τρόποι να οριστεί το συναρτησιοειδές “ανταλλαγής-συσχέτισης”. Οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται συχνότερα για αυτό το σκοπό είναι η Local Density

Approximation (LDA) και η Generalized Gradient Approximation (GGA), καθώς και παραλλαγές αυτών ή υβριδικά συναρτησιοειδή.

2.3.3.1 LDA

Στο πλαίσιο της προσέγγισης LDA, η ενέργεια και το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης δίνονται από τις σχέσεις (26) και (27) αντίστοιχα²²:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]=\int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (26)$$

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r})=\frac{\delta E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}=\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))+n(\mathbf{r})\frac{\delta\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (27)$$

Το ε_{XC} στο ολοκλήρωμα της σχέσης (26) υποδηλώνει την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά άτομο σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Το ε_{XC} μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος που αφορά την ανταλλαγή έχει υπολογιστεί αναλυτικά και είναι:

$$\varepsilon_X(n(\mathbf{r}))=-C_X n(\mathbf{r})^{1/3}, C_X=\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (28)$$

Το δεύτερο μέρος αφορά τη συσχέτιση και μπορεί να υπολογιστεί μέσω προσομοιώσεων Quantum Monte Carlo. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλά συναρτησιακά για την περιγραφή των φαινομένων συσχέτισης στο πλαίσιο της LDA, ωστόσο το συναρτησιακό αυτό έχει πολύ μικρές επιπτώσεις στα αποτελέσματα των υπολογισμών²³.

Μία επέκταση της LDA είναι η Local Spin Density Approximation (LSDA), στην οποία λαμβάνεται υπόψη η πόλωση σπιν του συστήματος. Στην προσέγγιση αυτή, η πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ είναι το άθροισμα των πυκνοτήτων σπιν πάνω και κάτω ($n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})$)²⁴.

Τα συναρτησιοειδή αυτά είναι ακριβή για ένα άπειρο ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, όμως αποκλίνουν σημαντικά σε περιπτώσεις ατόμων και μορίων και, γενικά, σε συστήματα με μεγάλες ανομοιογένειες στην κατανομή της πυκνότητας.

2.3.3.2 GGA

Τα ήμι-τοπικά συναρτησιοειδή της προσέγγισης GGA, στο πλαίσιο της οποίας η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται μέσω σχέσεων της μορφής (29), έχουν επιδείξει σημαντικές βελτιώσεις έναντι της LDA, εφαρμοζόμενα σε άτομα, μόρια, αλλά και στερεά²⁵. Στην προσέγγιση αυτή λαμβάνονται υπόψη, εκτός από την πυκνότητα, και η βαθμίδα αυτής.

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]=\int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})d\mathbf{r} \quad (29)$$

Η συνάρτηση f που χρησιμοποιείται στη σχέση (29) για την εξαγωγή της ζητούμενης ενέργειας του συστήματος μπορεί να προκύψει εμπειρικά, με τη χρήση πειραματικών αποτελεσμάτων, ή αριθμητικά από πρώτες αρχές, ανάλογα με το σύστημα και τις ιδιαιτερότητές του. Μερικά από τα σημαντικότερα συναρτησιοειδή αυτής της κατηγορίας

είναι τα PW86, PW91 (Pedrew-Wang 1986 και 1991 αντίστοιχα) και το PBE (Pedrew-Burke-Ernzerhof).

Μία ακόμα προσέγγιση είναι η meta-GGA, στην οποία, εκτός από την πυκνότητα και τη βαθμίδα της, λαμβάνεται υπόψη και η πυκνότητα κινητικής ενέργειας των τροχιακών του συστήματος ή παράγωγοι ανώτερης τάξης της πυκνότητας²⁶:

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (30)$$

2.3.3.3 Υβριδικά Συναρτησιοειδή

Υβριδικά ονομάζονται τα συναρτησιοειδή που προκύπτουν από το συνδυασμό της ακριβούς ενέργειας ανταλλαγής που προκύπτει από τη θεωρία Hartree-Fock (11) με συναρτησιακά που προκύπτουν από άλλες προσεγγίσεις, όπως αυτές που αναφέρθηκαν. Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση (31). Τα περισσότερα υβριδικά συναρτησιοειδή GGA έχουν c_x μεταξύ 20% και 25%, συμπεριλαμβανομένου του πιο δημοφιλούς, B3LYP ($c_x=20\%$).

$$E_{XC}^{GH} = c_x E_X^{HF} + (1 - c_x) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (31)$$

Η μέθοδος B3LYP ορίζεται από την εξίσωση (30):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha) E_X^{LSDA} + \alpha E_X^{exact} + \beta \Delta E_X^{B88} + (1 - \gamma) E_C^{LSDA} + \gamma E_C^{LYP} \quad (32)$$

Οι παράμετροι α , β και γ καθορίζονται μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα, ενώ καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη τέτοιου είδους συναρτησιακών είναι και η επιλογή των E_X^{GGA} και E_C^{GGA} . Άλλο ένα συναρτησιακό που έχει βελτιωθεί από την ανάμιξη με τον ακριβή όρο ανταλλαγής είναι το PBE που δίνει το υβριδικό PBE0. Γενικά, τα αποτελέσματα βελτιώνονται, όταν στους υπολογισμούς συμπεριλαμβάνεται η ακριβής ανταλλαγή, αλλά το ποσοστό ανάμιξης που βελτιστοποιεί τα αποτελέσματα εξαρτάται από τη μελετώμενη ιδιότητα.

2.4 Ψευδοδυναμικά

Με τη χρήση των μεθόδων ab initio επιδιώκεται η άντληση πληροφοριών για ένα σύστημα, μέσω της επίλυσης της εξίσωσης Schroedinger. Για το σκοπό αυτό οι μέθοδοι ab initio χρησιμοποιούν βάσεις, δηλαδή σύνολα συναρτήσεων, μέσω των οποίων αναπαράγονται άγνωστες συναρτήσεις, όπως τα ηλεκτρονιακά τροχιακά. Υπάρχουν αρκετοί τύποι βάσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με το σύστημα που μελετάται, την επιθυμητή ακρίβεια του υπολογισμού και την ταχύτητά του.

Για την προσομοίωση εκτεταμένων (άπειρων) συστημάτων, όπως είναι για παράδειγμα μια μοναδιαία κυψελίδα με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, μια καλή επιλογή βάσης είναι τα επίπεδα κύματα, δεδομένου ότι έχουν “άπειρη εμβέλεια”. Ουσιαστικά, χρησιμοποιείται το θεώρημα Bloch με στόχο τη μείωση των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων που χρειάζεται να υπολογιστούν, αφού με αυτό τον τρόπο

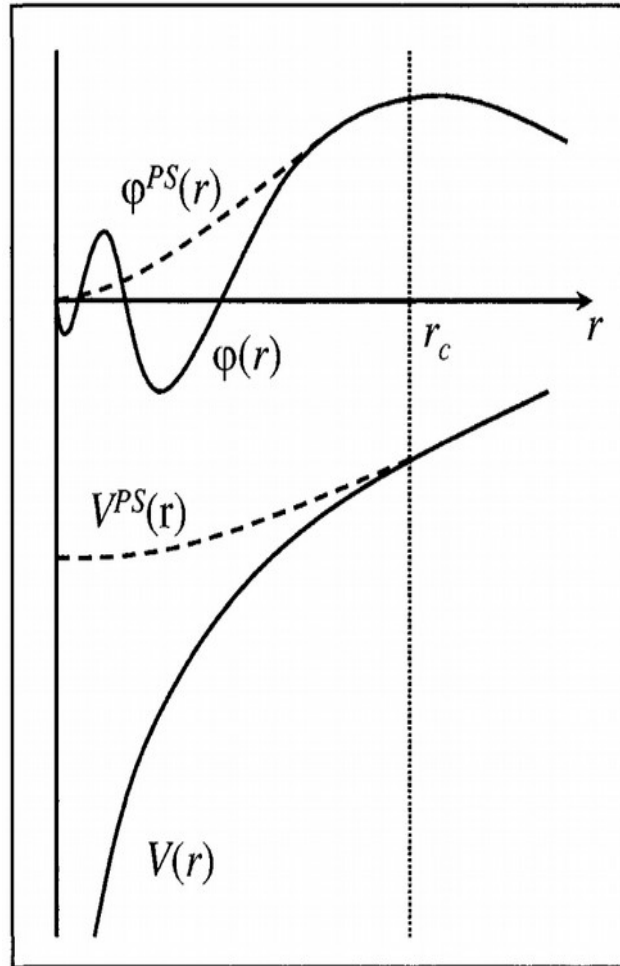
πραγματοποιούνται υπολογισμοί μόνο για τα ηλεκτρόνια της μοναδιαίας κυψελίδας. Το μέγεθος αυτών των βάσεων καθορίζεται από την ενέργεια αποκοπής (energy cutoff) και το διάνυσμα \mathbf{k} . Συγκεκριμένα, το \mathbf{k} , μπορεί να θεωρηθεί ως παράγοντας συχνότητας, με μεγάλες τιμές αυτού να υποδηλώνουν ραγδαία ταλάντωση.

Οι βάσεις επιπέδων κυμάτων είναι ιδανικές για την περιγραφή απεντοπισμένων, αργά μεταβαλλόμενων ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων, όπως αυτές στις ζώνες σθένους των μετάλλων. Ωστόσο, τα εσωτερικά ηλεκτρόνια είναι ισχυρά εντοπισμένα γύρω από τους πυρήνες και τα τροχιακά σθένους ταλαντώνονται ραγδαία στην περιοχή του πυρήνα, για να διατηρήσουν την ορθογωνιότητα. Αυτό σημαίνει ότι για την ικανοποιητική περιγραφή της περιοχής του πυρήνα χρειάζονται συναρτήσεις που ταλαντώνονται ταχύτατα, δηλαδή μία βάση επιπέδων κυμάτων με πολύ μεγάλο k_{max} . Επιπλέον, το γεγονός ότι το δυναμικό πυρήνα-ηλεκτρονίου είναι σχεδόν αδύνατο να περιγραφεί μέσω βάσης επιπέδων κυμάτων κάνει αναγκαίο να γίνεται η χρήση τους σε συνδυασμό με ψευδοδυναμικά, τα οποία είναι ενεργά δυναμικά που μοντελοποιούν την επίδραση του πυρήνα και των εσωτερικών ηλεκτρονίων²⁶.

2.4.1 Προσέγγιση Παγωμένου Πυρήνα

Οι περισσότερες χημικές και φυσικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα ηλεκτρόνια σθένους. Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δε συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς, αφού ο ισχυρός εντοπισμός τους γύρω από τον πυρήνα έχει ως αποτέλεσμα οι κυματοσυναρτήσεις τους να μην επικαλύπτονται με κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων. Επομένως, η συνεισφορά των εσωτερικών ηλεκτρονίων δεν αλλάζει σημαντικά, όταν το άτομο βρεθεί σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον, γεγονός που επιτρέπει να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια αυτά είναι “παγωμένα” γύρω από τον πυρήνα και ότι η κατανομή τους στον κρύσταλλο είναι η ίδια με την αντίστοιχη σε απομονωμένο περιβάλλον²⁷.

Η προσέγγιση αυτή δίνει τη δυνατότητα αντικατάστασης του ισχυρού δυναμικού του πυρήνα, το οποίο περιλαμβάνει τη συνεισφορά Hartree, καθώς και ένα μέρος της συνεισφοράς ανταλλαγής-συσχέτισης που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση πυρήνα-σθένους, με ένα ψευδοδυναμικό V_{ps} . Αυτό οδηγεί στη δημιουργία μια νέας εξίσωσης Schroedinger, της οποίας η κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης ψ_{ps} ονομάζεται ψευδο-κυματοσυνάρτηση. Η συνάρτηση αυτή είναι ομαλή και εν γένει μικρού πλάτους στην εσωτερική περιοχή, ενώ μιμείται την πραγματική κυματοσυνάρτηση έξω από μια επιλεγμένη απόσταση r_c από τον πυρήνα^{28,29}. Στην Εικόνα 10 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω. Η χρήση ψευδοδυναμικών κάνει το πρόβλημα απλούστερο και τους υπολογισμούς ταχύτερους.



Εικόνα 10: Το ψευδοδυναμικό $V^{PS}(r)$ και η ψευδο-κυματοσυνάρτηση $\varphi^{PS}(r)$ είναι ομαλότερα από το πραγματικό δυναμικό $V(r)$ και την πραγματική κυματοσυνάρτηση $\varphi(r)$ για απόσταση $r < r_c$ από τον πυρήνα, αλλά τα μιμούνται, για $r > r_c$ ²⁸.

2.4.2 Βασικές Κατηγορίες Ψευδοδυναμικών

Οι δύο σημαντικότερες κατηγορίες ψευδοδυναμικών είναι τα norm-conserving (NC) και τα ultrasoft (PP) ψευδοδυναμικά. Τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καλό ψευδοδυναμικό είναι τρία:

- Το ψευδοδυναμικό πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μαλακότερο (soft), δηλαδή να επιτρέπει την επέκταση των ψευδο-κυματοσυναρτήσεων με τη χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων επιπέδων κυμάτων.
- Το ψευδοδυναμικό πρέπει να μπορεί να μεταφερθεί σε πολλά διαφορετικά συστήματα εξασφαλίζοντας ακριβή αποτελέσματα ανεξαρτήτως περιβάλλοντος.

- Η πυκνότητα του ψευδό-φορτίου, δηλαδή η πυκνότητα φορτίου που παράγεται από το ψευδοδυναμικό, πρέπει να αναπαράγει την πυκνότητα σθένους όσο το δυνατόν ακριβέστερα.

Τα norm-conserving ψευδοδυναμικά ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό τα παραπάνω ζητούμενα, ιδιαίτερα τα δύο τελευταία. Σε αυτού του είδους τα ψευδοδυναμικά οι ψευδό-κυματοσυναρτήσεις κατασκευάζονται ίσες με τις πραγματικές έξω από την ακτίνα αποκοπής r_c , αλλά διαφέρουν στο εσωτερικό της, διατηρώντας όμως σταθερή τη νόρμα σε αυτή την περιοχή (33). Αυτά τα ψευδοδυναμικά συχνά ονομάζονται ημιτοπικά.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (33)$$

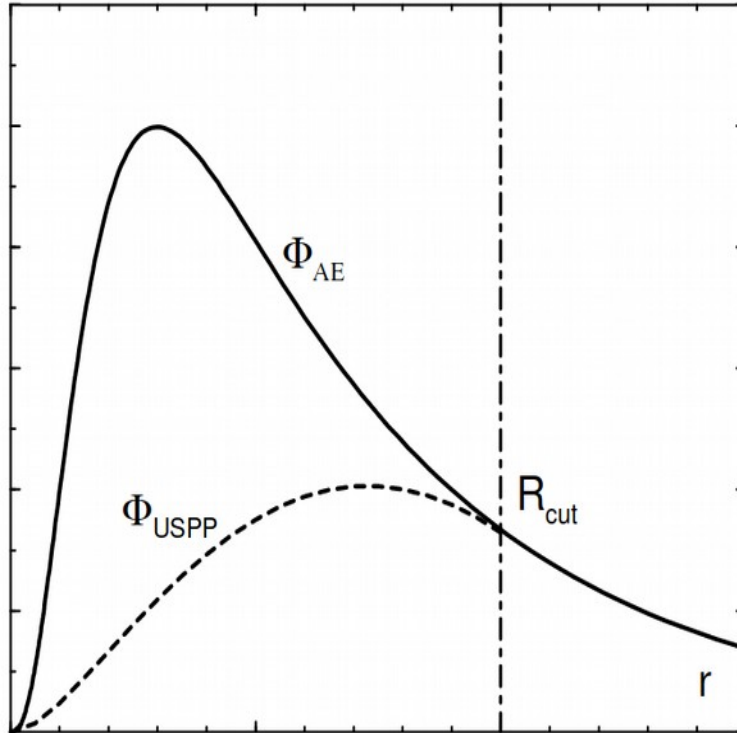
Ένα μέτρο του κατά πόσο μπορεί να μεταφερθεί ένα ψευδοδυναμικό δίνεται μέσω των λογαριθμικών παραγώγων στο r_c των κυματοσυναρτήσεων φ και φ^{PS} . Συγκεκριμένα, για να είναι ένα ψευδοδυναμικό αποτελεσματικό σε πολλά συστήματα, πρέπει να μπορεί να αναπαράγει την σχέση (34) για μεγάλο εύρος ενεργειών E . Τα norm-conserving ψευδοδυναμικά εξασφαλίζουν από κατασκευής αυτή την προϋπόθεση.

$$\frac{1}{\varphi^{PS}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr} \quad (34)$$

Αυτό στο οποίο υστερούν τα norm-conserving ψευδοδυναμικά είναι το ότι δεν είναι ιδιαίτερα μαλακά, σε αντίθεση με τα ultrasoft (“εικόνα” 11). Η διαφορά των τελευταίων είναι ότι στην περιοχή του πυρήνα μπορούν να είναι όσο το δυνατόν πιο μαλακά και για να επιτευχθεί αυτό, αφαιρείται ο περιορισμός διατήρησης της νόρμας.

Με τη χρήση ultrasoft ψευδοδυναμικών οι υπολογισμοί γίνονται γρηγορότεροι, καθώς μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των επιπέδων κυμάτων που χρησιμοποιούνται, εφόσον το r_c μπορεί να πάρει αρκετά μεγάλες τιμές σε αυτή την περίπτωση, ωστόσο εισάγει κάποιες επιπλοκές. Αρχικά, ο γεγονός ότι οι ψευδό-κυματοσυναρτήσεις έχουν την ίδια νόρμα με τις πραγματικές στην περιοχή σθένους, αλλά διαφορετική στην περιοχή του πυρήνα, συνεπάγεται ότι δεν είναι κανονικοποιημένες. Επιπλέον, η ολική πυκνότητα δεν υπολογίζεται από τη γνωστή σχέση (16), γιατί ο υπολογισμός αυτός θα έδινε λάθος φορτίο, αλλά, αντί αυτού, ένας όρος αύξησης πρέπει να προστεθεί στην περιοχή του πυρήνα. Μία τρίτη επιπλοκή, είναι ότι χωρίς τον περιορισμό της διατήρησης της νόρμας, τα ψευδοδυναμικά δεν μπορούν να μεταφερθούν με ευκολία σε άλλα συστήματα, ωστόσο το πρόβλημα αυτό είναι επιλύσιμο.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των ultrasoft ψευδοδυναμικών είναι, ότι όσο προχωρά ένας αυτοσυνεπής υπολογισμός, η συνεισφορά του αυξητικού φορτίου στην περιοχή του πυρήνα μεταβάλλεται. Το φορτίο αυτό συνεισφέρει στο δυναμικό που χρησιμοποιείται στις εξισώσεις Kohn-Sham, αλλά περιγράφεται μέσω του ψευδοδυναμικού. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι το ψευδοδυναμικό εξελίσσεται κατά τη διάρκεια του υπολογισμού, γεγονός που το κάνει προσαρμοστικό. Έτσι, αυτού του είδους τα ψευδοδυναμικά είναι πολύ μαλακά, χωρίς να θυσιάζουν την ακρίβεια του υπολογισμού και η προσαρμοστικότητά τους κάνει εφικτή την εφαρμογή τους σε μεγάλο εύρος συστημάτων.



Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση της ισχυρά εντοπισμένης κυματοσυνάρτησης εντός της περιοχής του πυρήνα σε αντιπαραβολή με την τροποποιημένη “ultrasoft” κυματοσυνάρτηση.

2.4.3 Μέθοδος Projector Augmented Wave (PAW)

Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στους υπολογισμούς DFT είναι η μέθοδος PAW. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως μεταβλητές ένα σύνολο ψευδο-κυματοσυναρτήσεων, οι οποίες περιγράφονται από επίπεδα κύματα και μετασχηματίζονται γραμμικά στις πραγματικές κυματοσυναρτήσεις. Οι ραγδαίες ταλαντώσεις των τελευταίων, γύρω από τον πυρήνα, αντιμετωπίζονται με τη χρήση σφαιρών γύρω από κάθε άτομο και ακτινικών πλεγμάτων μέσα σε αυτές τις σφαίρες. Ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός συνόλου μερικών κυμάτων και συναρτήσεων προβολής που υπολογίζονται στο απομονωμένα άτομα³⁰.

2.5 Quantum Espresso

Έχουν κατασκευαστεί πολλά λογισμικά που έχουν ως βάση τη μέθοδο DFT και χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση υλικών. Ιδιαίτερα, για προσομοιώσεις στερεών με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, ορισμένα από τα πιο δημοφιλή λογισμικά είναι το VASP³¹, το ABINIT³², το WIEN2k³³ και το QUANTUM ESPRESSO³⁴. Οι υπολογισμοί που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία έχουν γίνει με τη χρήση του λογισμικού QUANTUM ESPRESSO.

Το QUANTUM ESPRESSO είναι μια ολοκληρωμένη σουίτα από κώδικες που πραγματοποιούν υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής και προσομοιώσεις υλικών, οι οποίοι βασίζονται στη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας, σε βάσεις επιπέδων κυμάτων και ψευδοδυναμικά (NC, US και PAW) για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων-ιόντων. Είναι ένα ελεύθερο λογισμικό ανοιχτού κώδικα που έχει γραφτεί κατά κύριο λόγο σε Fortran-95, με ορισμένα κομμάτια γραμμένα σε C ή Fortran-77.

Οι κώδικες του QUANTUM ESPRESSO έχουν κατασκευαστεί γύρω από τη χρήση περιοδικών συνοριακών συνθηκών, επιτρέποντας έτσι την άμεση μεταχείριση άπειρων κρυσταλλικών συστημάτων, καθώς και μια αποδοτική σύγκλιση σε απεριοδικά αλλά εκτεταμένα συστήματα, όπως υγρά ή άμορφα υλικά. Επιπλέον, πεπερασμένα συστήματα, όπως μόρια, μπορούν να μελετηθούν μέσω υπέρ-κυψελίδων (supercells). Οι ατομικές πυρηνικές περιοχές μπορούν να περιγραφούν με τη χρήση ψευδοδυναμικών, ενώ ένας μεγάλος αριθμός από διαφορετικά συναρτησιοειδή ανταλλαγής-συσχέτισης είναι διαθέσιμα, τόσο στα πλαίσια των προσεγγίσεων LDA και GGA, αλλά και πιο προηγμένα, όπως meta-GGA και υβριδικά συναρτησιοειδή.

Το QUANTUM ESPRESSO δίνει πολλές δυνατότητες στο χρήστη και ορισμένες από αυτές είναι αρκετά εξειδικευμένες. Οι βασικοί υπολογισμοί που μπορούν να πραγματοποιηθούν μέσω αυτού είναι οι παρακάτω:

- υπολογισμός των τροχιακών Kohn-Sham και των ενεργειών απομονωμένων ή εκτεταμένων/περιοδικών συστημάτων και θεμελιωδών καταστάσεων αυτών
- πλήρης δομική βελτιστοποίηση των μικροσκοπικών (ατομικές συντεταγμένες) και μακροσκοπικών (μοναδιαία κυψελίδα) βαθμών ελευθερίας
- προσομοίωση μαγνητικών συστημάτων
- εντοπισμός σαγματικών σημείων και μεταβατικών καταστάσεων με βελτιστοποίηση της διαδρομής μετάβασης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο NEB (nudged elastic band)
- ab initio δυναμική μορίων
- Density-Functional Perturbation Theory (DFPT), για τον υπολογισμό παραγώγων της συνολικής ενέργειας, που παρέχουν πληροφορίες για τα φωνόνια
- βαλλιστική αγωγιμότητα στο πλαίσιο της θεωρίας Landauer-Buttiker
- δημιουργία συναρτήσεων Wannier, εντοπισμένων στο μέγιστο δυνατό βαθμό
- υπολογισμός παραμέτρων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)
- υπολογισμός φασμάτων απορρόφησης K-edge ακτίνων X^{35}

Από τις παραπάνω δυνατότητες, στην παρούσα εργασία αξιοποιούνται οι τέσσερις πρώτες, με κύριους στόχους τον προσδιορισμό των δομών ισορροπίας διαφόρων, ως επί το πλείστον ημιαγωγικών, υλικών, την εξαγωγή πληροφοριών για αυτά, όπως είναι οι

πυκνότητες καταστάσεων και τα διαγράμματα ζωνών, και τη μελέτη της διάχυσης ιόντων μέσα σε αυτά τα υλικά.

2.5.1 Αρχείο Εισόδου

Για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί μέσω του QUANTUM ESPRESSO χρειάζεται τουλάχιστον ένα αρχείο εισόδου στο οποίο αρχικοποιούνται όλες οι απαραίτητες παράμετροι για τους υπολογισμούς. Μετά το τέλος του υπολογισμού έχουν παραχθεί ένα αρχείο εξόδου, ένα αρχείο που καταγράφει τα σφάλματα του υπολογισμού, εάν υπάρχουν, και, σε ορισμένους υπολογισμούς, επιπλέον αρχεία με πληροφορίες για το εξεταζόμενο σύστημα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αρχεία εισόδου PWscf, όπως αυτό που ακολουθεί:

```
&control
  calculation = 'vc-relax'
!  restart_mode = 'restart',
  nstep = 200, etot_conv_thr = 1.d-6, forc_conv_thr = 1.d-5,
  prefix='cspbi3-alpha', outdir = 'output'
/
&system
 ibrav = 0,
  nat = 5, ntyp = 3, ecutwfc = 100,
  occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton', degauss = 0.015,
!  vdw_corr = 'grimme-d2'
  input_dft = 'pbe0'
/
&electrons
  diagonalization = 'david', mixing_beta = 0.7, conv_thr = 1.d-7
/
&ions
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
&cell
  cell_dynamics = 'bfgs', press = 0
/

ATOMIC_SPECIES
Cs 132.91 Cs.pw91-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
Pb 207.20 Pb.pw91-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
I 126.90 I.pw91-n-kjpaw_psl.0.2.UPF

K_POINTS (automatic)
12 12 12 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
6.389373494 0.000000000 0.000000000
0.000000000 6.389373494 0.000000000
0.000000000 0.000000000 6.389373494

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Cs 0.500000000 0.500000000 0.500000000
Pb 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
I 0.500000000 0.000000000 0.000000000
I 0.000000000 0.500000000 0.000000000
I 0.000000000 0.000000000 0.500000000
```

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, το αρχείο εισόδου είναι χωρισμένο σε πεδία και σε κάθε ένα από αυτά αρχικοποιούνται παράμετροι που αφορούν ένα διαφορετικό κομμάτι του υπολογισμού.

- Στο πεδίο `&control` περιέχονται οι παράμετροι που αφορούν τον ίδιο τον υπολογισμό και καθορίζουν το είδος του, αλλά και χαρακτηριστικά όπως το φάκελο στον οποίο θα αποθηκεύονται τα αρχεία εξόδου και τα όρια σύγκλισης των υπολογιζόμενων μεγεθών.
- Στο πεδίο `&system` ορίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του συστήματος, όπως ο αριθμός των ατόμων και των τύπων ατόμων που το αποτελούν, το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος (όταν είναι μηδέν, το πρόγραμμα δεν τον θεωρεί δεδομένο) και η κινητική ενέργεια αποκοπής των κυματοσυναρτήσεων. Άλλες πληροφορίες που μπορούν να οριστούν σε αυτό το πεδίο είναι το επιθυμητό συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης (αν δεν οριστεί σε αυτό το πεδίο, καθορίζεται από το ψευδοδυναμικό), η ύπαρξη πόλωσης σπιν ή η ύπαρξη δυνάμεων Van der Waals.
- Στα πεδία `&electrons`, `&ions` και `&cell` καθορίζονται παράμετροι που αφορούν τα ηλεκτρόνια, τα ιόντα και την κυψελίδα αντίστοιχα
- Στο πεδίο `ATOMIC_SPECIES` ορίζονται τα στοιχεία του συστήματος, μέσω της ονομασίας, της ατομικής μάζας τους και ενός ψευδοδυναμικού. Για κάθε στοιχείο υπάρχουν πολλά ψευδοδυναμικά και το σημαντικό είναι σε έναν υπολογισμό να χρησιμοποιούνται ίδιου τύπου ψευδοδυναμικά για όλα τα στοιχεία.
- Στο πεδίο `K_POINTS` καθορίζονται τα σημεία στα οποία θα πραγματοποιηθεί ολοκλήρωση στην πρώτη ζώνη Brillouin για τον υπολογισμό των επιθυμητών μεγεθών.
- Στο πεδίο `CELL_PARAMETERS` αρχικοποιείται το κρυσταλλικό πλέγμα.
- Στο πεδίο `ATOMIC_POSITIONS` αρχικοποιούνται οι θέσεις των ατόμων στο πλέγμα.

2.6 Το Υπολογιστικό Σύστημα ARIS³⁶

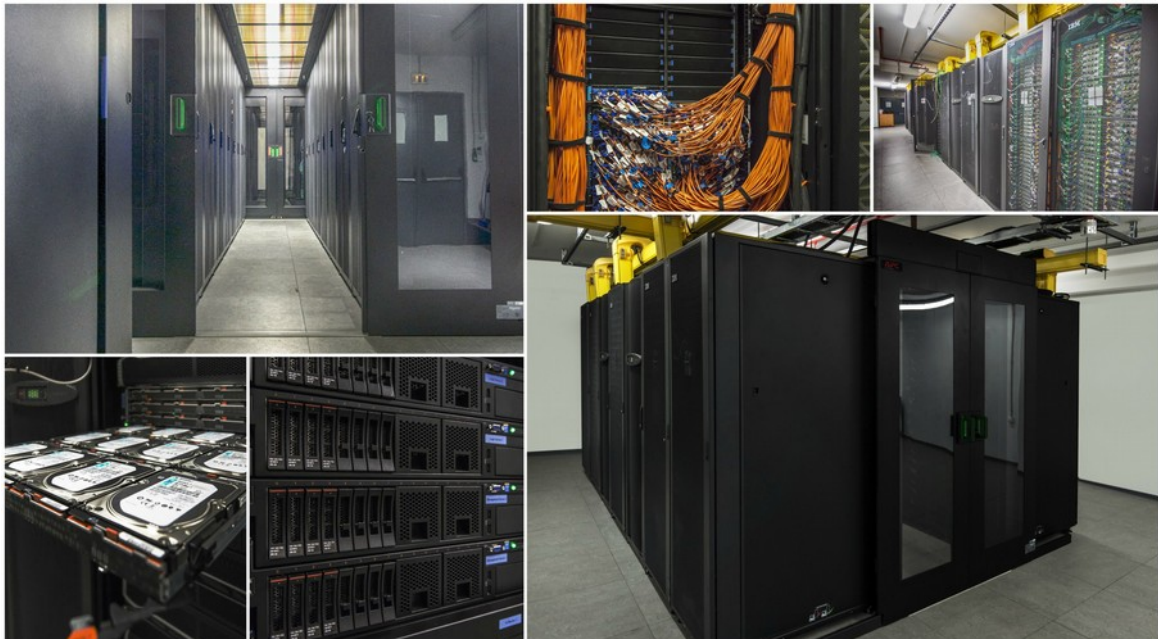
Οι υπερυπολογιστές είναι υπολογιστικά συστήματα που αξιοποιούνται σε επιστημονικές εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν την εκτέλεση πολλών εκατομμυρίων μαθηματικών πράξεων ή την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται μέσω του QUANTUM ESPRESSO είναι αρκετά απαιτητικοί, για το λόγο αυτό αξιοποιήθηκε το υπολογιστικό σύστημα ARIS (“εικόνα” 12) για την διεκπεραίωσή τους. Η πρόσβαση στο ARIS είναι ανοιχτή για όλους τους επιστήμονες και ερευνητές, οι οποίοι εργάζονται σε ελληνικά εκπαιδευτικά ή/και ερευνητικά ιδρύματα.

Το ARIS (Advanced Research Information System) είναι το ισχυρότερο σύστημα στην Ελλάδα, για επιστημονικές εφαρμογές και τέθηκε σε λειτουργία το 2015 από την ΕΔΕΤ Α.Ε.. Η μέγιστη υπολογιστική ισχύς του συστήματος είναι 444 TFlop/s, δηλαδή μπορεί να εκτελέσει 444 τρισεκατομμύρια μαθηματικές πράξεις το δευτερόλεπτο, ενώ προσφέρει πολλαπλές δυνατότητες επεξεργασίας δεδομένων. Για το σύστημα αρχείων δεδομένων του, το ARIS υλοποιεί την τεχνολογία General Parallel File System (GPFS) της IBM,

προσφέροντας 2 PetaBytes αποθηκευτικού χώρου στους χρήστες του. Επιπλέον, διαθέτει αρχιεακά συστήματα αποθήκευσης για παλαιότερα αρχεία των χρηστών.

Το ARIS χρησιμοποιεί το λειτουργικό σύστημα Linux και η αλληλεπίδραση με το σύστημα γίνεται μέσω γραμμής εντολών (και όχι από γραφικό περιβάλλον). Η σύνδεση στο σύστημα γίνεται με χρήση του πρωτοκόλλου ssh (secure shell), το οποίο επιτρέπει στο χρήστη να συνδεθεί μέσω Internet από το δικό του υπολογιστή και να χρησιμοποιεί έναν απομακρυσμένο υπολογιστή από το τερματικό. Η μεταφορά αρχείων από και προς το ARIS γίνεται με αντίστοιχα πρωτόκολλα (scp ή sftp) .

Για να πραγματοποιήσει το QUANTUM ESPRESSO έναν υπολογισμό μέσω του ARIS, πρέπει ο υπολογισμός να περιγραφεί ως εργασία σε ένα αρχείο batch και να αποσταλεί σε ένα σύστημα χρονοπρογραμματισμού που αναλαμβάνει να το δρομολογήσει για εκτέλεση. Η δρομολόγηση γίνεται μέσω κατάλληλης εντολής στο τερματικό. Σε περίπτωση που δεν είναι διαθέσιμοι οι απαραίτητοι πόροι για την εκτέλεση μιας εργασίας, αυτή μπαίνει σε ουρά προτεραιότητας και εκτελείται όταν ελευθερωθούν οι απαραίτητοι πόροι.



Εικόνα 12: Το υπολογιστικό σύστημα ARIS

3 Ο Περοβσκίτης $APbI_3$ ($A = Cs, MA, FA$)

Τα τελευταία χρόνια οι περοβσκίτες της μορφής $APbX_3$, με το A να είναι Cs ή κάποιο οργανικό μόριο και το X να είναι αλογόνο, έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον, λόγω των εντυπωσιακών οπτοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ιδιότητες αυτές σε συνδυασμό με την εύκολη κατεργασία τους μέσω διαλυμάτων, έκαναν τους περοβσκίτες αυτούς πολύ καλή επιλογή για χρήση ως απορροφητές σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επιπλέον, για τη χρήση τους αξιοποιήθηκε η γνώση που είχε αποκτηθεί από την ανάπτυξη της τεχνολογίας των οργανικών φωτοβολταϊκών και των φωτοβολταϊκών φωτοευαίσθητης χρωστικής. Ωστόσο, τα υλικά αυτά είναι πιθανόν κατάλληλα και για χρήση σε άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως αισθητήρες, LEDs και φωτοκατάλυση^{37,38}.

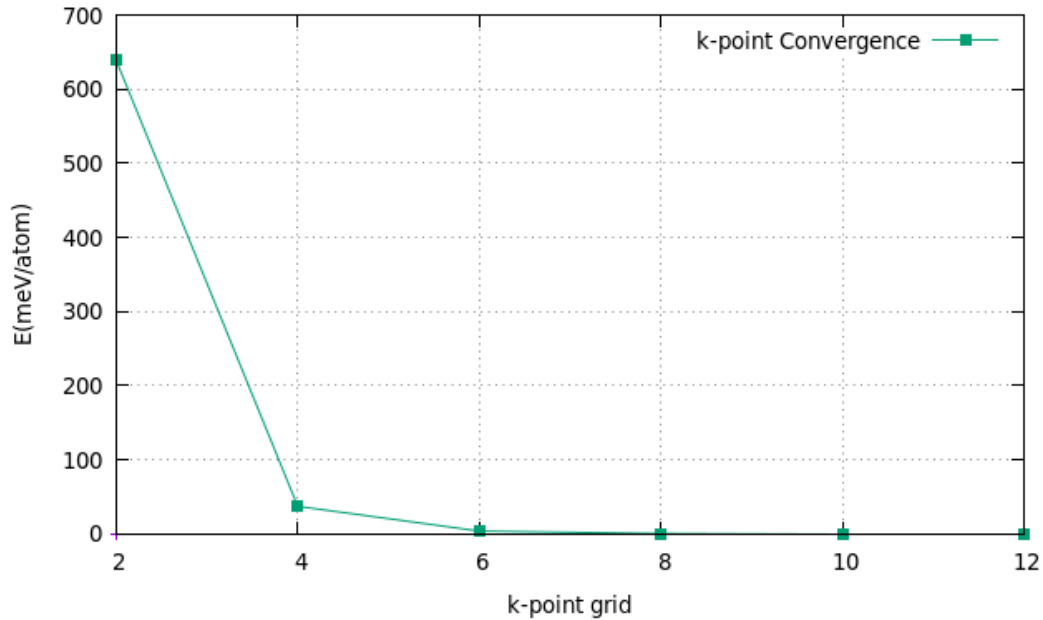
3.1 $CsPbI_3$

3.1.1 Προσδιορισμός Φυσικών Ιδιοτήτων με Υπολογισμούς DFT

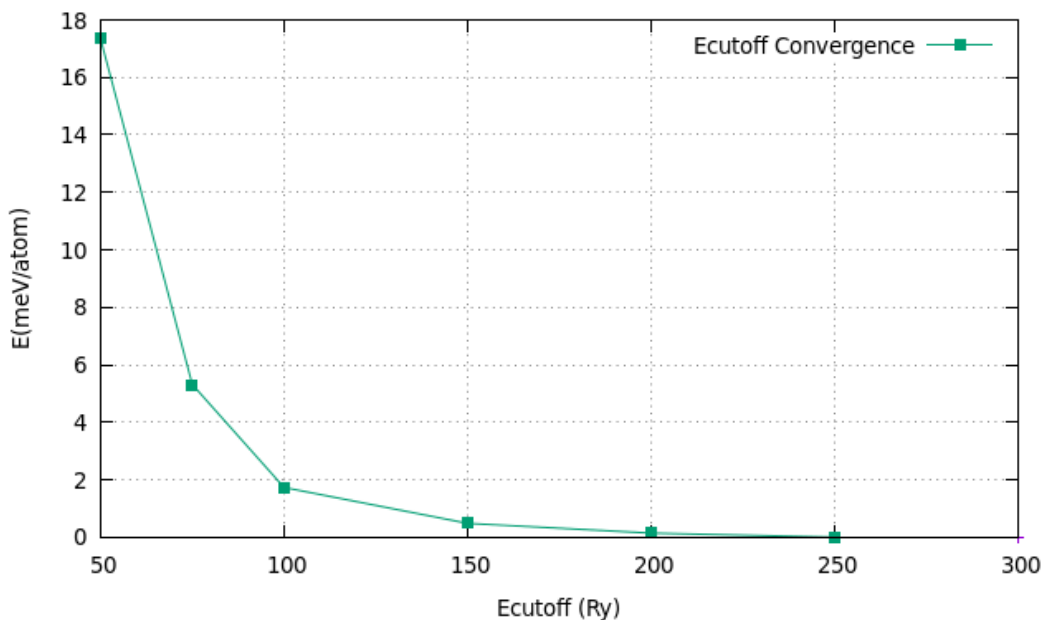
Αρχικά, παρουσιάζεται η μελέτη ενός γνωστού υλικού, συγκεκριμένα του κυβικού περοβσκίτη α - $CsPbI_3$, η οποία πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εξοικείωση με το QUANTUM ESPRESSO, αλλά και για να εξακριβωθεί η εγκυρότητα και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων που προκύπτουν μέσω αυτού.

Το $CsPbI_3$ είναι ένας περοβσκίτης που έχει ερευνηθεί εντατικά τα τελευταία χρόνια. Στην κυβική του μορφή (α - $CsPbI_3$) ο περοβσκίτης αυτός παρουσιάζει κατάλληλο ενεργειακό χάσμα για χρήση σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες μικρότερες από $320^\circ C$ η κυβική δομή δεν είναι σταθερή και μετασχηματίζεται σε ορθορομβική (δ - $CsPbI_3$) με χάσμα αρκετά μεγαλύτερο από το επιθυμητό³⁹. Τα τελευταία χρόνια γίνονται σημαντικές προσπάθειες, ορισμένες από αυτές επιτυχείς^{40,41}, για τη σταθεροποίηση της κυβικής δομής του $CsPbI_3$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κυρίως μέσω κατασκευής νανοδομών του περοβσκίτη. Τόσο για τη σταθεροποίηση, όσο και για τη βέλτιστη χρήση του σε εφαρμογές, είναι απαραίτητη η καλή γνώση των ιδιοτήτων του.

Στους υπολογισμούς DFT για τη χαλάρωση της δομής του α - $CsPbI_3$ και την εξαγωγή των διαστάσεων του πλέγματος χρησιμοποιήθηκαν ψευδοδυναμικά στο πλαίσιο της μεθόδου PAW και το GGA συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης PW91 με πλέγμα σημείων της πρώτης ζώνης Brillouin (k -πλέγμα) $12 \times 12 \times 12$ και ενέργεια αποκοπής 100 Ry. Για την επιλογή των κατάλληλων k -πλέγματος και ενέργειας αποκοπής πραγματοποιήθηκε χαλάρωση της δομής για διάφορες τιμές αυτών και ελέγχθηκε η σύγκλιση της ενέργειας. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στις εικόνες 13 και 14.



Εικόνα 13: Έλεγχος της σύγκλισης της υπολογιζόμενης ενέργειας για διάφορα k -πλέγματα.



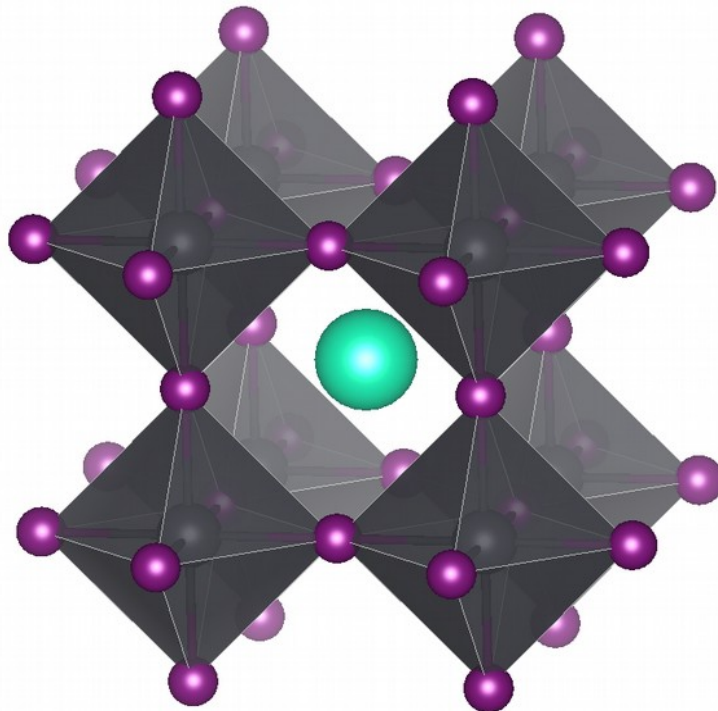
Εικόνα 14: Έλεγχος της σύγκλισης της υπολογιζόμενης ενέργειας για διάφορες τιμές της ενέργειας αποκοπής.

Ο όρος χαλάρωση αναφέρεται στον προσδιορισμό της θέσης ισορροπίας των ιόντων της εξεταζόμενης δομής και για να πραγματοποιηθεί είναι απαραίτητη η γνώση των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα. Οι δυνάμεις αυτές δίνονται από την εξίσωση (35), ο πρώτος όρος της οποίας δίνει τη δύναμη που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος, ενώ ο δεύτερος όρος προκύπτει από το θεώρημα Hellmann-Feynman και αφορά τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ηλεκτρονίου. Σε κάθε κύκλο της αυτοσυνεπούς επίλυσης των

εξισώσεων Kohn-Sham υπολογίζεται και η δύναμη που ασκείται στα ιόντα. Τα ιόντα αντιμετωπίζονται σαν κλασικά σωματίδια που υπακούν στο δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, επομένως η θέση ισορροπίας τους είναι αυτή για την οποία η συνισταμένη δύναμη είναι μηδέν.

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) - \langle \psi_0 | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_0 \rangle \quad (35)$$

Στην Εικόνα 15 παρουσιάζεται η δομή του α -CsPbI₃. Για την απεικόνιση των δομών χρησιμοποιείται το πρόγραμμα VESTA⁴². Όπως φαίνεται στην εικόνα, ο περοβσκίτης έχει την τυπική δομή που αναφέρθηκε νωρίτερα, δηλαδή, αποτελείται από οκτάεδρα PbI₆ που δημιουργούν μία κοιλότητα, στις μέση της οποίας βρίσκεται το Cs. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι η παράμετρος πλέγματος της δομής είναι 6.39 Å, ενώ πειραματικά η παράμετρος αυτή έχει βρεθεί 6.29 Å⁵⁴, επομένως υπάρχει καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 15: Η κυβική δομή α -CsPbI₃. (Cs = γαλάζιο, Pb = γκρι, I = μωβ)

3.1.1.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Μία από τις δυνατότητες που παρέχει η μέθοδος DFT και αξιοποιείται σε αυτή την εργασία, είναι ο προσδιορισμός της πυκνότητας καταστάσεων και του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών των εξεταζόμενων δομών. Για τους αντίστοιχους υπολογισμούς στον περοβσκίτη α -CsPbI₃ χρησιμοποιήθηκαν k-πλέγμα 6×6×6 και ενέργεια αποκοπής 75 Ry. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και υπολογισμοί στους οποίους έχει ληφθεί υπόψη η σύζευξη

σπιν – τροχιακής στροφορμής (Spin-Orbit Coupling ή SOC), η οποία έχει αποδειχτεί ότι παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτών με βάση το Pb⁴⁷. Για τους τελευταίους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν norm-conserving ψευδοδυναμικά και το συναρτησιοειδές PBE.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τους υπολογισμούς χρησιμοποιείται βάση επιπέδων κυμάτων, της οποίας η κατασκευή βασίζεται στο θεώρημα Bloch, επομένως οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος γράφονται στη μορφή:

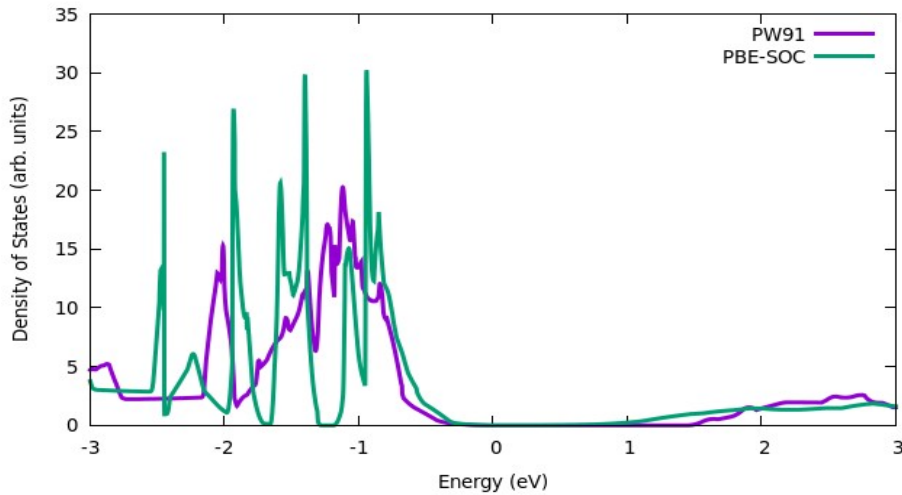
$$\psi_i = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (36)$$

όπου \mathbf{G} είναι διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος και \mathbf{k} τα σημεία του αντιστρόφου χώρου. Για τη διερεύνηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ενός υλικού πρέπει να λυθεί η εξίσωση του Schroedinger για όλα τα σημεία \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin, τα οποία είναι άπειρα. Εφόσον αυτό είναι αδύνατο, στην πράξη αρκεί να επιλεγθεί ένας αριθμός “ειδικών σημείων \mathbf{k} ”, ανάλογα με το σχήμα και τις συμμετρίες της εκάστοτε δομής, και στη συνέχεια να υπολογιστούν οι ιδιοτιμές της ενέργειας, $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ συναρτήσει αυτών των σημείων. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον τελευταίο υπολογισμό παρουσιάζονται γραφικά σε ένα διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, κατά μήκος μιας διαδρομής υψηλής συμμετρίας που διαμορφώνεται από τα “ειδικά σημεία \mathbf{k} ”, στο οποίο ουσιαστικά περιγράφονται οι ενεργειακές ζώνες τις οποίες μπορεί να καταλάβει ένα ηλεκτρόνιο. Επιπλέον, η πυκνότητα καταστάσεων στη βάση επιπέδων κυμάτων δίνεται από την εξίσωση:

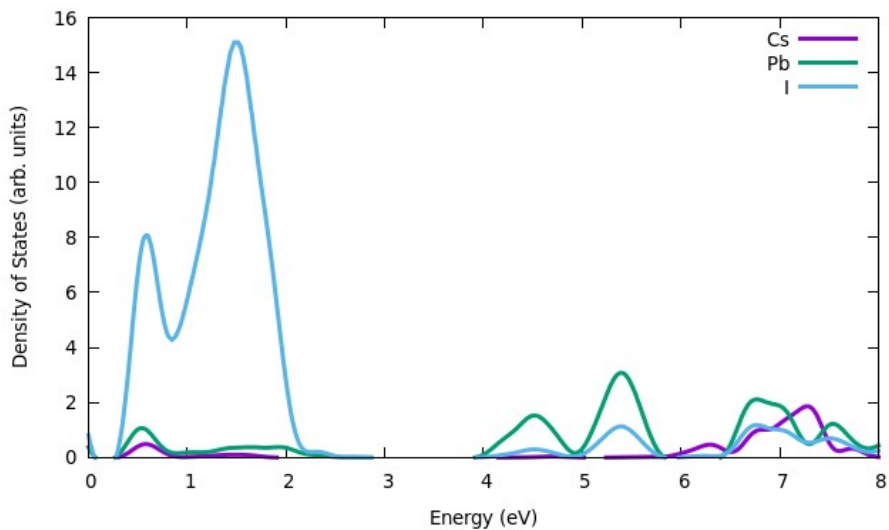
$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (37)$$

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

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, υπολογισμοί που συμπεριλαμβάνουν τη σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής δίνουν ένα ενεργειακό χάσμα (0.31 eV) που είναι πολύ μικρότερο αυτού που δίνουν οι υπολογισμοί χωρίς SOC (1.44 eV). Ωστόσο, στην πρώτη περίπτωση, η πυκνότητα καταστάσεων υπολογίζεται πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική μέχρι το 1 eV περίπου και αυξάνεται για μεγαλύτερες ενέργειες. Σε αντίστοιχη εργασία τα αποτελέσματα για το ενεργειακό χάσμα ήταν 1.56 με GGA-PBE και 1.11 με LDE συναρτησιοειδές⁴⁴, ενώ πειραματικά το χάσμα έχει βρεθεί 1.73 eV⁴³. Επιπλέον, στην Εικόνα 17 παρουσιάζεται το διάγραμμα της συνεισφοράς κάθε ατόμου στην πυκνότητα καταστάσεων του α -CsPbI₃. Όπως γίνεται φανερό, η κορυφή της ζώνης σθένους του περοβσκίτη διαμορφώνεται κυρίως από I, ενώ ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας κυριαρχείται από Pb και σε μικρό ποσοστό I. Το Cs συνεισφέρει ελάχιστα στη διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών, γύρω από το επίπεδο Fermi. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με προηγούμενη εργασία, όπου χρησιμοποιήθηκαν SOC και HSE υβριδικό συναρτησιακό⁴⁴.

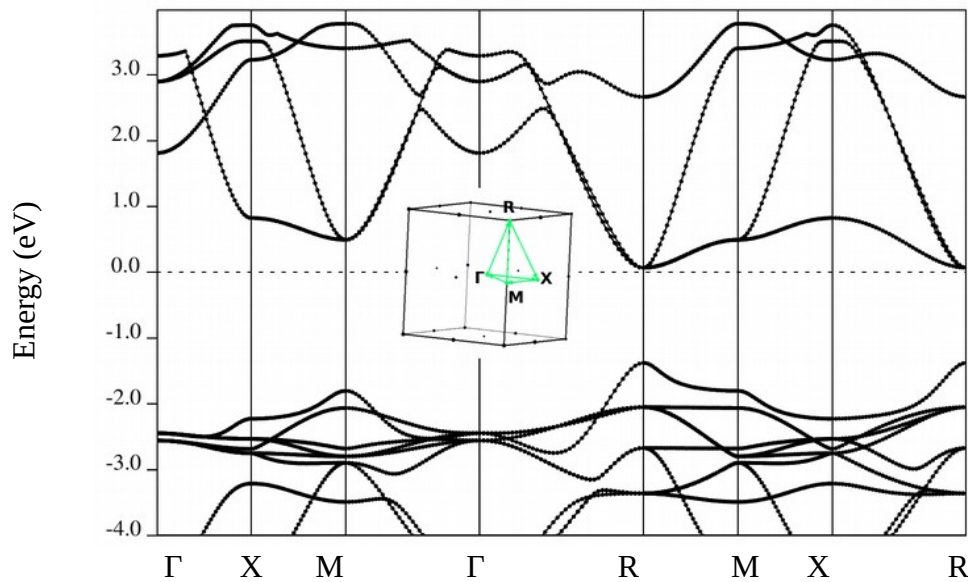


Εικόνα 16: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τον κυβικό περοβσκίτη $\alpha\text{-CsPbI}_3$. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί το μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.445 eV και 0.308 eV χωρίς SOC και με SOC αντίστοιχα.

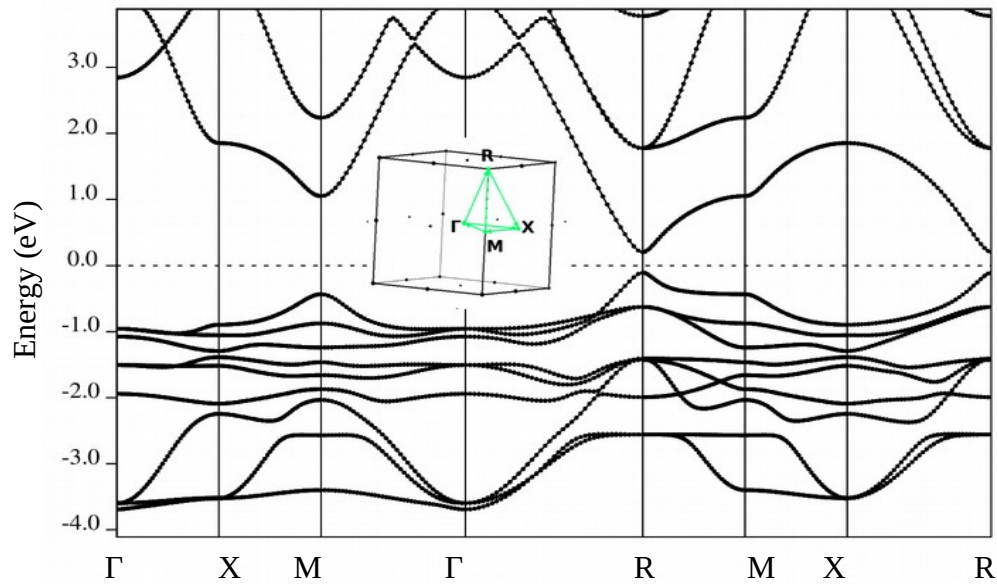


Εικόνα 17: Διάγραμμα της συνεισφοράς κάθε ατόμου στην πυκνότητα καταστάσεων του περοβσκίτη $\alpha\text{-CsPbI}_3$ γύρω από το επίπεδο Fermi. Η ζώνη σθένους κυριαρχείται από συνεισφορές I και η ζώνη αγωγιμότητας από συνεισφορές Pb. ($E_{\text{fermi}}=2.77$ eV)

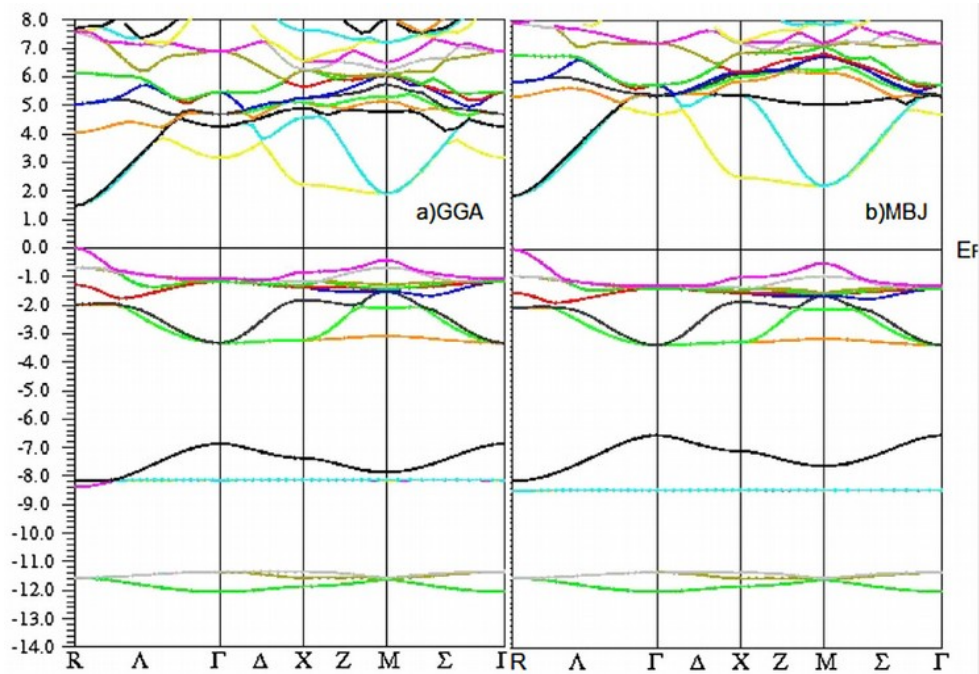
Στις Εικόνες 18 και 19 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το α -CsPbI₃, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R, χωρίς SOC και με SOC αντίστοιχα. Εκτός από τη διαφορά στο ενεργειακό χάσμα, η προσθήκη SOC στους υπολογισμούς οδηγεί σε διαφορετική μορφολογία των ενεργειακών ζωνών. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή της ζώνης σθένους γίνεται πιο ομαλή με SOC και οι αποστάσεις μεταξύ των ζωνών αυξάνονται, με αποτέλεσμα την άρση ορισμένων εκφυλισμών. Στη ζώνη αγωγιμότητας, όμως, η αύξηση των αποστάσεων είναι περισσότερο αισθητή, με αποτέλεσμα στον πυθμένα της ζώνης αυτής να βρίσκεται μια ζώνη σχεδόν απομονωμένη από τις υπόλοιπες. Επίσης, το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εμφανίζεται οξύτερο με SOC, ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο R. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με την εργασία του Afsari και των συνεργατών του (Εικόνα 20) που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο των προσεγγίσεων GGA και mbj-GGA (meta-GGA προσέγγιση)⁴⁴.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το α -CsPbI₃, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Άμεσο ενεργειακό χάσμα 1.445 eV στο R⁴⁴.



Εικόνα 19: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το α -CsPbI₃ με SOC, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Άμεσο ενεργειακό χάσμα 0.308 eV στο R.



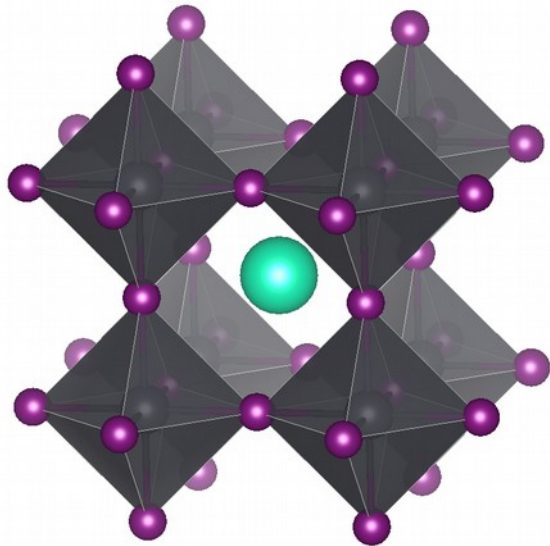
Εικόνα 20: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το α -CsPbI₃, όπως προέκυψε από την εργασία του Afsari και των συνεργατών του, μέσω των προσεγγίσεων GGA και *mbj*-GGA⁴⁴.

Τα παραπάνω έδωσαν τις βάσεις για τους υπολογισμούς που ακολουθούν στη συνέχεια. Καταρχάς, κατανοήθηκαν κάποιες βασικές δυνατότητες που παρέχονται από το QUANTUM ESPRESSO, αλλά και οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Επιπλέον, οι συγκρίσεις των παραπάνω αποτελεσμάτων, με πειραματικές τιμές ή τιμές που προέκυψαν από υπολογισμούς άλλων εργασιών, οδηγούν στη διαπίστωση ότι τα αποτελέσματα των μελετών είναι αρκετά ρεαλιστικά και αξιόπιστα. Φυσικά, για κάθε υλικό πρέπει να προσδιορίζονται οι απαραίτητες προσεγγίσεις, καθώς οι μεταβλητές παράμετροι που υπεισέρχονται σε έναν υπολογισμό είναι πολλές και διαφορετικοί συνδυασμοί αυτών μπορεί να δώσουν πολύ διαφορετικά αποτελέσματα.

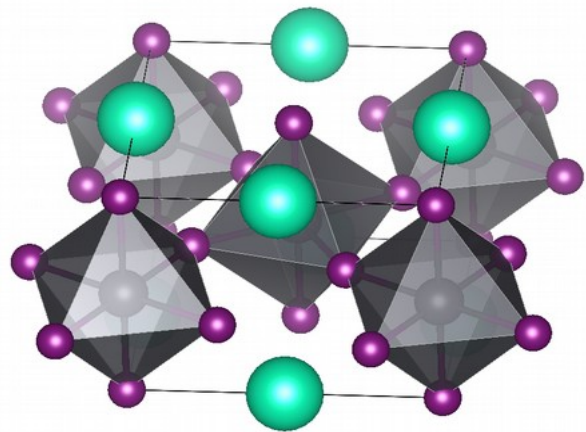
3.1.2 Οι Διάφορες Μορφές του CsPbI₃

Το CsPbI₃ μπορεί να βρίσκεται σε μία από τέσσερις διαφορετικές φάσεις. Η πρώτη είναι η κυβική (α -CsPbI₃), η οποία έχει ήδη περιγραφεί και παρουσιάζεται στην Εικόνα 21. Ονομάζεται μαύρη (black phase) και έχει επιθυμητές ηλεκτρονικές ιδιότητες, κυρίως λόγω του εύρους του ενεργειακού χάσματος, όμως είναι σταθερή μόνο σε μεγάλες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η σταθερότερη δομή (δ -CsPbI₃) είναι ορθορομβική, ονομάζεται κίτρινη και παρουσιάζεται στην Εικόνα 24. Επιπλέον, υπάρχουν μία ακόμη ορθορομβική δομή με καλύτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες από τη δ (γ -CsPbI₃) και μία τετραγωνική (β -CsPbI₃), οι οποίες παρουσιάζονται στις Εικόνες 23 και 22 αντίστοιχα.

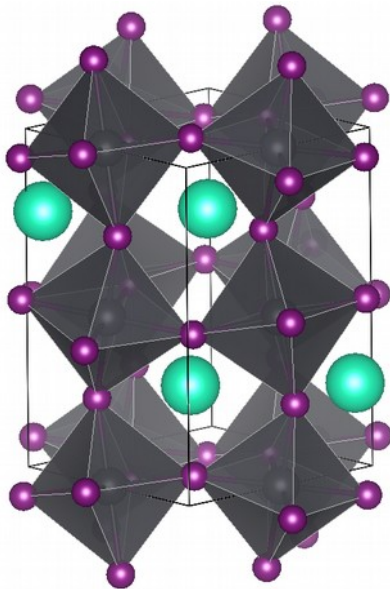
Η διερεύνηση των τεσσάρων δομών έχει ενδιαφέρον, καθώς τρεις στις τέσσερις έχουν οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες που θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμες σε διάφορες εφαρμογές, ενώ πιθανόν να είναι δυνατή η σταθεροποίησή τους, με μεθόδους παρόμοιες με αυτές που επιχειρείται η σταθεροποίηση του κυβικού CsPbI₃. Η χαλάρωση στις διάφορες δομές πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της προσέγγισης PAW και με χρήση συναρτησιοειδούς PW91. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν k-πλέγμα 12×12×12, 6×6×6, 6×6×6, 6×12×4 και ενέργεια αποκοπής 100 Ry, 150 Ry, 75 Ry, 75 Ry, για το α -, β -, γ -, και δ - CsPbI₃ αντίστοιχα. Οι τιμές των παραμέτρων πλέγματος που προέκυψαν από τους υπολογισμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, καθώς και αντίστοιχες πειραματικές τιμές που έχουν προκύψει από άλλες εργασίες.



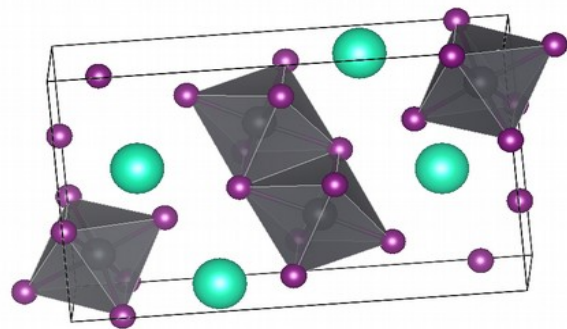
Εικόνα 21: Η κυβική δομή $\alpha\text{-CsPbI}_3$ ($\text{Cs} =$ γαλάζιο, $\text{Pb} =$ γκρι, $\text{I} =$ μωβ)



Εικόνα 22: Η τετραγωνική δομή $\beta\text{-CsPbI}_3$ ($\text{Cs} =$ γαλάζιο, $\text{Pb} =$ γκρι, $\text{I} =$ μωβ)



Εικόνα 23: Η ορθορομβική δομή $\gamma\text{-CsPbI}_3$ ($\text{Cs} =$ γαλάζιο, $\text{Pb} =$ γκρι, $\text{I} =$ μωβ)



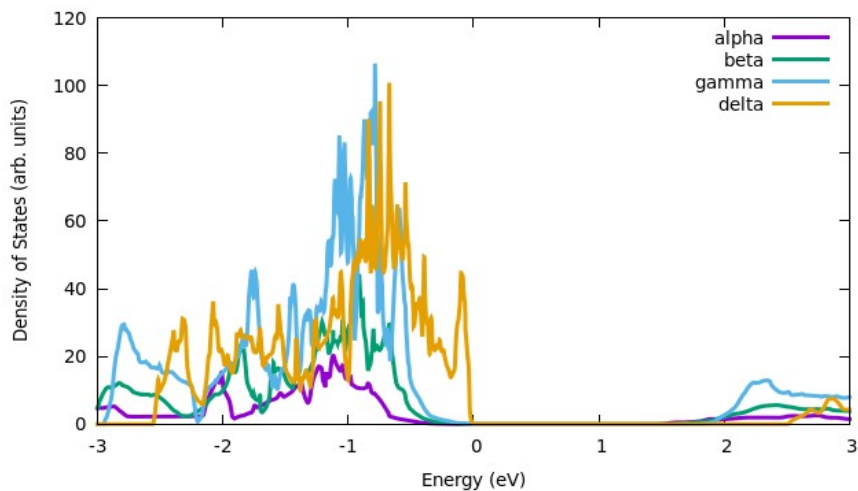
Εικόνα 24: Η σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες ορθορομβική (κίτρινη) δομή $\delta\text{-CsPbI}_3$ ($\text{Cs} =$ γαλάζιο, $\text{Pb} =$ γκρι, $\text{I} =$ μωβ)

Πίνακας 1: Παράμετροι πλέγματος για τις διάφορες δομές του CsPbI_3 .

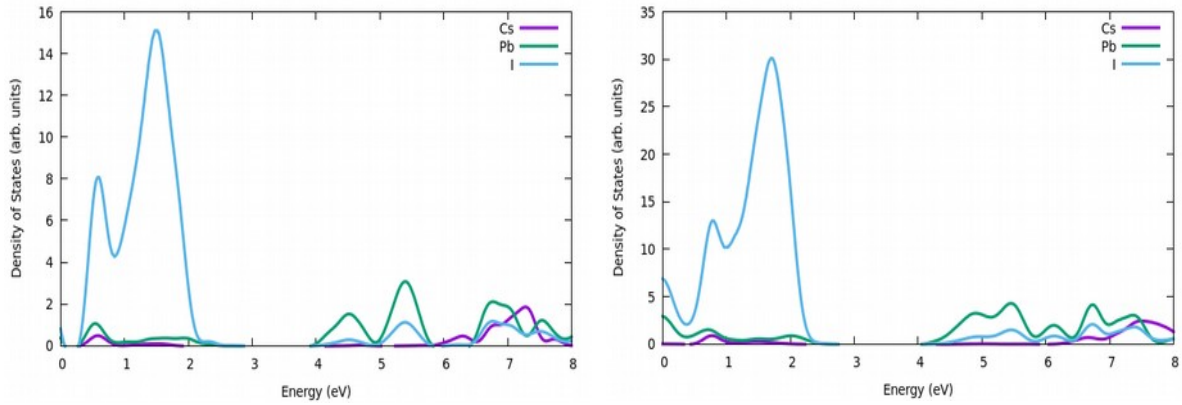
Παράμετροι Πλέγματος	a(Å)		b(Å)		c(Å)	
	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.
Κυβική α-	6.39	6.29 ⁴⁵	-	-	-	-
Τετραγωνική β-	8.83	-	-	-	6.48	-
Ορθορομβική γ-	8.73	8.65 ⁴⁶	9.09	8.82 ⁴⁶	12.62	12.52 ⁴⁶
Κίτρινη Ορθορομβική δ-	10.86	10.46 ⁴⁵	4.87	4.80 ⁴⁵	18.18	17.78 ⁴⁵

3.1.2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

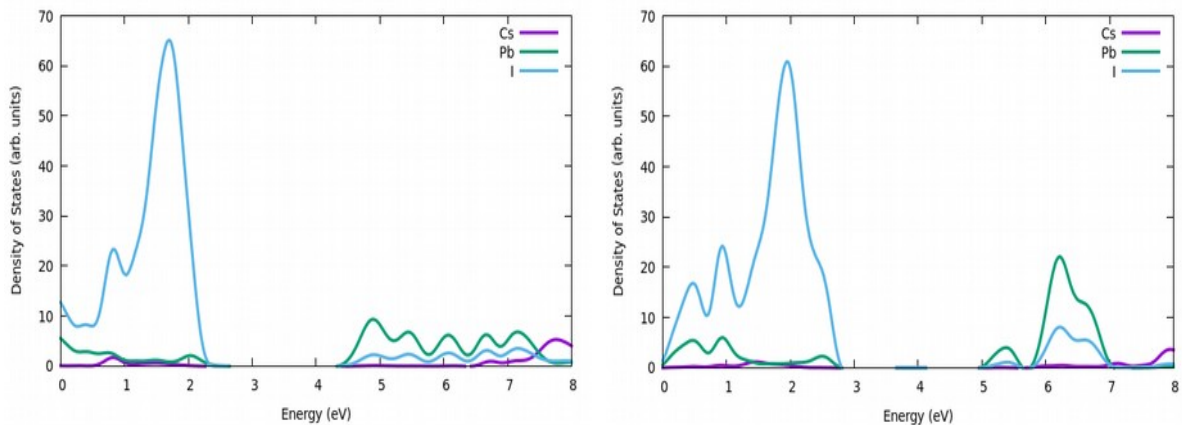
Οι υπολογισμοί για την πυκνότητα καταστάσεων και το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών των δομών του CsPbI_3 πραγματοποιήθηκαν με k-πλέγμα $6 \times 6 \times 6$ και ενέργεια αποκοπής 75 Ry. Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 25, ενώ οι συνεισφορά των ατόμων στην πυκνότητα καταστάσεων των δομών παρουσιάζεται στις Εικόνες 26 και 27.



Εικόνα 25: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τις διάφορες δομές του CsPbI_3 . Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί το μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.45 eV, 1.56 eV, 1.79 eV και 2.51 eV για το α-, β-, γ- και δ- CsPbI_3 αντίστοιχα.



Εικόνα 26: Διάγραμμα της συνεισφοράς κάθε ατόμου στην πυκνότητα καταστάσεων των α- (αριστερά, $E_{fermi} = 2.77 \text{ eV}$) και β- (δεξιά, $E_{fermi} = 4.15 \text{ eV}$) CsPbI_3 .



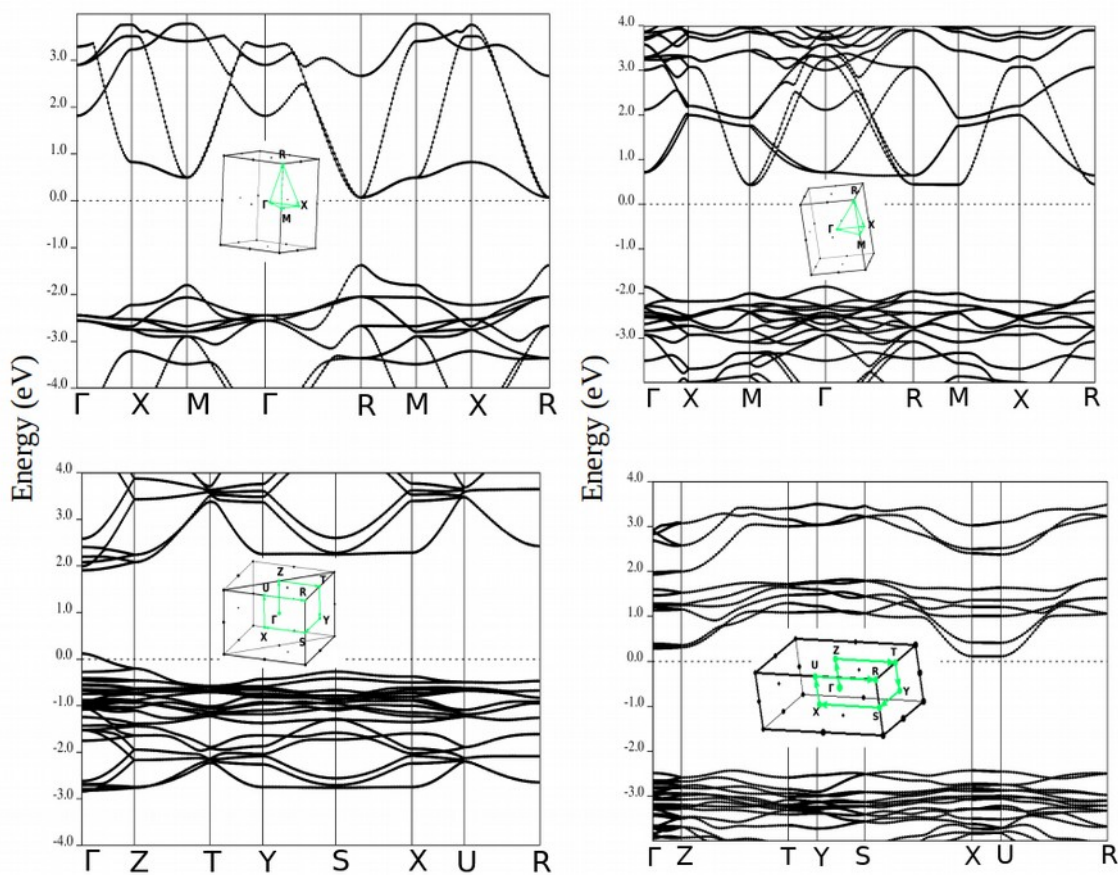
Εικόνα 27: Διάγραμμα της συνεισφοράς κάθε ατόμου στην πυκνότητα καταστάσεων των γ- (αριστερά, $E_{fermi} = 4.42 \text{ eV}$) και δ- (δεξιά, $E_{fermi} = 5.05 \text{ eV}$) CsPbI_3 .

Οι τιμές που υπολογίστηκαν για τα ενεργειακά χάσματα είναι 1.45 eV, 1.56 eV, 1.79 eV και 2.51 eV για το α-, β-, γ- και δ- CsPbI_3 αντίστοιχα. Σε άλλη εργασία, με χρήση του υβριδικού συναρτησιοειδούς HSE και συμπεριλαμβανομένης της σύζευξης σπιν – τροχιακής στροφορμής, τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.63 eV, 1.96 eV και 2.34 eV για το α-, γ- και δ- CsPbI_3 αντίστοιχα⁴⁶. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά σε αυτές που υπολογίστηκαν για την παρούσα εργασία, παρά τη χρήση διαφορετικών προσεγγίσεων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτών με βάση το Pb, ωστόσο, οι υπολογισμοί DFT χωρίς SOC, δίνουν αποτελέσματα πολύ κοντά στα πειραματικά, λόγω μιας τυχαίας αντιστάθμισης σφάλματος ανάμεσα σε SOC και φαινόμενα πολλών-σωμάτων⁴⁷. Επομένως, η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής είναι απαραίτητη στους υπολογισμούς και ο συνδυασμός με υβριδικό συναρτησιοειδές μπορεί να οδηγήσει σε αποτελέσματα αρκετά κοντά στα πραγματικά. Στην παρούσα εργασία δεν πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με

υβριδικά συναρτησιοειδή, αφού, παρά το γεγονός ότι επιχειρήθηκε η χρήση τους, οι υπολογιστικές απαιτήσεις αποδείχτηκαν αρκετά μεγάλες.

Από τα διαγράμματα των Εικόνων 26 και 27 είναι προφανές ότι οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας των διαφόρων δομών CsPbI_3 κυριαρχούνται από παρόμοιες συνεισφορές. Συγκεκριμένα, η κορυφή της ζώνης σθένους σχηματίζεται κυρίως από I, ενώ ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας κυριαρχείται από Pb και σε μικρότερο ποσοστό I. Το Cs δε φαίνεται να συνεισφέρει στη διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών, γύρω από τη ζώνη Fermi. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με άλλες εργασίες, στις οποίες χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων^{44,46}.

Στη συνέχεια, ακολουθούν τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R για τα α - και β - και της Γ -Z-T-Y-S-X-U-R για τα γ - και δ - CsPbI_3 . Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 28.



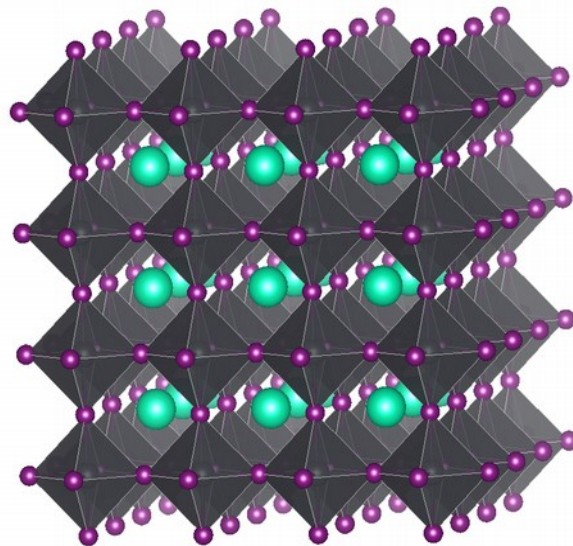
Εικόνα 28: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τα α - (πάνω αριστερά), β - (πάνω δεξιά), γ - (κάτω αριστερά) και δ - (κάτω δεξιά) CsPbI_3 κατά μήκος των διαδρομών υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R για τα α - και β - και της Γ -Z-T-Y-S-X-U-R για τα γ - και δ - CsPbI_3 . Τα αντίστοιχα ενεργειακά χάσματα είναι 1.45 eV, 1.56 eV, 1.79 eV και 2.51 eV.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, η κυβική δομή του CsPbI_3 εμφανίζει άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο R και το γ - CsPbI_3 στο Γ . Στην τετραγωνική δομή, το μέγιστο της ζώνης σθένους εμφανίζεται στο Γ και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας στα

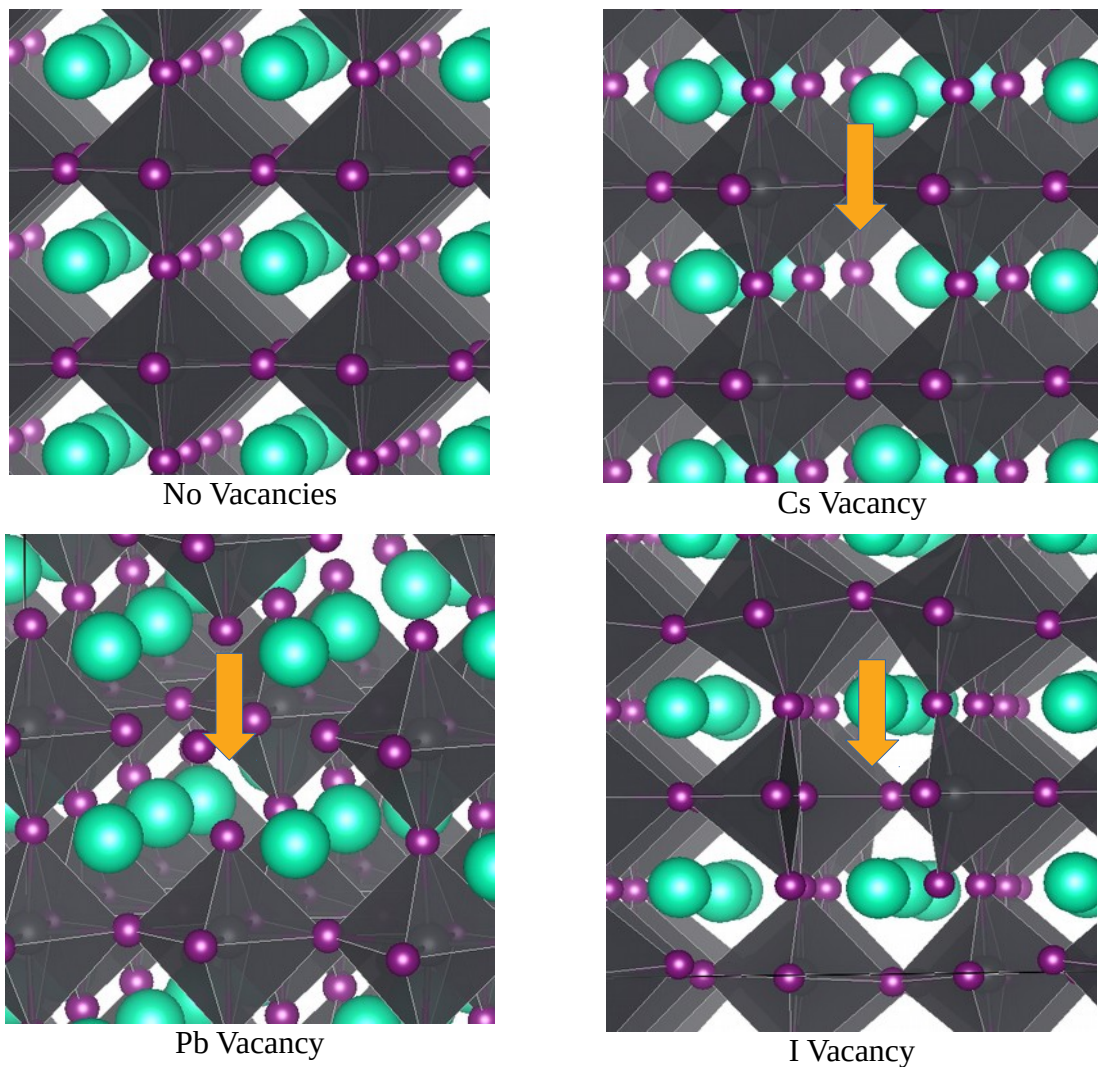
R και M, επομένως δεν έχει άμεσο χάσμα. Η κορυφή της ζώνης σθένους της κίτρινης φάσης είναι σχεδόν επίπεδη σε όλη τη διαδρομή υψηλής συμμετρίας, ενώ στα σημεία X και U εμφανίζεται το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Η φάση αυτή έχει, όπως ήταν αναμενόμενο, πολύ μεγάλο ενεργειακό χάσμα για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά. Τα αποτελέσματα για το γ - συμφωνούν με άλλη εργασία⁴⁶.

3.1.2.2 Ενδογενείς Ατέλειες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κατεργασία των περοβσκιτών πραγματοποιείται μέσω διαλυμάτων, γεγονός που αναπόφευκτα οδηγεί στη δημιουργία ατελειών. Οι ατέλειες αυτές επηρεάζουν το διαχωρισμό, την επανασύνδεση και γενικά τη μεταφορά των φορέων και, κατά συνέπεια, τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών κελιών⁴⁸, επομένως θεωρείται σκόπιμο να μελετηθούν. Για την παρούσα εργασία μελετήθηκε μια συγκεκριμένη κατηγορία ατελειών, οι κενές θέσεις, για την κυβική δομή του CsPbI_3 που είναι η πιο διαδεδομένη. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν $3 \times 3 \times 3$ υπερκυψελίδες (supercells) 135 ατόμων και στο πλαίσιο της μεθόδου PAW χρησιμοποιήθηκαν PW91 συναρτησιοειδή, $k=0$ και ενέργεια αποκοπής 100 Ry. Οι υπερκυψελίδες (Εικόνα 29) δημιουργούνται με περιοδική επανάληψη της θεμελιώδους κυψελίδας και είναι πολύ χρήσιμα στη μελέτη ατελειών. Για να γίνει όσο το δυνατόν ακριβέστερη η προσομοίωση των απομονωμένων ατελειών, οι ατέλειες δεν πρέπει να αλληλεπιδρούν με τις περιοδικές τους επαναλήψεις, επομένως όσο μεγαλύτερο είναι το supercell, τόσο πιο ακριβής είναι η προσομοίωση, ωστόσο αυξάνεται και το υπολογιστικό κόστος. Οι δομές που μελετήθηκαν παρουσιάζονται την Εικόνα 30. Οι κενές θέσεις υποδεικνύονται με τα πορτοκαλί βέλη.



Εικόνα 29: Σχηματική αναπαράσταση μιας υπερκυψελίδας.



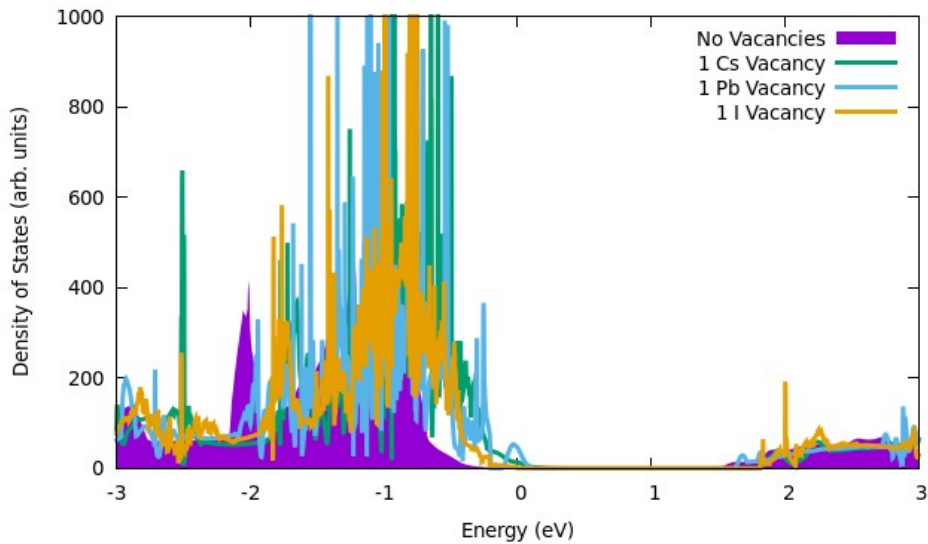
Εικόνα 30: Σχηματική αναπαράσταση των *supercells* του α - CsPbI_3 χωρίς ατέλειες και με κενές θέσεις. Τα πορτοκαλί βέλη υποδεικνύουν τις κενές θέσεις. Στις περίπτωση κενής θέσης Cs και κενής θέσης Pb τα κοντινότερα στην οπή άτομα Cs πλησιάζουν ελαφρώς την οπή. Στην περίπτωση κενής θέσης I, τα γειτονικά πολύεδρα της οπής παραμορφώνονται ελαφρώς. (Cs = γαλάζιο, Pb = γκρι, I = μωβ)

Επιπλέον, ελέγχθηκε η πιθανότητα συσσώρευσης κενών θέσεων I, αλλά δε φαίνεται να υπάρχει τέτοια τάση. Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση των απόλυτων τιμών της ενέργειας των δομών χωρίς κενές θέσεις (E_{v_0}), με μία κενή θέση (E_{v_1}) και με δύο κενές θέσεις (E_{v_2}) και διαπιστώθηκε ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$|E_{v_0}| + |E_{v_2}| \leq 2|E_{v_1}|$$

Για τις παραπάνω δομές υπολογίστηκε επίσης η πυκνότητα καταστάσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 31. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της μεθόδου PAW με χρήση PW91 συναρτησιοειδών, k-πλέγμα $2 \times 2 \times 2$ και ενέργεια αποκοπής 75 Ry. Οι πυκνότητες καταστάσεων των δομών με μία κενή θέση δε φαίνεται να διαφέρουν ιδιαίτερα μεταξύ τους, αλλά ούτε και με την αντίστοιχη της δομής χωρίς ατέλειες. Αυτό είναι μία

απόδειξη της ανοχής της δομής σε ατέλειες, μία από τις εξαιρετικές ιδιότητες του περοβσκίτη, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν είναι 1.6 eV για την περίπτωση της κενής θέσης Pb και 1.45 eV για τις περιπτώσεις με κενή θέση Cs και I, επομένως είναι πολύ κοντά στο ενεργειακό χάσμα των 1.45 eV που υπολογίστηκε με την ίδια μέθοδο, για τη δομή χωρίς ατέλειες, ωστόσο στις περιπτώσεις με κενή θέση Cs και I, το επίπεδο Fermi βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους.

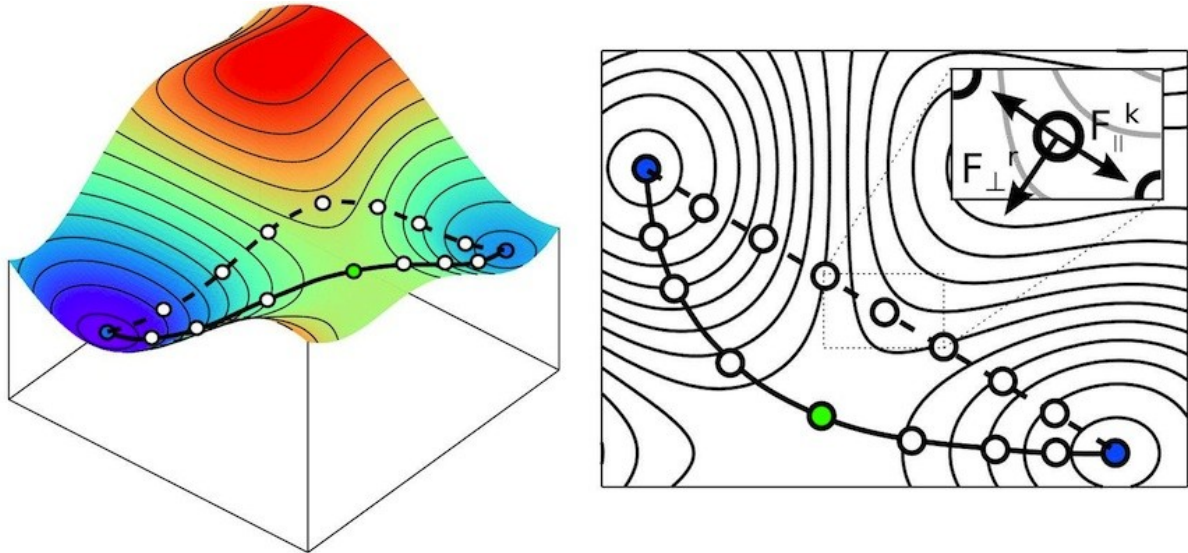


Εικόνα 31: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τις δομές του α -CsPbI₃ με κενές θέσεις, σε σύγκριση με το αντίστοιχο της δομής χωρίς ατέλειες. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.45 eV, 1.8 eV, 1.6 eV και 1.8 eV για τη δομή χωρίς ατέλειες και για τη δομή με μία κενή θέση Cs, Pb και I, αντίστοιχα.

Για τη δομή με μία κενή θέση I, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του φράγματος διάχυσης των κενών θέσεων μέσα στη δομή, δηλαδή η ενέργεια που πρέπει να ξεπεραστεί για να διαχυθεί η κενή θέση σε κάποιο άλλο σημείο του πλέγματος. Στην πραγματικότητα δε διαχέεται η κενή θέση, αλλά ένα άτομο από κάποια γειτονική θέση διαχέεται και καταλαμβάνει τη θέση που ήταν κενή, αφήνοντας πίσω του μία άλλη. Για το σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά μονοπάτια, των οποίων οι αρχικές και τελικές θέσεις παρουσιάζονται στις Εικόνες 33, 34 και 35.

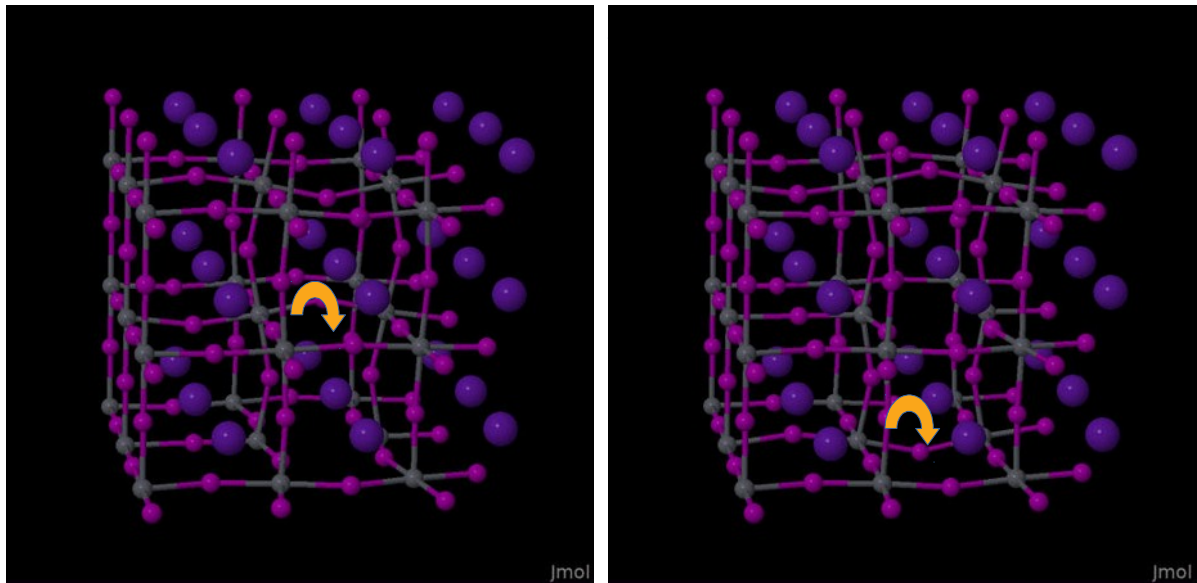
Για τον υπολογισμό του φράγματος διάχυσης, το QUANTUM ESPRESSO χρησιμοποιεί τη μέθοδο NEB (Nudged Elastic Band). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εύρεση σαγματικών σημείων και ελαχίστων διαδρομών ενέργειας ανάμεσα σε αρχικές και τελικές καταστάσεις, μέσω ελαχιστοποίησης ενός αριθμού ενδιάμεσων εικόνων κατά μήκος της διαδρομής. Παραδείγματος χάρη, για τη μελέτη της διάχυσης ενός ατόμου, από μία θέση του κρυσταλλικού πλέγματος σε μία άλλη, αρχικά ορίζεται μία πιθανή διαδρομή που μπορεί να ακολουθήσει το άτομο κατά τη διάχυσή του. Στη συνέχεια επιλέγεται ένας αριθμός ενδιάμεσων σημείων ή εικόνων αυτής της διαδρομής. Για κάθε εικόνα υπολογίζεται η

χαμηλότερη δυνατή ενέργεια και ταυτόχρονα διατηρείται σταθερή η απόσταση από τις γειτονικές εικόνες. Η βελτιστοποίηση γίνεται με την προσθήκη δυνάμεων ελατηρίου κατά μήκος της διαδρομής, μεταξύ των εικόνων, και με την προβολή της συνιστώσας της δύναμης που οφείλεται στο κάθετο στη διαδρομή δυναμικό⁴⁹. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου παρουσιάζεται στην εικόνα 32⁵⁰.



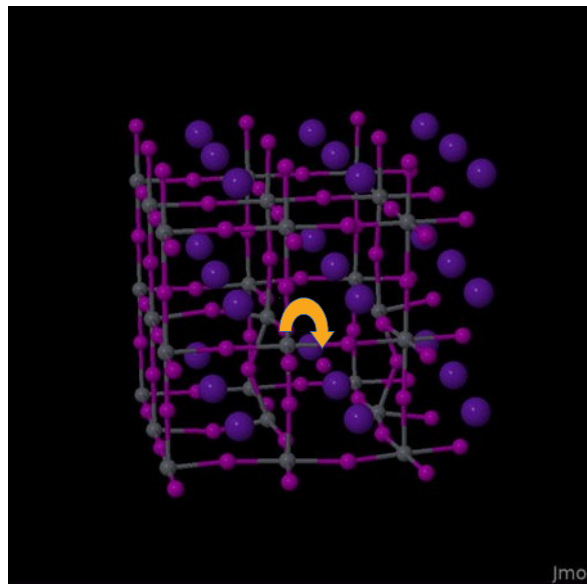
Εικόνα 32: Η βασική αρχή της μεθόδου Nudged Elastic Band (NEB). Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη διαδρομή που υποτίθεται αρχικά και η συνεχής γραμμή δείχνει τη διαδρομή ελάχιστης ενέργειας που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου NEB. Η πράσινη τελεία αντιστοιχεί στο σαγματικό σημείο της διαδρομής, δηλαδή στο σημείο με τη μέγιστη ενέργεια⁵⁰.

Στις διαδρομές που ακολουθούν τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται. Στην πρώτη διαδρομή η κενή θέση μεταπηδά στην απέναντι γραμμή του πλέγματος και το φράγμα διάχυσης υπολογίστηκε 0.82 eV, το μεγαλύτερο εκ των τριών. Στη δεύτερη διαδρομή, η κενή θέση μεταφέρεται μέσα στο ίδιο οκτάεδρο, σε ένα από τα επίπεδα Pb-I. Η διαδρομή αυτή έχει το μικρότερο φράγμα, 0.24 eV, ενώ σύμφωνα με άλλη εργασία, τη διαδρομή αυτή ακολουθούν τα ιόντα I στο εσωτερικό του MAPbI_3 ⁴⁸. Στην τρίτη διαδρομή η κενή θέση μεταφέρεται κατά μήκος της γραμμής στην οποία βρίσκεται και το αντίστοιχο φράγμα υπολογίστηκε 0.31 eV. Επομένως, τα ιόντα I είναι πιο πιθανό να διαχυθούν στο εσωτερικό του CsPbI_3 μέσω της διαδρομής 2. Στις Εικόνες 36, 37 και 38 παρουσιάζεται η ενέργεια που υπολογίστηκε για κάθε εικόνα, δηλαδή σε καθένα από τα ενδιάμεσα σημεία, στα οποία χωρίστηκαν οι πιθανές διαδρομές διάχυσης για τους υπολογισμούς.



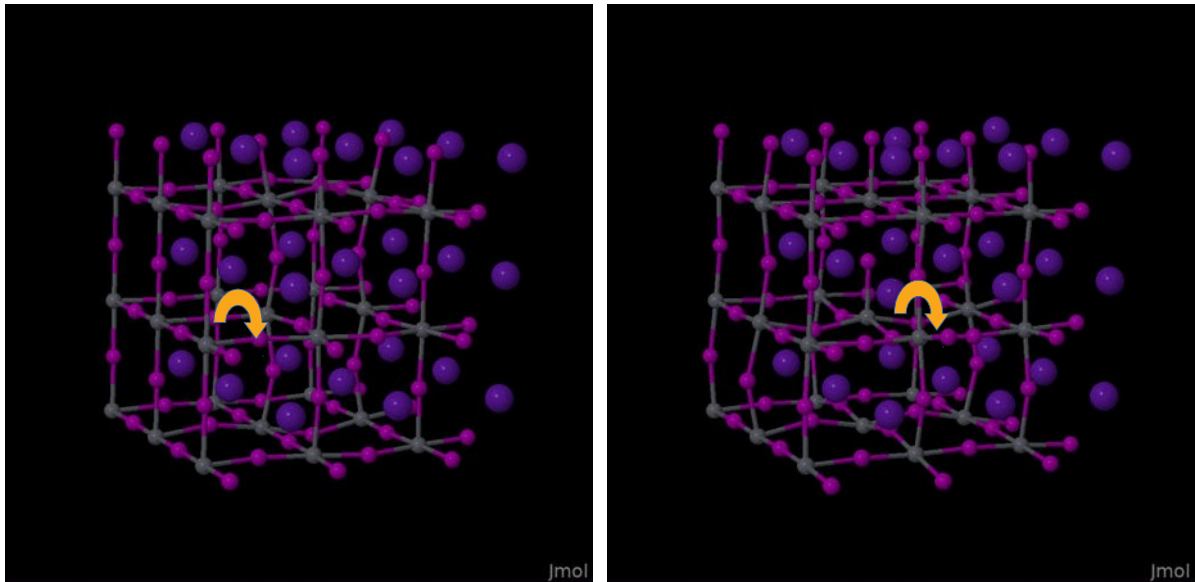
(1)

(3)



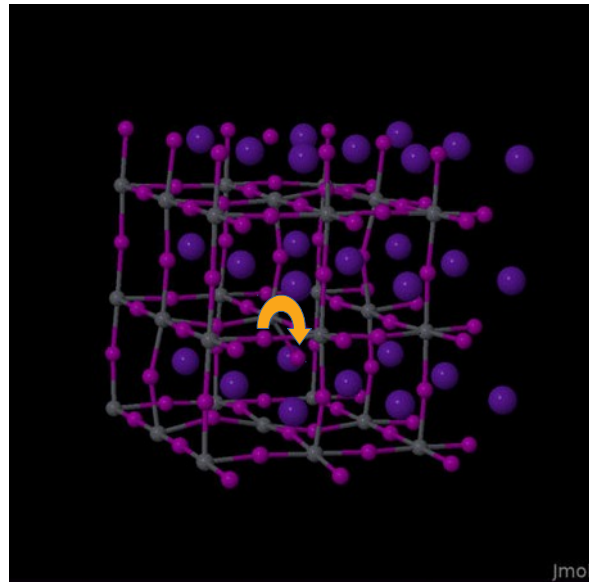
(2)

Εικόνα 33: 1η πιθανή διαδρομή διάχυσης του I στο CsPbI_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται. Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.82 eV.



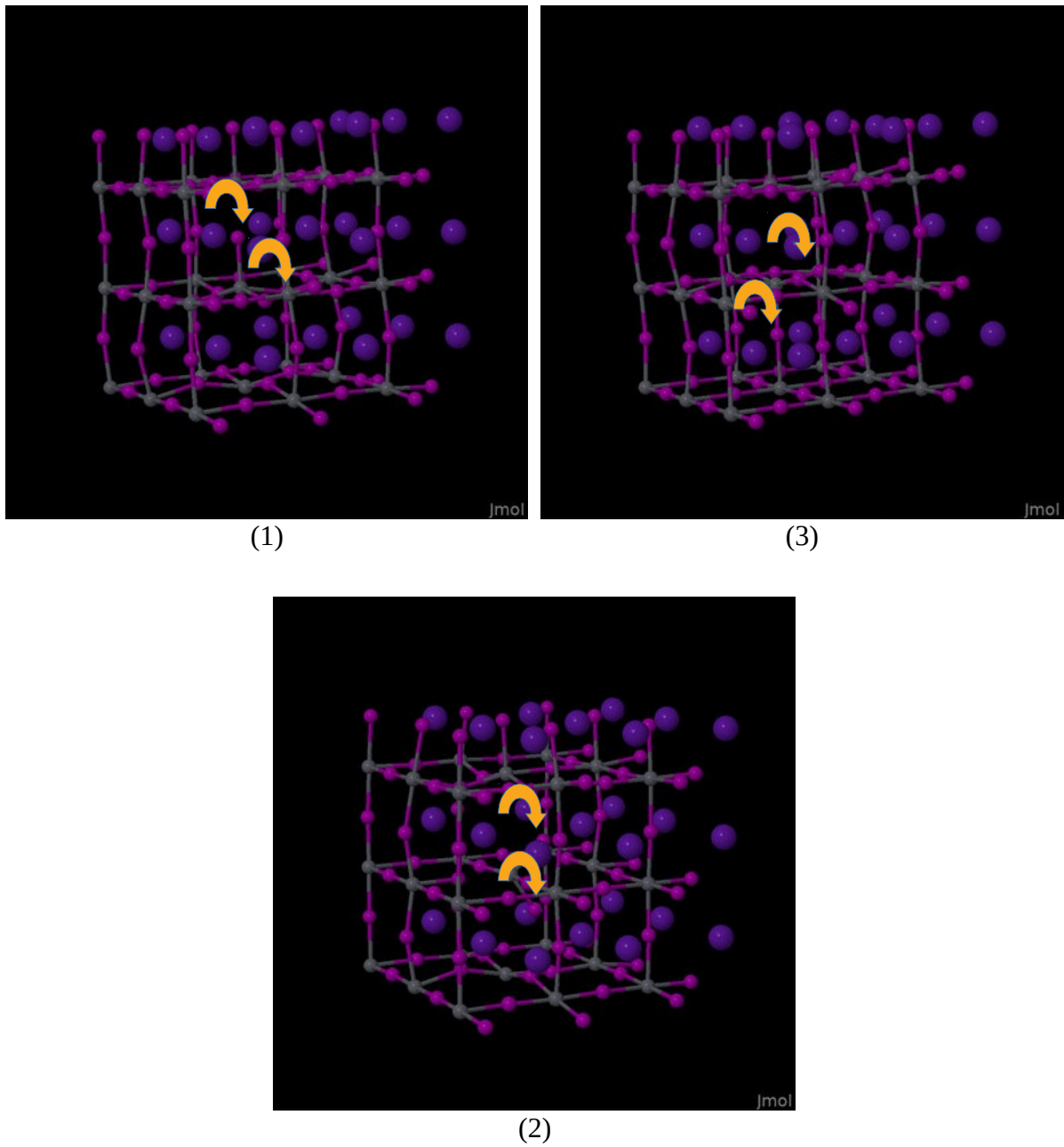
(1)

(3)

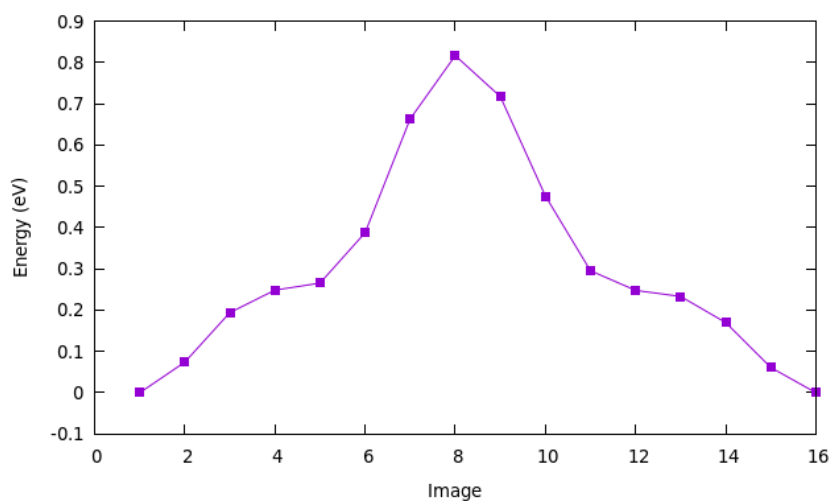


(2)

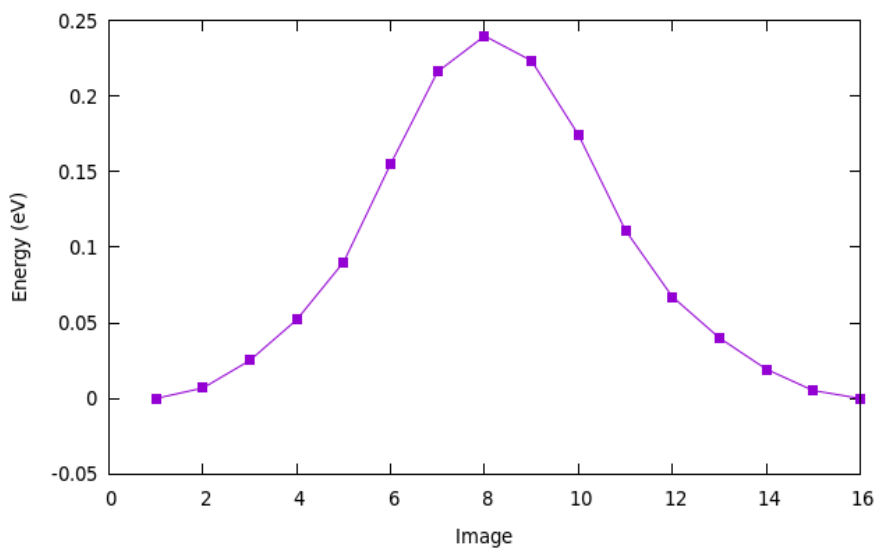
Εικόνα 34: 2η πιθανή διαδρομή διάχυσης του I στο CsPbI_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται. Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.24 eV.



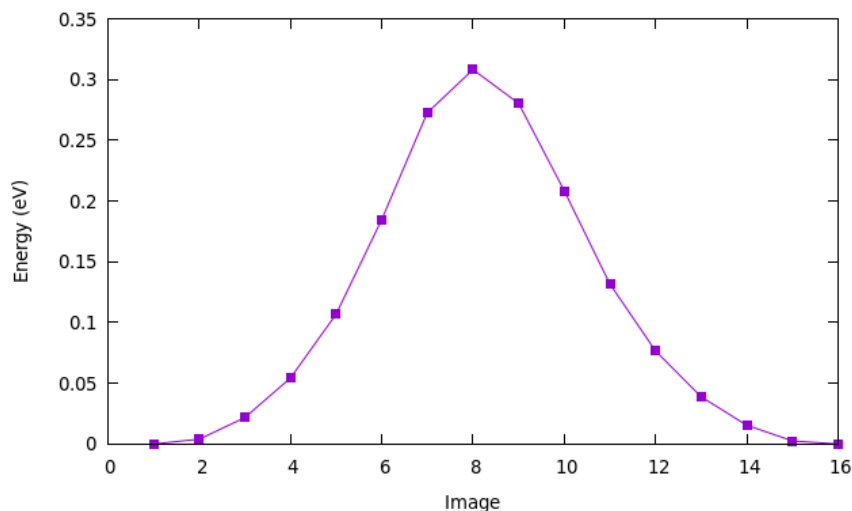
Εικόνα 35: 3η πιθανή διαδρομή διάχυσης του I στο CsPbI_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν τα ιόντα που μετακινούνται. Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.31 eV.



Εικόνα 36: Μεταβολή της ενέργειας κατά μήκος της 1ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του I στο CsPbI_3 . Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.82 eV .



Εικόνα 37: Μεταβολή της ενέργειας κατά μήκος της 2ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του I στο CsPbI_3 . Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.24 eV .



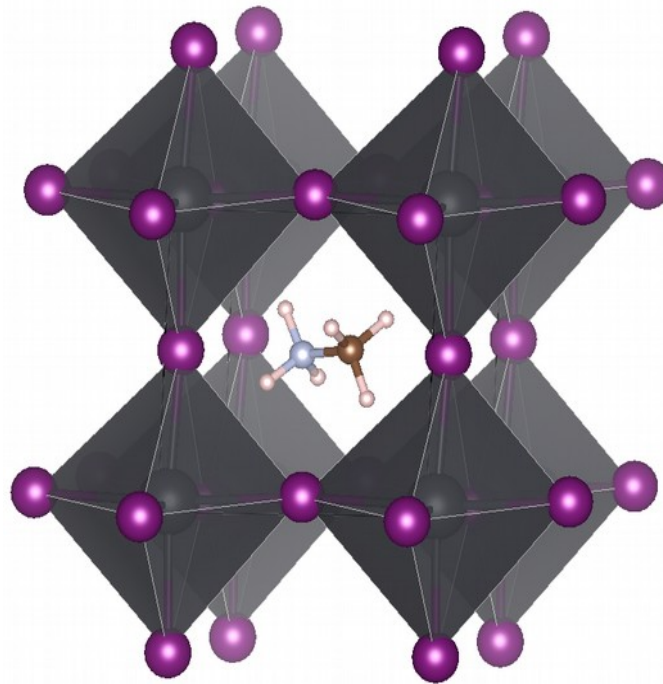
Εικόνα 38: Μεταβολή της ενέργειας κατά μήκος της 3ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του I στο CsPbI_3 . Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.31 eV .

3.2 MAPbI_3

Ο περοβσκίτης MAPbI_3 προκύπτει, αν το Cs στο CsPbI_3 αντικατασταθεί από ένα μοριακό κατιόν, το μεθυλαμμώνιο (CH_3NH_3). Ο περοβσκίτης αυτός παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Weber το 1978⁵¹, αλλά την τελευταία δεκαετία έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον ως απορροφητής σε φωτοβολταϊκά κελιά, αφού έχει καταφέρει να επιδείξει απόδοση μεγαλύτερη από 22%^{52,53}. Το υλικό αυτό εμφανίζει ένα μεγάλο αριθμό ιδιοτήτων, ιδανικών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, όπως υψηλή ευκινησία φορέων, μεγάλη σταθερά απορρόφησης, ενεργειακό χάσμα με ευνοϊκό εύρος, ανοχή σε ατέλειες και μειωμένη επανασύνδεση φορέων, ενώ επιπλέον, μπορεί να οδηγήσει στη μείωση του κόστους παρασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Το γεγονός ότι περιλαμβάνει ένα μόριο κάνει την υπολογιστική του μελέτη λίγο πιο περίπλοκη από ότι στις προηγούμενες δομές, λόγω του ότι το μεθυλαμμώνιο δεν είναι κεντροσυμμετρικό και άρα ο προσανατολισμός του θα έπρεπε να επηρεάζει τη συνολική δομή. Ένας τέτοιος υπολογισμός θα ήταν αρκετά δύσκολος, καθώς θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη ένας άπειρος αριθμός πιθανών προσανατολισμών. Ευτυχώς, έχει αποδειχτεί, ότι η ηλεκτρονιακή δομή και η συνολική ενέργεια του MAPbI_3 έχουν πολύ ασθενή εξάρτηση από τον προσανατολισμό του MA , λόγω των αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ του τελευταίου και του τριδιάστατου δικτύου οκταέδρων Pb-I ⁵⁴.

Το MAPbI_3 έχει ψευδο-κυβική δομή, δηλαδή σχεδόν κυβική, σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως αυτή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 39. Την παρέκκλιση από την απόλυτα κυβική δομή υποδεικνύει και η τιμή του παράγοντα ανοχής Goldschmidt t , η οποία για το MAPbI_3 είναι 0.91, και όχι 1, όπως είναι για τους ιδανικούς περοβσκίτες ($r_{\text{MA}} = 2.16 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pb}} = 1.19 \text{ \AA}$ και $r_{\text{I}} = 2.20 \text{ \AA}$)⁵⁵. Οι παράμετροι πλέγματος υπολογίστηκαν $a = b = 6.27 \text{ \AA}$ και $c = 6.23 \text{ \AA}$, ενώ σε άλλη εργασία η τιμή αυτή μετρήθηκε πειραματικά περίπου 6.31 \AA ⁵⁶, επομένως υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο

της προσέγγισης PAW, με χρήση συναρτησιοειδούς PW91, k-πλέγμα $6 \times 6 \times 6$, ενέργεια αποκοπής 75 Ry και συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων van der Waals, μέσω της προσέγγισης D2.



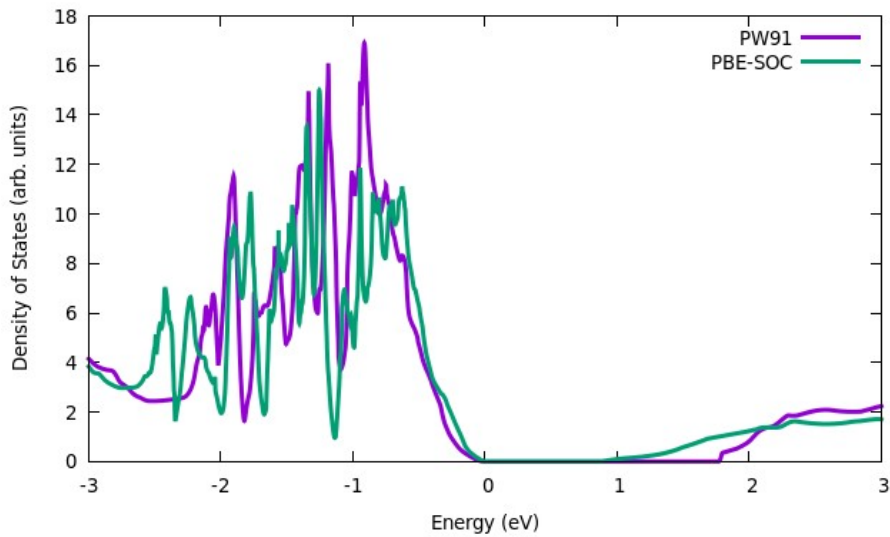
Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση του MAPbI_3 . Με μωβ και γκρι συμβολίζονται τα I και Pb αντίστοιχα, ενώ στο μόριο MA το H συμβολίζεται με μπλε, το C με καφέ και το N με γαλάζιο χρώμα. Η δομή είναι ψευδο-κυβική και οι παράμετροι πλέγματος υπολογίστηκαν $a = b = 6.27 \text{ \AA}$ και $c = 6.23 \text{ \AA}$.

3.2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

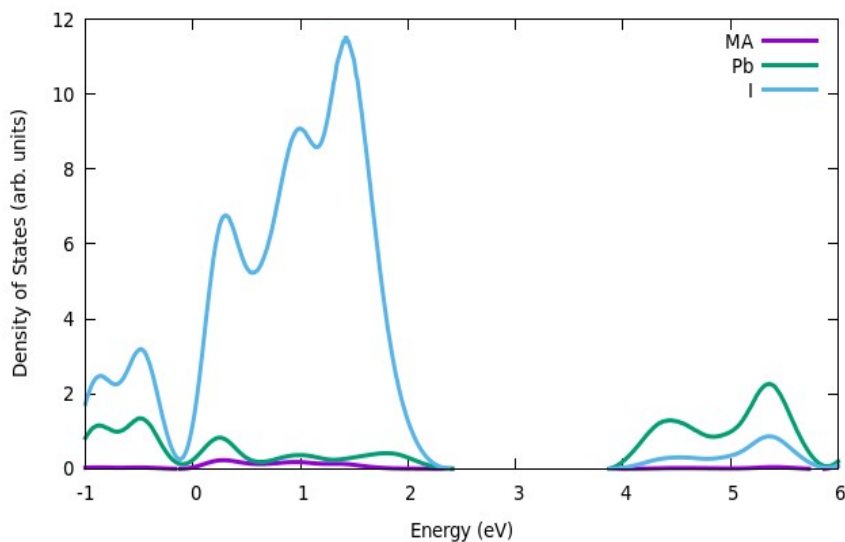
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω της παρουσίας του Pb στη δομή, είναι σημαντικό να συμπεριληφθεί η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής στους υπολογισμούς. Στην Εικόνα 40 παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το κυβικό MAPbI_3 χωρίς SOC και με SOC. Για τους υπολογισμούς με SOC χρησιμοποιήθηκαν πομπ-conserving ψευδοδυναμικά και το συναρτησιοειδές PBE. Οι τιμές που υπολογίστηκαν για το ενεργειακό χάσμα είναι 1.77 eV χωρίς SOC και 0.89 eV με SOC, ενώ πειραματικά, το ενεργειακό χάσμα έχει υπολογιστεί περίπου 1.7 eV⁵⁷. Η απόκλιση στην τιμή του χάσματος που προκύπτει από τον υπολογισμό με SOC, πιθανόν οφείλεται σε άλλα φαινόμενα που θα αντισταθμίζονταν με τη χρήση υβριδικού συναρτησιοειδούς, όπως στην περίπτωση του CsPbI_3 .

Το διάγραμμα της Εικόνας 41 που παρουσιάζει τη συνεισφορά των MA, Pb και I στην πυκνότητα καταστάσεων του MAPbI_3 θυμίζει πολύ το αντίστοιχο διάγραμμα για το CsPbI_3 . Και σε αυτή την περίπτωση, η συνεισφορά του MA την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από το επίπεδο Fermi είναι σχεδόν μηδαμινή, σε αντιστοιχία με το Cs. Επιπλέον, τα τροχιακά του

Η κυριαρχούν στην κορυφή της ζώνης σθένους και του Pb στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας.



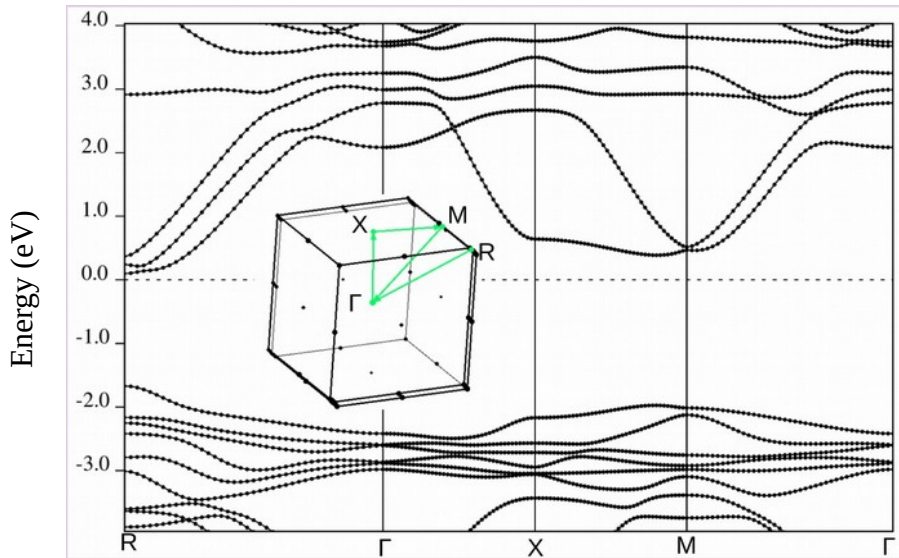
Εικόνα 40: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το MAPbI_3 χωρίς και με SOC. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.77 eV και 0.89 eV χωρίς SOC και με SOC, αντίστοιχα.



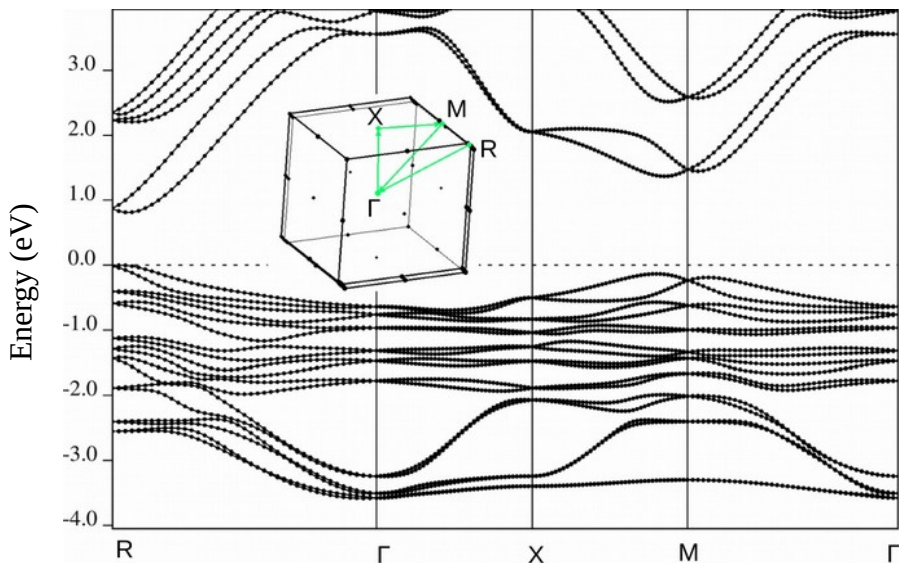
Εικόνα 41: Διάγραμμα της συνεισφοράς των MA, Pb και I στην πυκνότητα καταστάσεων του MAPbI_3 ($E_{\text{fermi}} = 2.29 \text{ eV}$). Στη ζώνη σθένους κυριαρχεί το I και στη ζώνη αγωγιμότητας το Pb ενώ το MA δε συνεισφέρει ιδιαίτερα στην πυκνότητα καταστάσεων γύρω από το επίπεδο Fermi. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και στο CsPbI_3 .

Στις Εικόνες 42 και 43 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα ζωνών του MAPbI_3 , κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας R-Γ-X-M-Γ, χωρίς SOC και με SOC. Και στις δύο περιπτώσεις, η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζεται αρκετά επίπεδη, ενώ το μέγιστο σημείο της εντοπίζεται στο R. Στο σημείο αυτό βρίσκεται το άμεσο ενεργειακό χάσμα της

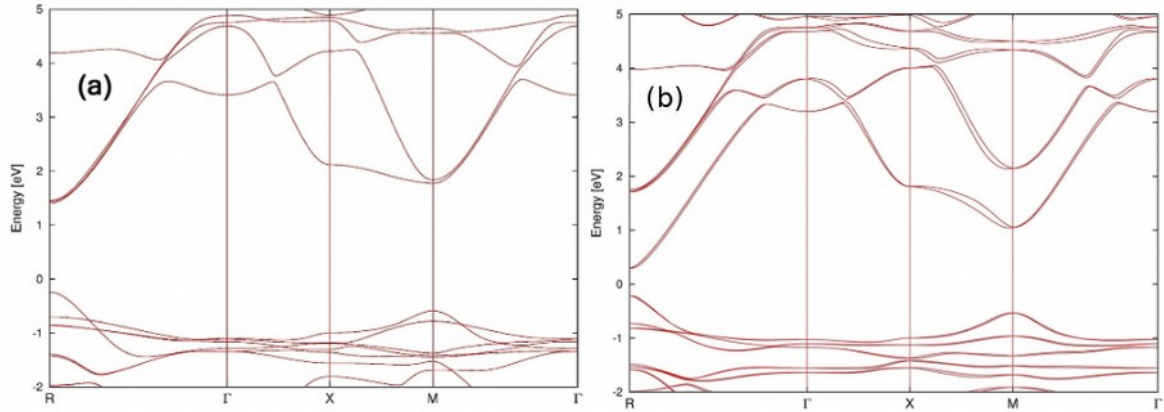
δομής, όπως και στην περίπτωση του CsPbI_3 . Εκτός από την αλλαγή στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος, η χρήση SOC έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη μορφολογία των ενεργειακών ζωνών. Συγκεκριμένα, ιδιαίτερα στη ζώνη σθένους, αλλά και στη ζώνη αγωγιμότητας, εμφανίζεται σημαντικά μεγαλύτερος αριθμός ενεργειακών ζωνών, όταν συμπεριλαμβάνεται το SOC στους υπολογισμούς. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα της εργασίας του Giacomo και των συνεργατών του (Εικόνα 44)⁵⁸.



Εικόνα 42: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το MAPbI_3 κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $R-\Gamma-X-M-\Gamma$. Στο σημείο R υπάρχει άμεσο ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε 1.77 eV .



Εικόνα 43: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το MAPbI_3 με SOC κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $R-\Gamma-X-M-\Gamma$. Στο σημείο R υπάρχει άμεσο ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε 0.89 eV .

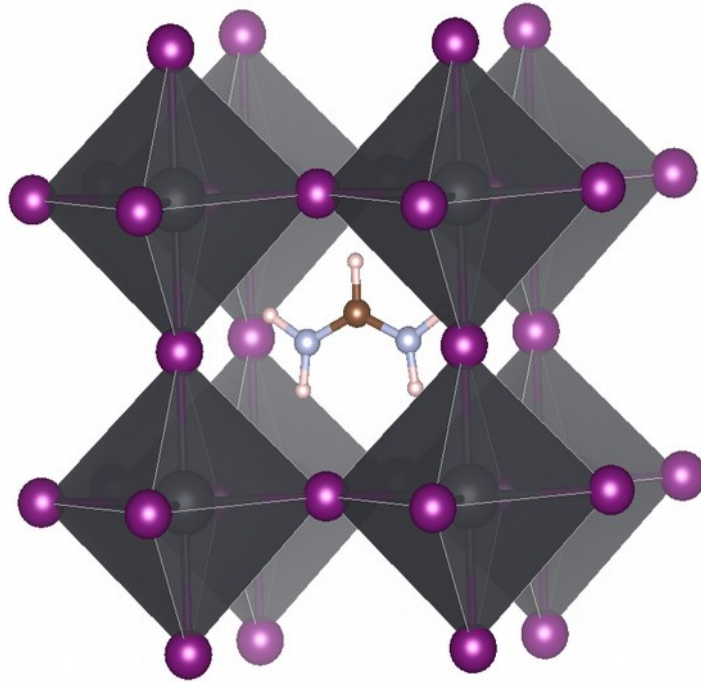


Εικόνα 44: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων για το MAPbI_3 , όπως προέκυψε από την εργασία του Giacomo και των συνεργατών του⁵⁸, (a) χωρίς SOC, (b) με SOC.

3.3 FAPbI_3

Το FAPbI_3 είναι ένας ακόμα από τους περοβσκίτες που έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον, λόγω των σημαντικών προτερημάτων του. Καταρχάς, το μόριο FA (formamidinium, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) είναι μεγαλύτερο από το MA και μπορεί να το αντικαταστήσει για να σχηματιστεί μια συμμετρικότερη κρυσταλλική δομή. Αυτό υποδεικνύεται και από την τιμή του παράγοντα Goldschmidt που υπολογίζεται 0.99 για το FAPbI_3 , ενώ για το MAPbI_3 η τιμή αυτή είναι 0.91 ($r_{\text{FA}} = 2.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{MA}} = 2.16 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pb}} = 1.19 \text{ \AA}$ και $r_{\text{I}} = 2.20 \text{ \AA}$)⁵⁵. Επιπλέον, το FAPbI_3 εμφανίζει μικρότερο ενεργειακό χάσμα που επιτρέπει απορρόφηση κοντά στην περιοχή του υπέρυθρου και έχει υψηλότερη θερμοκρασία αποσύνθεσης, γεγονός που αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο βελτίωσης της σταθερότητας της δομής⁵⁹.

Για τους υπολογισμούς στο FAPbI_3 , επιλέχθηκε ο προσανατολισμός του FA που παρουσιάζεται στην Εικόνα 45. Η δομή που μελετήθηκε είναι ψευδο-κυβική, και οι παράμετροι πλέγματος που υπολογίστηκαν είναι $a = 6.56 \text{ \AA}$, $b = 6.55 \text{ \AA}$ και $c = 6.39 \text{ \AA}$. Πειραματικά, η παράμετρος πλέγματος του κυβικού FAPbI_3 έχει βρεθεί 6.36 \AA ⁶⁰. Όπως και για το MAPbI_3 , οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της προσέγγισης PAW, με χρήση συναρτησιοειδούς PW91, k-πλέγμα $6 \times 6 \times 6$, ενέργεια αποκοπής 75 Ry και συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων van der Waals, μέσω της προσέγγισης D2.



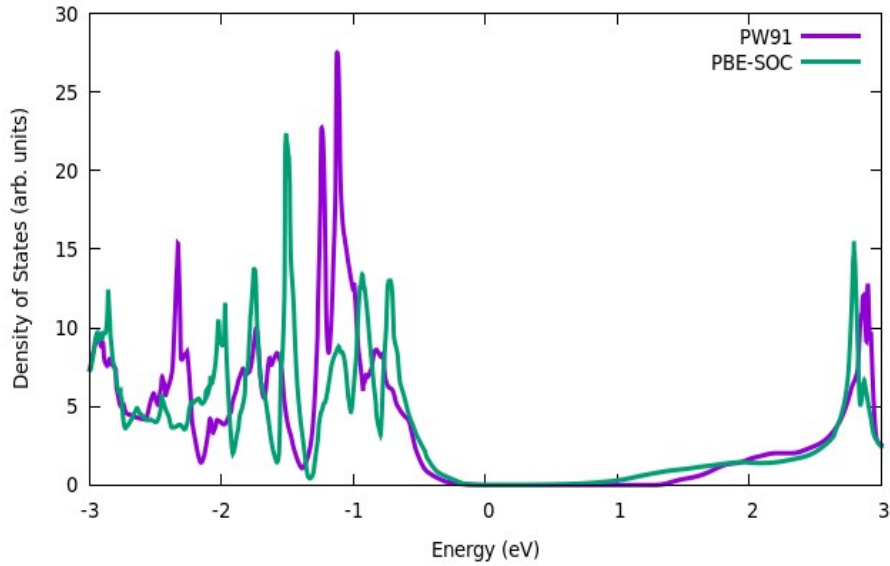
Εικόνα 45: Σχηματική αναπαράσταση του $FAPbI_3$. Με μωβ και γκρι συμβολίζονται τα I και Pb αντίστοιχα, ενώ στο μόριο FA το H συμβολίζεται με μπεζ, το C με καφέ και το N με γαλάζιο χρώμα. Η δομή είναι ψευδο-κυβική και οι παράμετροι πλέγματος που υπολογίστηκαν είναι $a = 6.56 \text{ \AA}$, $b = 6.55 \text{ \AA}$ και $c = 6.39 \text{ \AA}$.

3.3.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

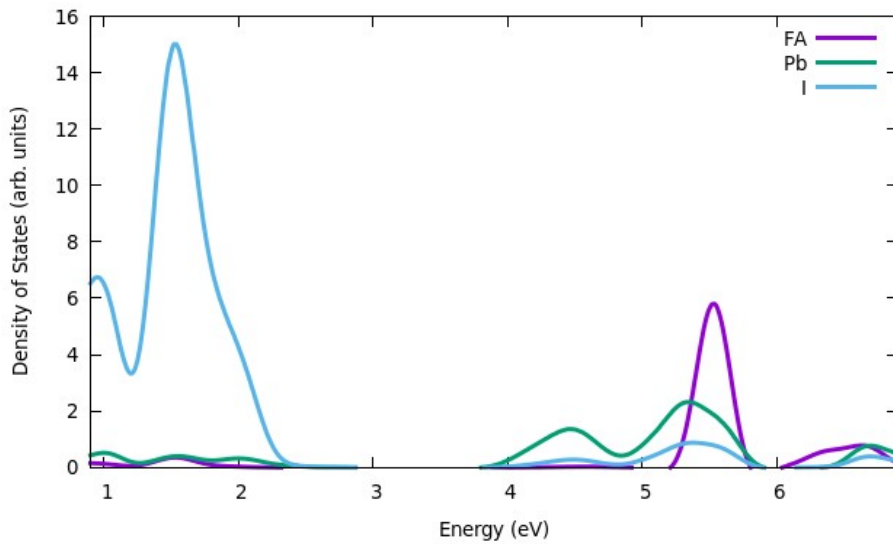
Στην Εικόνα 46 παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το $FAPbI_3$, χωρίς SOC και με SOC. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε 1.28 eV χωρίς SOC και μόλις 0.25 eV με SOC, ωστόσο η τιμή της πυκνότητας είναι πολύ μικρή μέχρι περίπου τα 0.8 eV. Σε κάθε περίπτωση, το χάσμα υπολογίζεται μικρότερο από το αντίστοιχο του $MAPbI_3$. Σε άλλη εργασία (GGA/PBE) το ενεργειακό χάσμα έχει υπολογιστεί 1.43 eV⁶¹.

Στην Εικόνα 47 παρουσιάζεται η συνεισφορά των FA, Pb και I στην πυκνότητα καταστάσεων της δομής. Το αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με αυτά των $CsPbI_3$ και $MAPbI_3$, με τη διαφορά ότι εδώ η συνεισφορά του FA δεν είναι σχεδόν μηδαμινή σε όλη την περιοχή γύρω από το επίπεδο Fermi, αντίθετα, είναι κυρίαρχη για ορισμένες ενέργειες, λίγο μεγαλύτερες από την ελάχιστη ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας.

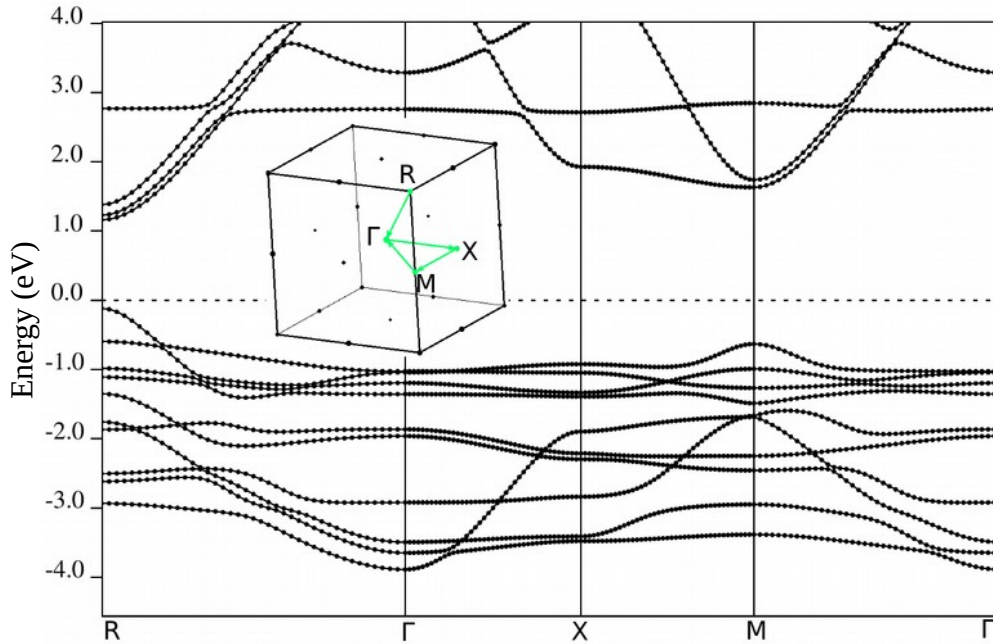
Τέλος, παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών για το $FAPbI_3$, χωρίς και με SOC, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας R-Γ-X-M-Γ, στις εικόνες 48 και 49. Τα αποτελέσματα θυμίζουν πάρα πολύ τα αντίστοιχα για το $MAPbI_3$, στο σημείο R παρατηρείται άμεσο ενεργειακό χάσμα, ενώ η σύζευξη spin – τροχιακής στροφορμής έχει τις ίδιες συνέπειες, τόσο στο μέγεθος του χάσματος, δηλαδή συμπεριλαμβανομένης της SOC το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται μικρότερο κατά 1 eV περίπου, όσο και στη μορφολογία των ενεργειακών ζωνών, με άρση εκφυλισμών, εκατέρωθεν του επιπέδου Fermi.



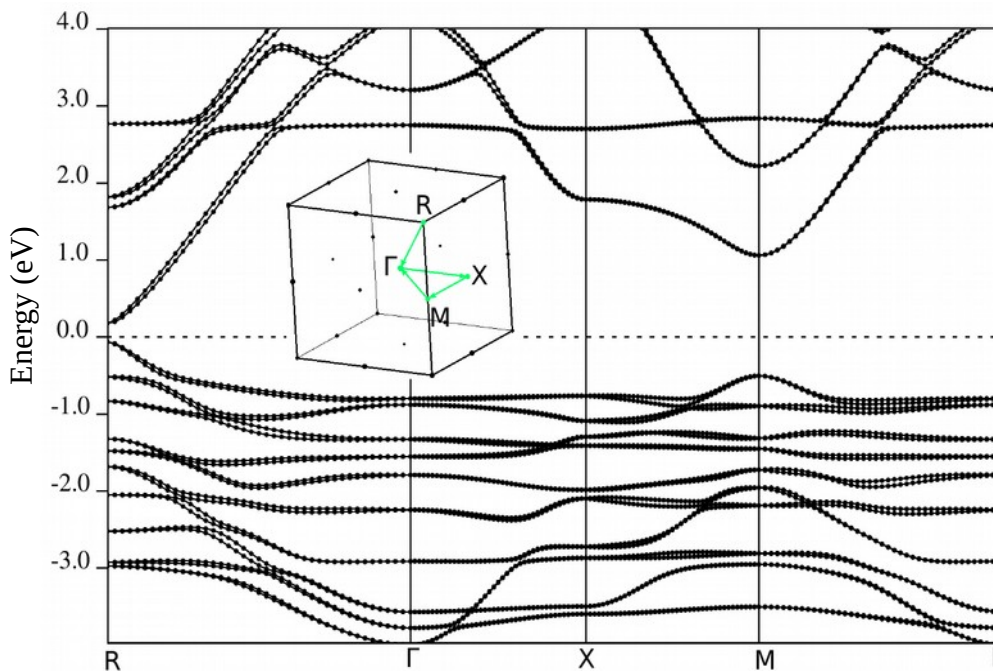
Εικόνα 46: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το ψεύδο-κυβικό $FAPbI_3$ χωρίς SOC (μωβ) και με SOC (πράσινο). Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.28 eV και 0.25 eV χωρίς SOC και με SOC, αντίστοιχα.



Εικόνα 47: Διάγραμμα της συνεισφοράς των FA, Pb και I στην πυκνότητα καταστάσεων του $FAPbI_3$ ($E_{fermi} = 3.90\text{ eV}$).



Εικόνα 48: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $FAPbI_3$ κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $R-\Gamma-X-M-\Gamma$. Στο σημείο R υπάρχει άμεσο ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε 1.28 eV .



Εικόνα 49: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $FAPbI_3$ με SOC κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $R-\Gamma-X-M-\Gamma$. Στο σημείο R υπάρχει άμεσο ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε 0.25 eV .

Συνοψίζοντας, οι περοβσκίτες της μορφής $ACsPbI_3$, με $A = Cs, MA, FA$, έχουν πολύ καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Το $CsPbI_3$ παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες στην κυβική του μορφή, ωστόσο αυτή είναι σταθερή μόνο σε μεγάλες θερμοκρασίες, επομένως είναι αναγκαία η σταθεροποίησή του. Το $MAPbI_3$ είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος περοβσκίτης στην έρευνα των φωτοβολταϊκών, ωστόσο το $FAPbI_3$ έχει καταλληλότερο ενεργειακό χάσμα. Ο λόγος που το τελευταίο δε χρησιμοποιείται σε τόσο μεγάλο βαθμό, είναι γιατί δεν είναι τόσο σταθερό όσο το $MAPbI_3$.

Όλες οι δομές που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο μελετώνται εκτενώς, τόσο θεωρητικά, αλλά και πειραματικά. Οι βασικοί λόγοι για μελέτη αυτών των δομών είναι ότι με τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελιά έχουν επιτευχθεί αξιοσημείωτες αποδόσεις, αλλά και το γεγονός ότι η επεξεργασία τους είναι αρκετά εύκολη και οικονομική. Ενδιαφέρον έχει προσελκύσει και η ανάμιξη των παραπάνω περοβσκιτών, μεταξύ τους ή ακόμα και με άλλα υλικά, για τη δημιουργία νέων πιθανών δομών για φωτοβολταϊκά. Με αυτό τον τρόπο έχει επιτευχθεί η υψηλότερη, μέχρι σήμερα, απόδοση από φωτοβολταϊκό περοβσκίτη, 23.2%⁶², με χρήση του μικτού περοβσκίτη $(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$.

Εκτός από τον έλεγχο της στοιχειομετρίας, ο έλεγχος της διαστατικότητας, έχει καταδειχτεί ως μια αποτελεσματική προσέγγιση για το χειρισμό των ιδιοτήτων των περοβσκιτών. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν δημιουργήσει περοβσκιτικές νανοδομές, όπως κβαντικές τελείες⁶³, νανοστρώματα^{64,65} και νανοσύρματα⁶⁶, τα οποία εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα τριδιάστατα υλικά, λόγω κβαντικών φαινομένων. Ένας ακόμα τρόπος ελέγχου της διαστατικότητας, είναι η δημιουργία “στρωματικών” περοβσκιτών, οι οποίοι μπορούν να προκύψουν από τους ανάλογους τριδιάστατους, μέσω τεμαχισμού κατά μήκος συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Οι “στρωματικοί” περοβσκίτες έχουν προοπτικές να οδηγήσουν στη σταθεροποίηση των οπτοηλεκτρονικών συσκευών, ενώ πιθανόν να προσφέρουν μεγαλύτερη ελευθερία τροποποίησης των ιδιοτήτων τους, σε σχέση με τους τριδιάστατους περοβσκίτες⁶⁷.

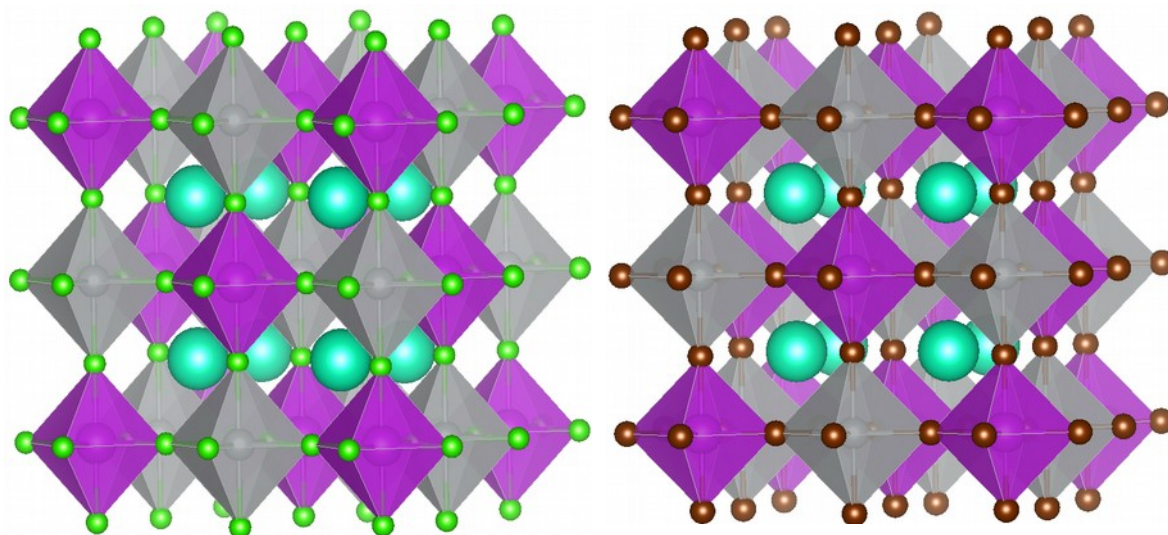
Παρά τα ελπιδοφόρα αποτελέσματα και τη ραγδαία πρόοδο του πεδίου της έρευνας φωτοβολταϊκών με περοβσκίτες, υπάρχουν δύο βασικά ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν, για να μπορέσει να εξαπλωθεί η χρήση αυτής της τεχνολογίας. Καταρχάς, για να εμπορευματοποιηθούν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία με περοβσκίτες, πρέπει να είναι ικανά να διατηρήσουν την απόδοσή τους για τουλάχιστον 25 χρόνια⁶⁸. Επομένως πρέπει να συνεχιστούν οι προσπάθειες σταθεροποίησης των συσκευών, τόσο μέσω των μεθόδων που αναφέρθηκαν και αφορούν τους ίδιους τους περοβσκίτες, όσο και μέσω της βελτίωσης των συσκευών συνολικά. Το δεύτερο πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση των περοβσκιτών που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο είναι η τοξικότητα του μολύβδου. Η αντικατάσταση του τελευταίου από στοιχεία πιο φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι πλέον, για πολλούς ερευνητές, πρωταρχικός στόχος.

4 Διπλοί Περοβσκίτες

Πολλά στοιχεία έχουν δοκιμαστεί για την αντικατάσταση του Pb στους περοβσκίτες για φωτοβολταϊκά και αρκετές από τις δομές που έχουν προκύψει παρουσιάζουν ορισμένες πολύ καλές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως άμεσα ενεργειακά χάσματα. Οι προφανέστεροι αντικαταστάτες του Pb είναι τα Sn και Ge, αφού ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Οι περοβσκίτες με Sn, όπως ο MASnI_3 , έχουν ορισμένες από τις επιθυμητές ιδιότητες, αλλά δυστυχώς είναι ασταθείς, λόγω της οξείδωσης του Sn^{2+} σε Sn^{4+} . Κάτι ανάλογο συμβαίνει και με τους περοβσκίτες με βάση το Ge, οι οποίοι έχουν μελετηθεί ελάχιστα πειραματικά, πιθανόν λόγω της χημικής τους αστάθειας⁶⁹.

Σε μία προσπάθεια σταθεροποίησης των περοβσκιτών με Sn, δημιουργήθηκαν περοβσκίτες της μορφής A_2SnX_6 , όπως για παράδειγμα ο Cs_2SnI_6 . Οι περοβσκίτες αυτοί έχουν αποδειχτεί αρκετά σταθεροί, λόγω της ύπαρξης του Sn^{4+} και χαρακτηρίζονται ως “vacancy-ordered”, αφού είναι ουσιαστικά απλοί περοβσκίτες από τους οποίους αφαιρούνται τα μισά άτομα Sn⁷⁰⁷¹. Οι δομές αυτές οδήγησαν στη δημιουργία και άλλων νέων δομών με μορφή $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$, όπου στη θέση του B τοποθετούνται τρισθενή μεταλλικά κατιόντα, όπως το Sb και το Bi⁷².

Υπάρχει μία άλλη εναλλακτική, η οποία επιτρέπει τη δημιουργία περοβσκιτών χωρίς Pb και, ταυτόχρονα, τη διατήρηση της συμβατικής δομής των περοβσκιτών. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία διπλών περοβσκιτών, όπου δύο κατιόντα Pb^{2+} , αντικαθιστώνται από ένα μονοσθενές και ένα τρισθενές κατιόν. Τέτοιοι περοβσκίτες είναι οι $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ που παρουσιάζονται στην Εικόνα 50.



Εικόνα 50: Σχηματική αναπαράσταση των διπλών περοβσκιτών $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ (αριστερά) και $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ (δεξιά). (Cs = γαλάζιο, Bi = κόκκινο, Ag = μπλε, Cl = πράσινο, Br = πορτοκαλί)

Η χαλάρωση των παραπάνω δομών πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της προσέγγισης PAW, με χρήση του συναρτησιοειδούς PW91, πλέγμα-k $12 \times 12 \times 12$ και ενέργεια αποκοπής 150 Ry. Οι παράμετροι που προέκυψαν για τα διπλά κυβικά πλέγματα είναι 10.93 Å για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και 11.47 Å για το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$. Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι 10.78 Å⁷³ και 11.25 Å⁷⁴, επομένως υπάρχει καλή συμφωνία (απόκλιση μικρότερη από 2%).

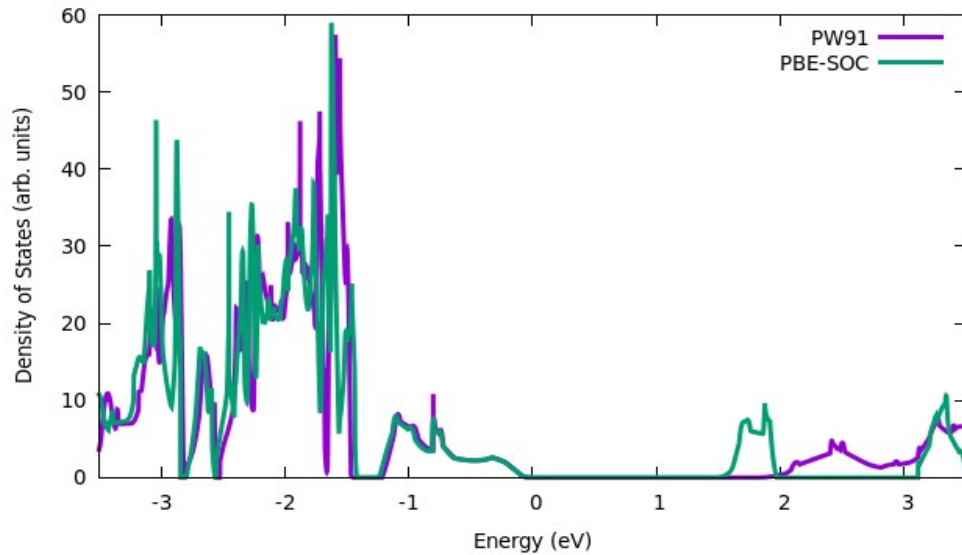
4.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Για τους υπολογισμούς των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των διπλών περοβσκιτών χρησιμοποιήθηκαν k-πλέγμα $6 \times 6 \times 6$ και ενέργεια αποκοπής 75 Ry. Επιπλέον, έγιναν υπολογισμοί με SOC, στους οποίους χρησιμοποιήθηκαν ultrasoft ψευδοδυναμικά και το συναρτησιοειδές PBE.

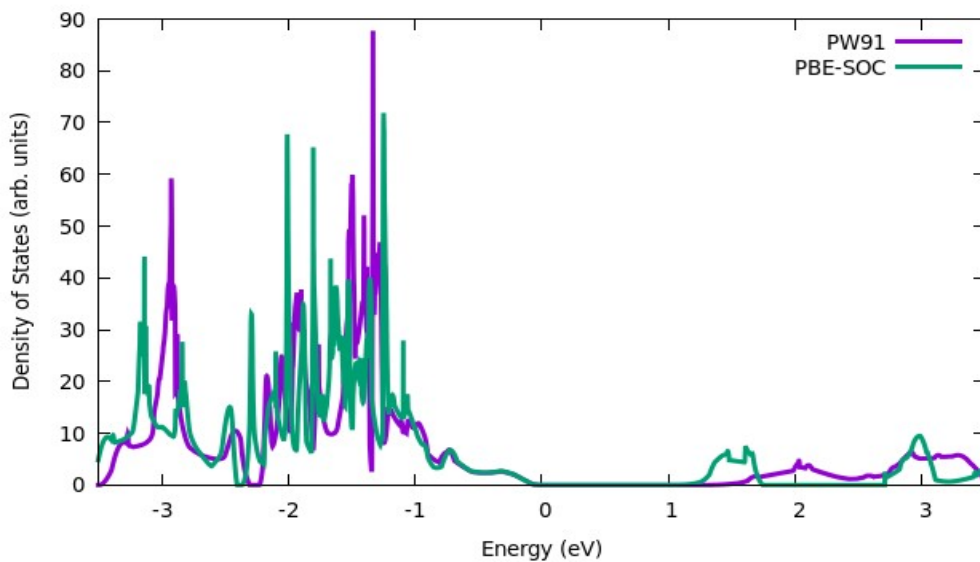
Στις Εικόνες 51 και 52 παρουσιάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων για τα $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ αντίστοιχα, χωρίς και με SOC. Τα δύο αυτά διαγράμματα μοιάζουν πολύ μεταξύ τους. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν είναι 1.81 eV και 1.30 eV χωρίς SOC και 1.48 και 1.08 eV με SOC για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ αντίστοιχα. Συγκρίνοντας με άλλες εργασίες διαπιστώνεται ότι οι τιμές χωρίς SOC είναι πιο κοντά στις πραγματικές, ωστόσο υπάρχει υποεκτίμηση κατά περίπου 0.6 eV, αφού πειραματικά, τα ενεργειακά χάσματα έχουν μετρηθεί 2.2 eV⁷³ και 1.95 eV⁷⁴ για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές, είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις επιθυμητές, σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί ως τώρα.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που παρατηρείται και στα δύο παρακάτω διαγράμματα εντοπίζεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας των δύο δομών. Συγκεκριμένα, η ζώνη αυτή σπάει σε δύο επιμέρους ζώνες, όταν συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής. Οι επιμέρους ζώνες έχουν μεταξύ τους απόσταση, περίπου 1 eV. Το γεγονός ότι το χαρακτηριστικό αυτό έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές⁷³ πιθανόν συνεπάγεται ότι η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής επηρεάζει σημαντικά τη δομή και πρέπει να ληφθεί υπόψη. Αυτό υποδεικνύει και η ύπαρξη του Bi στη δομή, για το οποίο τα φαινόμενα που σχετίζονται με τη σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής είναι ιδιαίτερα ισχυρά, λόγω του μεγάλου ατομικού αριθμού του⁷⁵.

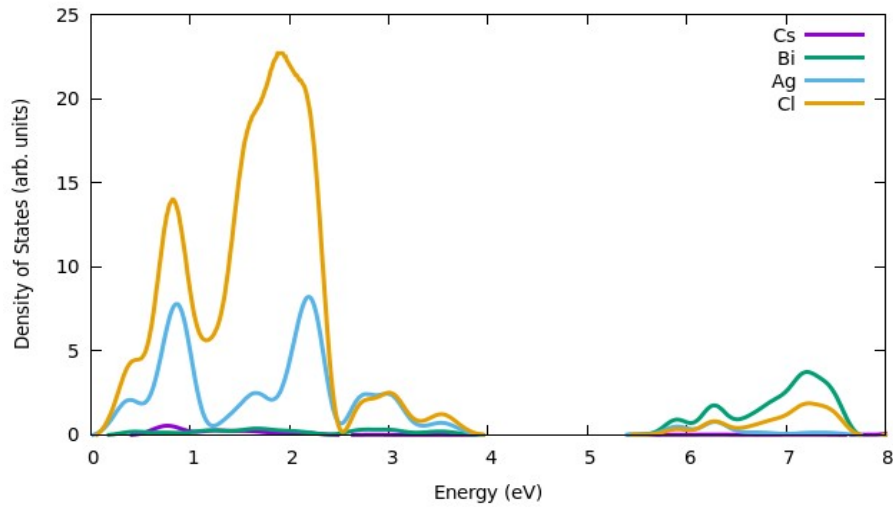
Στις Εικόνες 53 και 54 παρουσιάζεται η συνεισφορά κάθε ατόμου στις εξώτερες ηλεκτρονικές ζώνες, σθένους και αγωγιμότητας. Και στις δύο περιπτώσεις, η κορυφή της ζώνης σθένους κυριαρχείται από το αλογόνο και ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας από Bi και λιγότερο από αλογόνο. Η συνεισφορά του Ag είναι, επίσης, σημαντική στη ζώνη σθένους, ενώ στην περίπτωση του $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ είναι κυρίαρχη, σε ενέργειες μικρότερες κατά περίπου 3 eV από την ενέργεια Fermi. Όπως και στην περίπτωση του CsPbI_3 , η συνεισφορά του Cs στην πυκνότητα καταστάσεων είναι σχεδόν μηδαμινή.



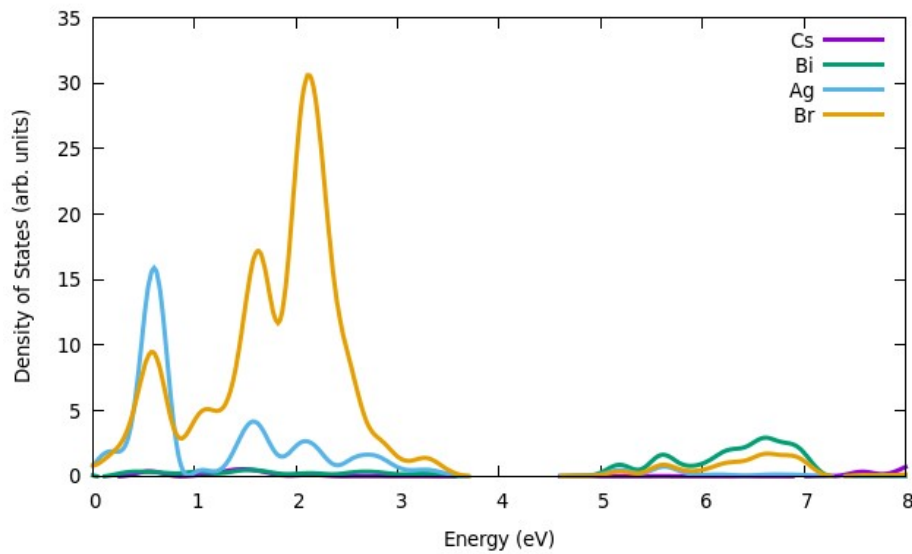
Εικόνα 51: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ χωρίς SOC (μωβ) και με SOC (πράσινο). Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.81 eV και 1.48 eV χωρίς SOC και με SOC, αντίστοιχα.



Εικόνα 52: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ χωρίς SOC (μωβ) και με SOC (πράσινο). Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.30 eV και 1.08 eV χωρίς SOC και με SOC, αντίστοιχα.



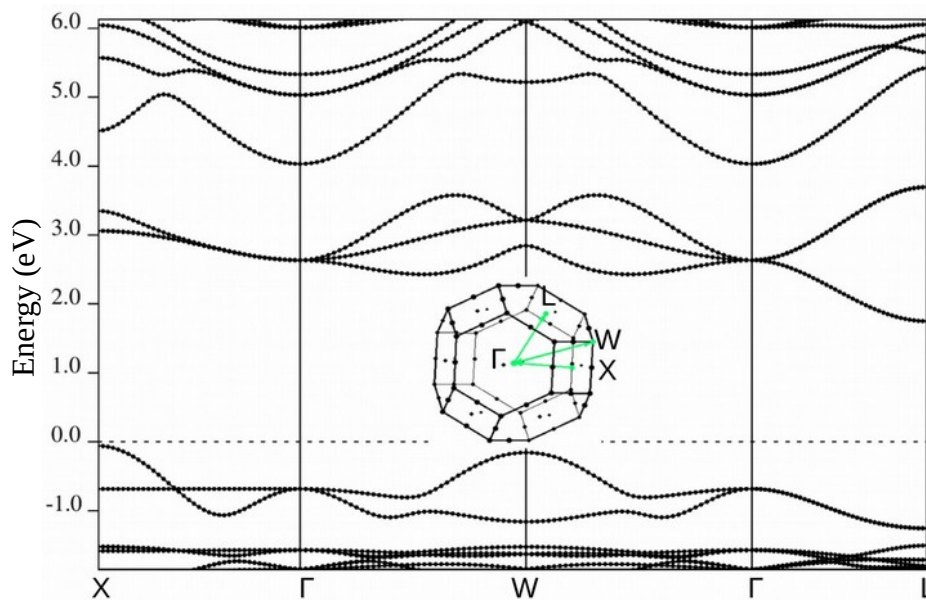
Εικόνα 53: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Cs, Bi, Ag και Cl στην πυκνότητα καταστάσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$. $E_{\text{fermi}} = 3.86 \text{ eV}$. Η ζώνη σθένους κυριαρχείται από Cl και δευτερευόντως από Ag, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κυριαρχείται από Bi και Cl.



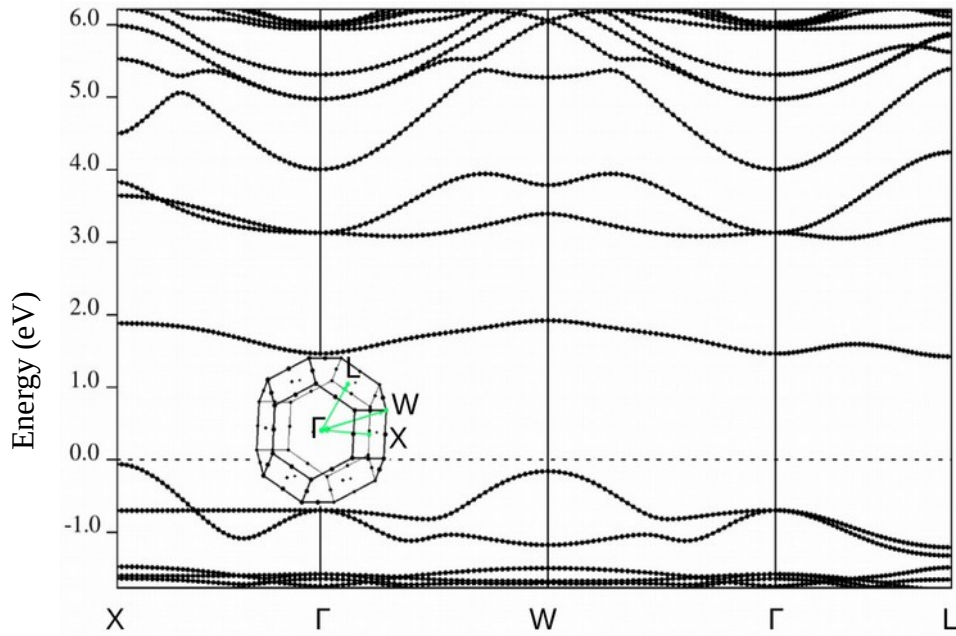
Εικόνα 54: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Cs, Bi, Ag και Cl στην πυκνότητα καταστάσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$. $E_{\text{fermi}} = 3.60 \text{ eV}$. Η ζώνη σθένους κυριαρχείται από Cl και δευτερευόντως από Ag, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κυριαρχείται από Bi και Cl.

Στις Εικόνες 55 και 56 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας X-Γ-W-Γ-L, χωρίς SOC και με SOC. Και στις δύο περιπτώσεις, το μέγιστο της ζώνης σθένους εντοπίζεται στο X και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας στο L, επομένως το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο. Η χρήση SOC δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την κορυφή της ζώνης σθένους, αλλά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, οι ενεργειακές ζώνες απομακρύνονται μεταξύ τους και μία από αυτές παραμένει απομονωμένη, σχηματίζοντας το διαχωρισμό που παρατηρήθηκε στο αντίστοιχο διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αντίστοιχα, άλλης ομάδας που προέκυψαν με SOC και HSE⁷⁶.

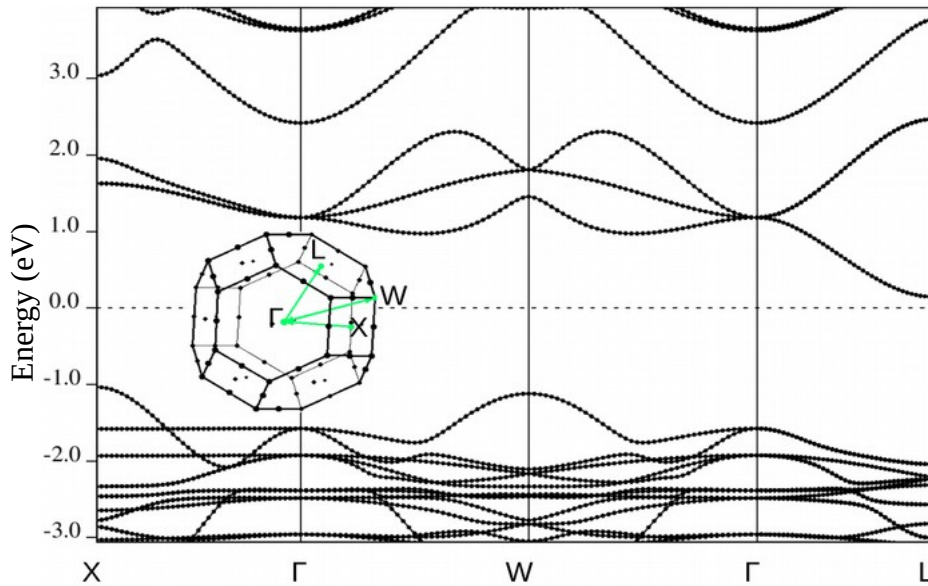
Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 57, χωρίς SOC. Τα διαγράμματα για τις δύο δομές μοιάζουν πολύ μεταξύ τους, αφού εμφανίζουν τα ίδια μέγιστα και ελάχιστα, με παρόμοια μορφολογία στις ενεργειακές ζώνες. Επιπλέον, αν ληφθεί υπόψη και η ομοιότητα των διαγραμμάτων πυκνότητας καταστάσεων, μπορεί να υποθεθεί ότι η σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής θα έχει επίδραση στις ενεργειακές ζώνες του $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$, ανάλογη με αυτή που έχει στις ζώνες του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$.



Εικόνα 55: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας X-Γ-W-Γ-L. Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζονται στα σημεία X και L, αντίστοιχα.



Εικόνα 56: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $Cs_2BiAgCl_6$ με SOC κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας X-Γ-W-Γ-L. Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζονται στα σημεία X και L, αντίστοιχα.



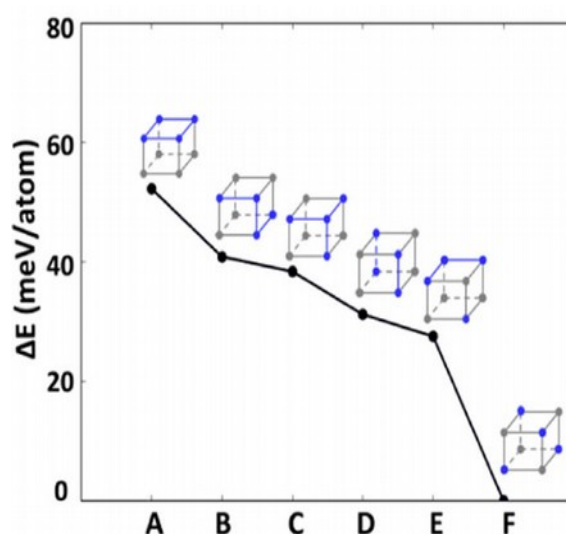
Εικόνα 57: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $Cs_2BiAgBr_6$ κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας X-Γ-W-Γ-L. Το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζονται στα σημεία X και L, αντίστοιχα.

4.2 Διαφορετικές Διαμορφώσεις του $\text{Cs}_2\text{BiAgX}_6$

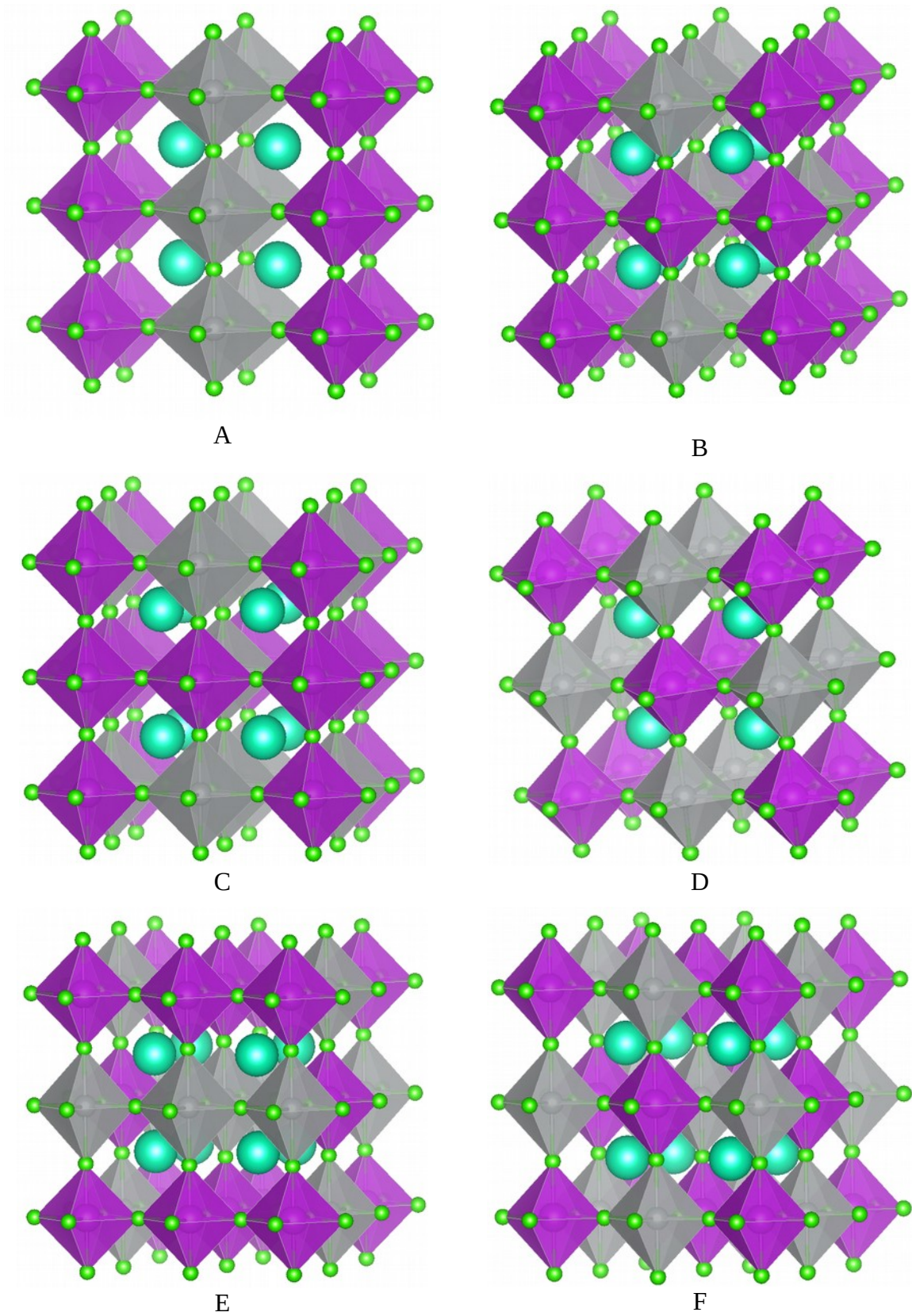
Στις δομές διπλών περοβσκιτών που μελετήθηκαν μέχρι στιγμής, τη θέση του B κατιόντος καταλάμβαναν εναλλάξ τα Bi και Ag κατά μήκος καθενός από τους τρεις κύριους άξονες προσανατολισμού. Αυτή, όμως, δεν είναι η μόνη δυνατή διαμόρφωση, αντίθετα, υπάρχουν τουλάχιστον άλλες πέντε πιθανές διαμορφώσεις. Οι σχηματικές αναπαραστάσεις των έξι, συνολικά, διαφορετικών διαμορφώσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ παρουσιάζονται στην Εικόνα 59. Χρησιμοποιώντας γράμματα του λατινικού αλφαβήτου για την ονομασία αυτών των δομών, αυτές που μελετήθηκαν ως τώρα είναι οι σταθερότερες εκ των έξι και είναι οι δομές F. Η ενεργειακή διαφορά των υπολοίπων δομών από τη σταθερότερη παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Η ίδια ενεργειακή διαφορά, για το $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ όπως προέκυψε από την εργασία του Zhao και των συνεργατών του⁷⁶, παρουσιάζεται στην εικόνα και όπως φαίνεται, τα αποτελέσματα των δύο εργασιών είναι σε καλή συμφωνία. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν k-πλέγμα $4 \times 4 \times 4$ και ενέργεια αποκοπής 75 Ry.

Πίνακας 2: Ενεργειακή διαφορά των διαφόρων διαμορφώσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgX}_6$ από τη σταθερότερη, F.

ΔE (meV/atom)	X = Cl	X = Br
A	53	50
B	40	37
C	37	36
D	33	30
E	27	25



Εικόνα 58: Η ενεργειακή διαφορά των διαφορετικών διαμορφώσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ από το σταθερότερο F. Το σχήμα αυτό προέρχεται από την εργασία του Zhao και των συνεργατών του⁷⁶.



Εικόνα 59: Οι διάφορες διαμορφώσεις του $Cs_2BiAgCl_6$. (Cs = γαλάζιο, Bi = μωβ, Ag = ασημί, Cl = πράσινο)

Πίνακας 3: Οι παράμετροι πλέγματος των διαφόρων διαμορφώσεων του $Cs_2BiAgCl_6$.

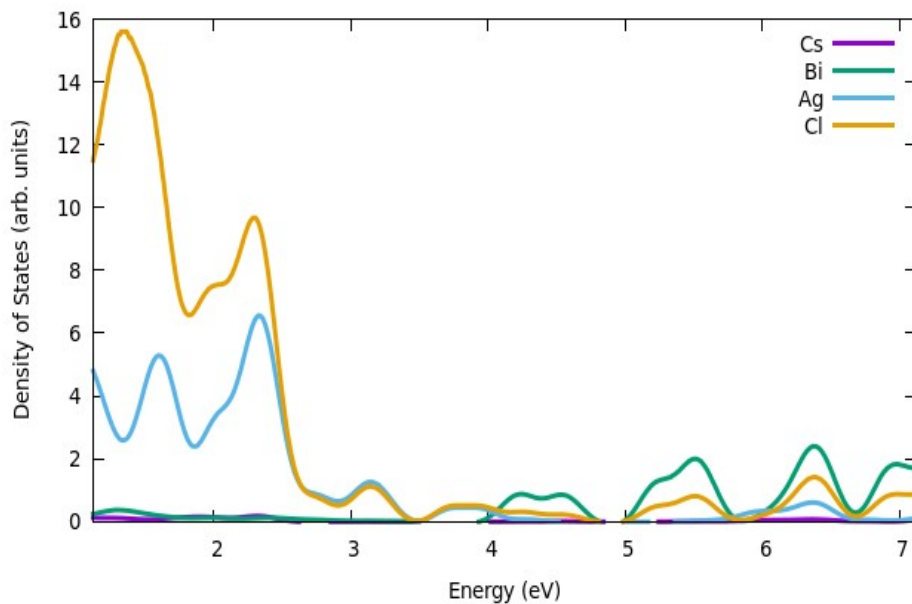
Παράμετροι Πλέγματος (Å)	a	c
A	10.90	10.58
B	11.04	11.00
C	11.04	11.04
D	11.04	10.88
E	10.92	11.18
F	10.93	10.93

4.2.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

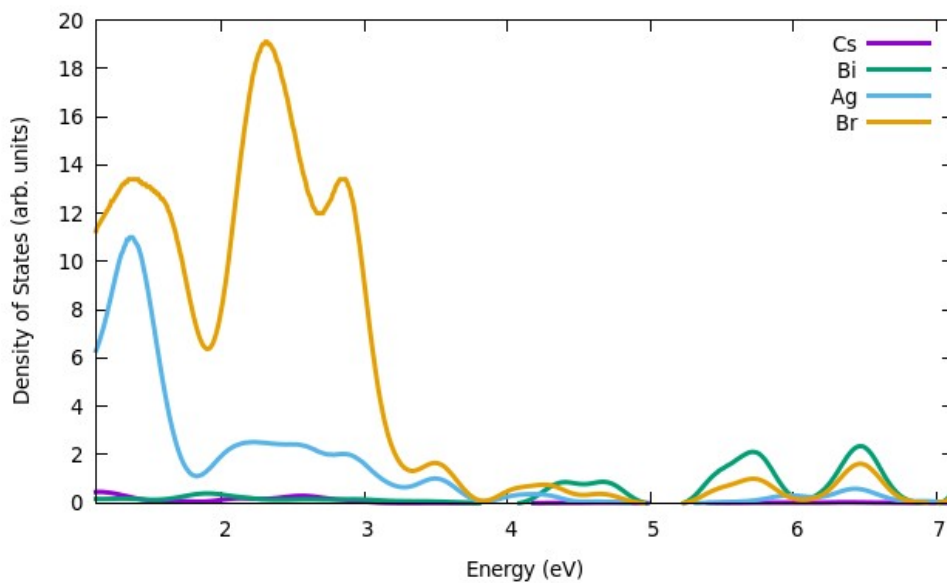
Οι διάφορες διαμορφώσεις των διπλών περοβσκιτών που παρουσιάστηκαν δεν έχουν μεγάλες ενεργειακές διαφορές μεταξύ τους, επομένως έχει ενδιαφέρον η μελέτη των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Αρχικά, παρουσιάζονται οι συνεισφορές στην πυκνότητα καταστάσεων και τα ενεργειακά διαγράμματα ζωνών για την πιο ασταθή διαμόρφωση, A, των $Cs_2BiAgCl_6$ και $Cs_2BiAgBr_6$. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν k-πλέγμα $6 \times 6 \times 6$ και ενέργεια αποκοπής 100 Ry.

Από τα διαγράμματα των Εικόνων 60 και 61 φαίνεται ότι τα άτομα που διαμορφώνουν τις πυκνότητες καταστάσεων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας είναι τα ίδια, τόσο στους δύο διαφορετικούς A περοβσκίτες, όσο και στην περίπτωση της σταθερότερης διαμόρφωσης, F. Όσον αφορά τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R (Εικόνες 62, 63 και 64), το πρώτο χαρακτηριστικό που παρατηρείται είναι ότι το ενεργειακό χάσμα είναι μηδενικό, αφού οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συναντώνται στο σημείο R. Επιπλέον, η χρήση SOC έχει παρόμοιο αποτέλεσμα με την περίπτωση της δομής F στις ενεργειακές ζώνες, δηλαδή μετακινεί ορισμένες από αυτές, αλλάζοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις.

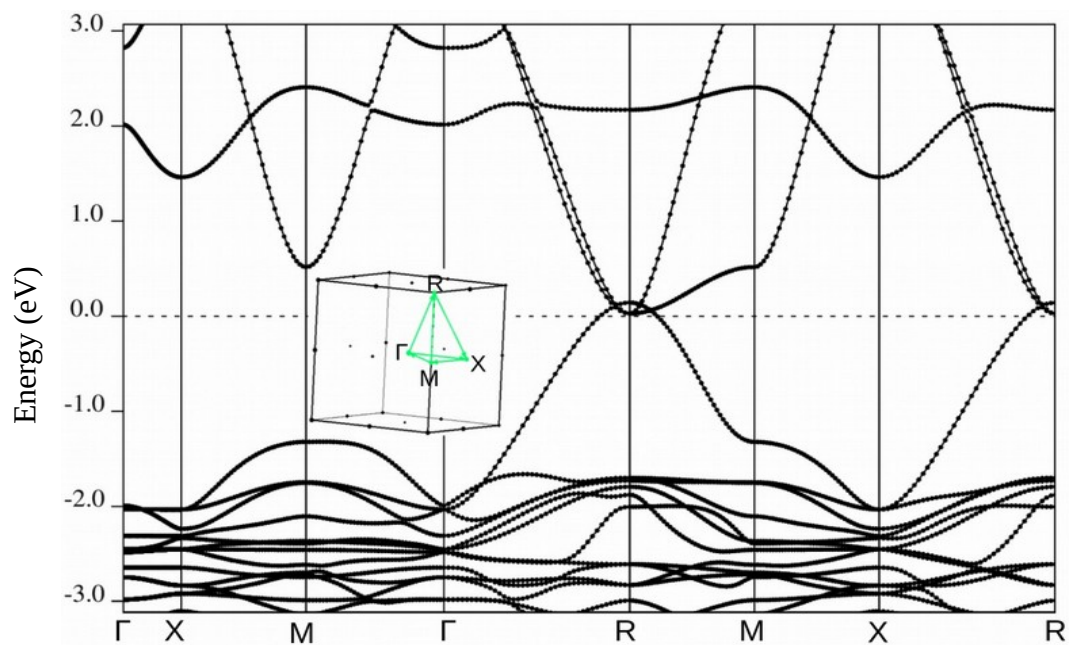
Η ποιοτική ομοιότητα των αποτελεσμάτων που αφορούν ίδιες διαμορφώσεις των $Cs_2BiAgCl_6$ και $Cs_2BiAgBr_6$ οδηγεί στην πρόβλεψη ότι και στις υπόλοιπες διαμορφώσεις δε θα υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο περοβσκιτών. Για το λόγο αυτό και για οικονομία υπολογισμών, στη συνέχεια μελετώνται οι υπόλοιπες διαμορφώσεις, μόνο του $Cs_2BiAgCl_6$. Οι συνέπειες της χρήσης SOC είναι, επίσης, γνωστές (μικρότερες τιμές για τα ενεργειακά χάσματα και “σπάσιμο ορισμένων εκφυλισμών των ενεργειακών ζωνών”), και επομένως, οι υπολογισμοί με SOC παραλείπονται.



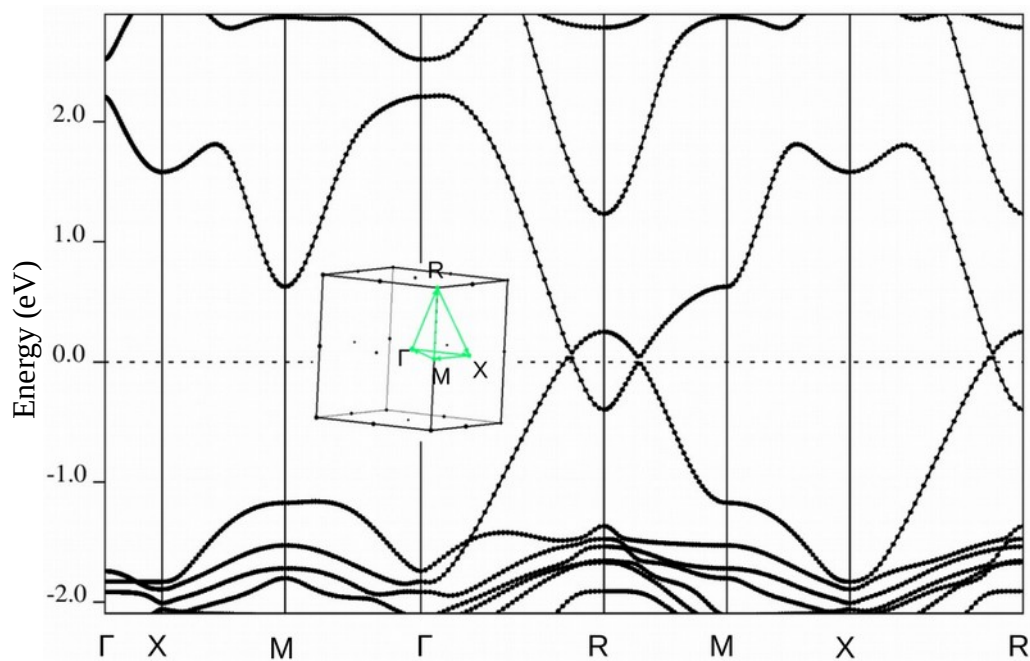
Εικόνα 60: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Cs, Bi, Ag και Cl στην πυκνότητα καταστάσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ A. $E_{\text{fermi}} = 4.12$ eV.



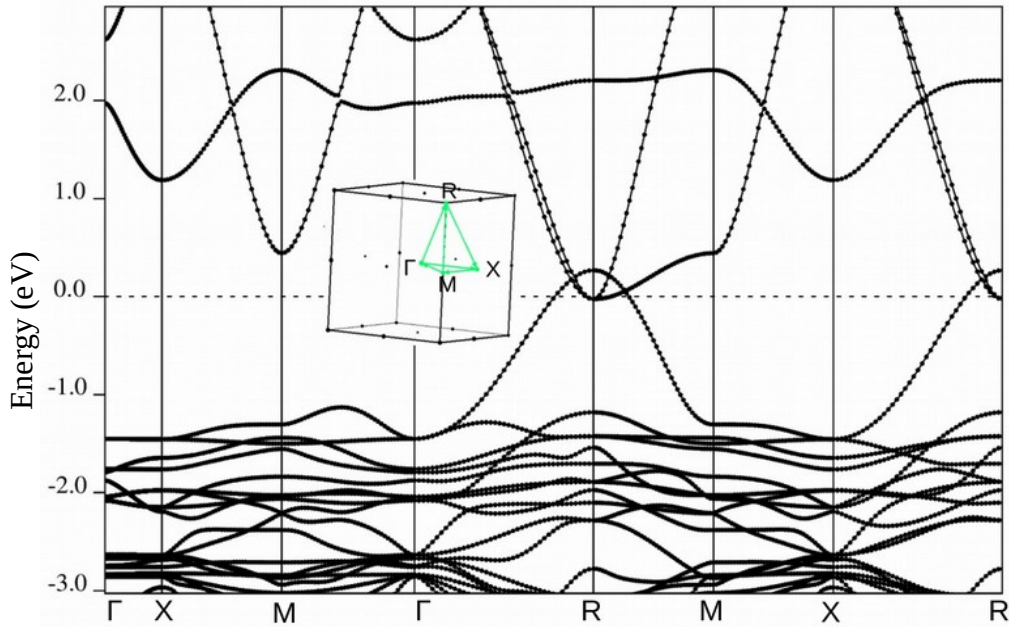
Εικόνα 61: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Cs, Bi, Ag και Br στην πυκνότητα καταστάσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ A. $E_{\text{fermi}} = 4.33$ eV.



Εικόνα 62: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $Cs_2BiAgCl_6$ A κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας συναντώνται στο σημείο R.



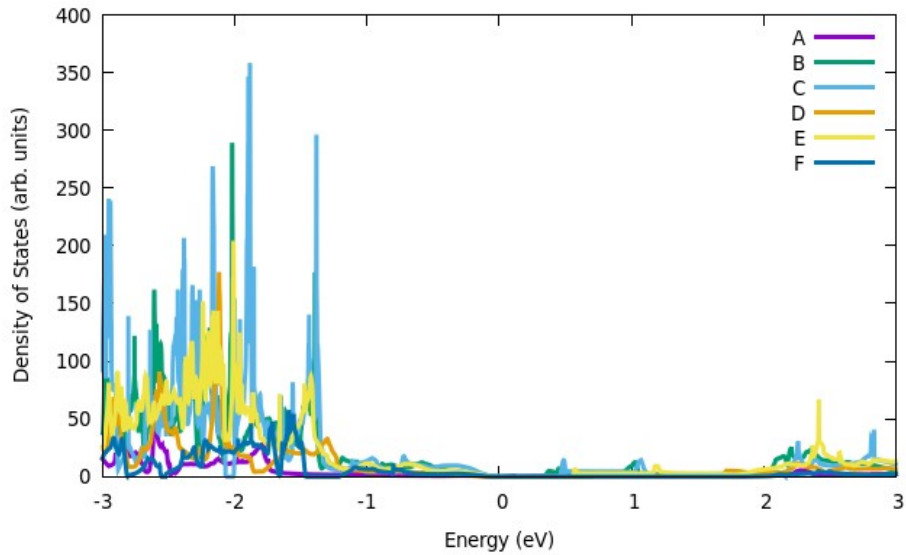
Εικόνα 63: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $Cs_2BiAgCl_6$ A με SOC κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας συναντώνται γύρω από το σημείο R.



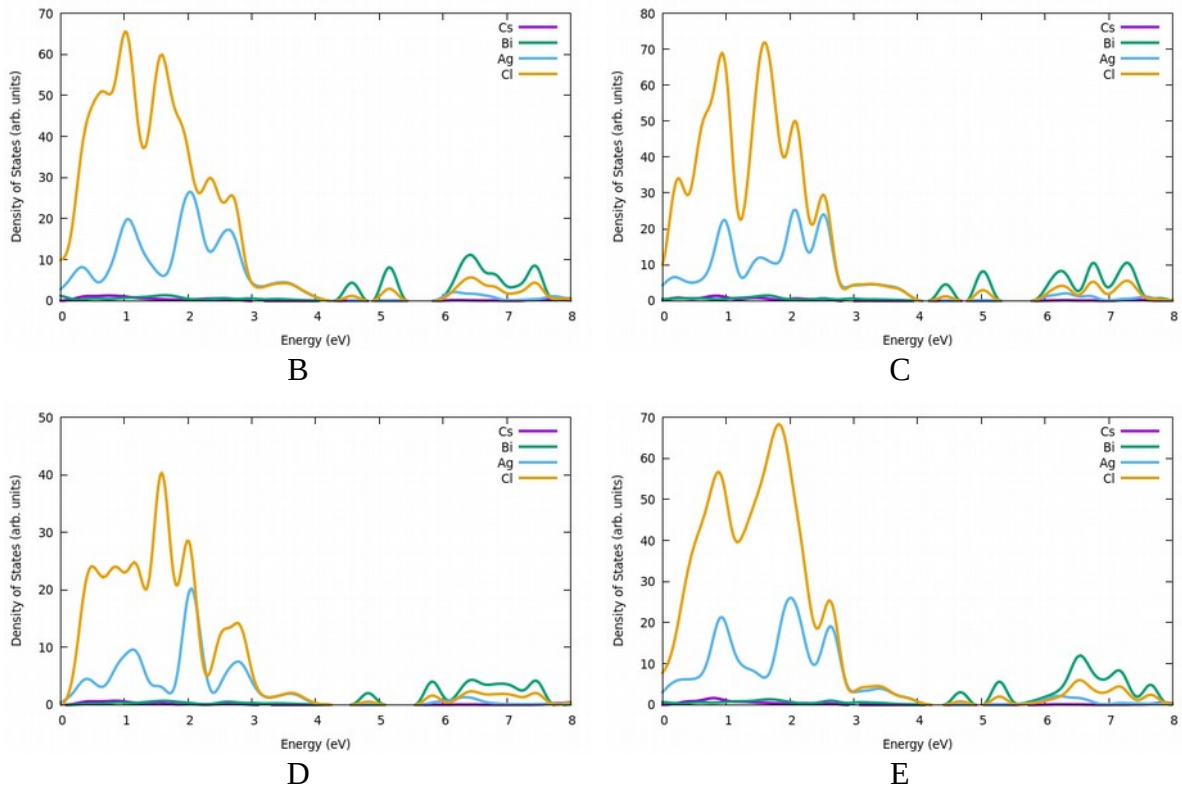
Εικόνα 64: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $Cs_2BiAgBr_6$ A κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας συναντώνται στο σημείο R.

Για τους υπολογισμούς που παρουσιάζονται στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν k -πλέγμα $4 \times 4 \times 4$ και ενέργεια αποκοπής 75 Ry. Στην Εικόνα 65 παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για όλες τις διαμορφώσεις του $Cs_2BiAgCl_6$. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν είναι 0.0, 0.33 eV, 0.46 eV, 0.63 eV, 0.55 eV και 1.30 eV για το A, B, C, D, E και F αντίστοιχα. Επομένως, το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος φαίνεται να μειώνεται με τη σταθερότητα, με εξαίρεση τη διαμόρφωση D, που έχει μεγαλύτερο χάσμα από την E. Τα χάσματα που υπολογίστηκαν πιθανόν να είναι μικρότερα από τα πραγματικά, αν ακολουθούν την τάση που έχει παρατηρηθεί στους προηγούμενους υπολογισμούς.

Στην Εικόνα 66 παρουσιάζονται οι συνεισφορές των Cs, Bi, Ag και Cl στις πυκνότητες καταστάσεων των διαμορφώσεων B, C, D και E του $Cs_2BiAgCl_6$. Είναι φανερό, ότι σε όλες τις διαμορφώσεις A έως F επικρατούν οι ίδιες συνεισφορές. Συγκεκριμένα, η κορυφή της ζώνης σθένους κυριαρχείται από αλογόνο, εδώ Cl, και λιγότερο από Ag, ενώ ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας διαμορφώνεται κατά κύριο λόγο από συνεισφορές Bi και σε μικρότερο βαθμό από Cl. Η συνεισφορά του Cs είναι σχεδόν μηδαμινή.



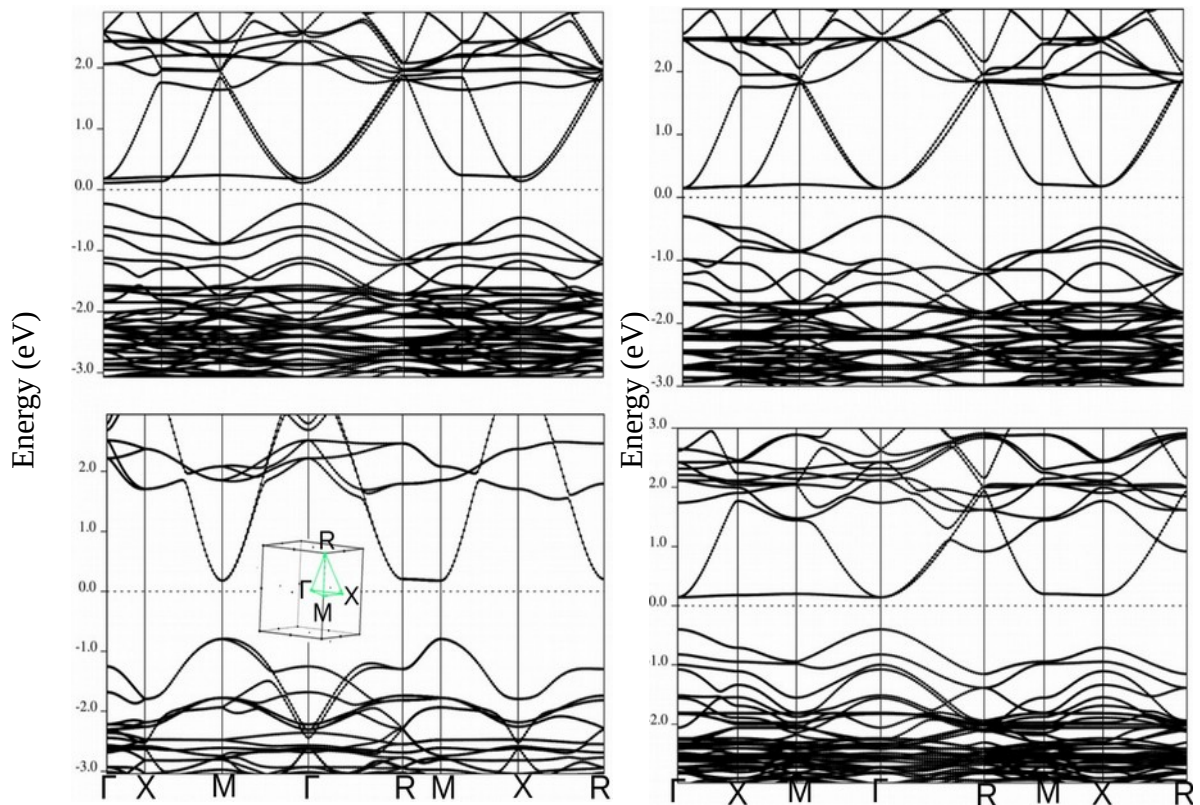
Εικόνα 65: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων των έξι διαμορφώσεων του $Cs_2BiAgCl_6$. Τα ενεργειακά χάσματα που υπολογίστηκαν είναι 0.0, 0.33 eV, 0.46 eV, 0.63 eV, 0.55 eV και 1.30 eV για το A, B, C, D, E και F αντίστοιχα.



Εικόνα 66: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Cs, Bi, Ag και Cl στην πυκνότητα καταστάσεων των διαφόρων διαμορφώσεων του $Cs_2BiAgCl_6$. Η ενέργεια Fermi είναι 4.38 eV, 3.99 eV, 4.65 eV και 4.50 eV για το B, C, D και E αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 67 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών των διαμορφώσεων B, C, D και E κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M-R-M|X-R. Οι B, C και E έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Και στις τρεις, το μέγιστο της ζώνης σθένους εντοπίζεται στο σημείο Γ , ενώ η ζώνη αγωγιμότητας ελαχιστοποιείται κατά μήκος μιας γραμμής που περνά από τα σημεία Γ -X-M. Επομένως, οι διαμορφώσεις αυτές έχουν έμμεσο ενεργειακό χάσμα. Εκτός από τα ακρότατα των ζωνών, η γενική μορφολογία τους γύρω από το επίπεδο Fermi είναι παρόμοια.

Σε αντίθεση με τις προηγούμενες διαμορφώσεις, η D εμφανίζει αρκετές διαφορές στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της. Η διαμόρφωση αυτή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν ακολουθεί την τάση μείωσης του ενεργειακού χάσματος, με τη μείωση της σταθερότητας της δομής, που ακολουθείται από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις, επομένως είναι λογικό να παρουσιάζει και άλλες διαφορές. Το μέγιστο της ζώνης σθένους της D βρίσκεται στο σημείο M, όπως και το ελάχιστο της ζώνης σθένους, επομένως έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα. Η μορφολογία των ζωνών, τέλος, δε θυμίζει καθόλου τις αντίστοιχες των υπόλοιπων διαμορφώσεων.



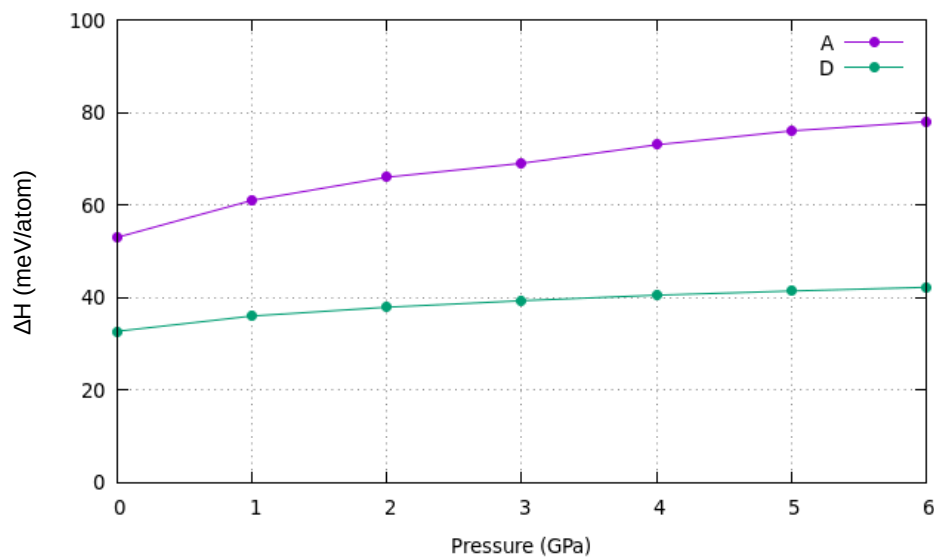
Εικόνα 67: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών των B (πάνω αριστερά), C (πάνω δεξιά), D (κάτω αριστερά) και E (κάτω δεξιά) διαμορφώσεων του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας Γ -X-M- Γ -R-M|X-R. Οι B, C και E διαμορφώσεις παρουσιάζουν παρόμοια, μεταξύ τους, ενεργειακά διαγράμματα, ενώ και για τις τέσσερις διαμορφώσεις το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο.

Οι διαφορετικές διαμορφώσεις των περοβσκιτών $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ παρουσιάζουν διαφορετικές μεταξύ τους ιδιότητες. Ενώ η σταθερότερη από αυτές έχει

έμμεσο ενεργειακό χάσμα, ορισμένες, λιγότερο σταθερές, διαμορφώσεις έχουν μικρότερα, άμεσα χάσματα. Η πιο ασταθής διαμόρφωση έχει μηδενικό χάσμα. Η συνολική ενέργεια των ενδιάμεσων δομών δεν είναι πολύ μεγαλύτερη της σταθερότερης, επομένως έχει ενδιαφέρον η περαιτέρω μελέτη τους. Οι δομές αυτές πιθανόν να μπορούν να γίνουν σταθερότερες με κάποιο τρόπο ή να συνυπάρχουν ως μίγμα. Ακόμα, η ύπαρξη ατελειών στα πλέγματα μπορεί να οδηγήει στην αυθόρμητη αναδιοργάνωση των ιόντων και το σχηματισμό των επιθυμητών διαμορφώσεων. Οι πιθανότητες είναι πολλές, το ίδιο και οι προοπτικές.

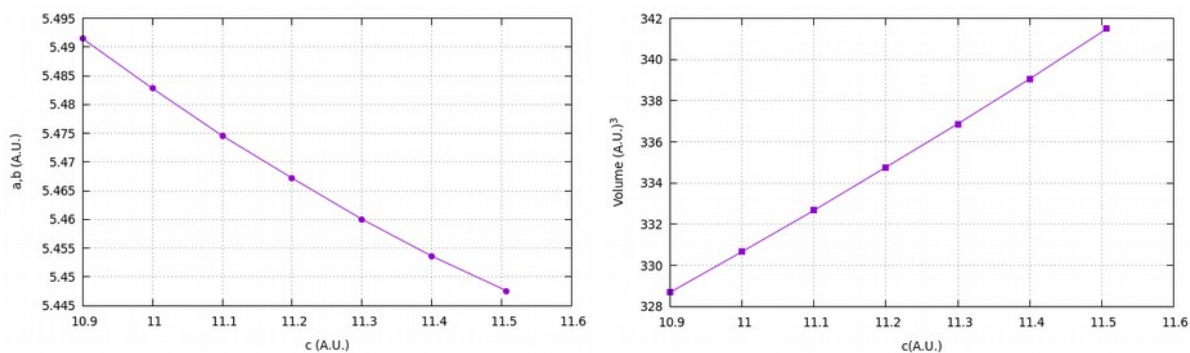
4.2.2 Επίδραση της Πίεσης στο $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$

Για ορισμένες από τις διαμορφώσεις του $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της πίεσης στην ολική ενέργεια και τις διαστάσεις των δομών. Αρχικά, στις διαμορφώσεις A, D και F, ασκήθηκε ομοιόμορφη πίεση από όλες τις κατευθύνσεις, από 1 GPa έως 6 GPa και καταγράφηκε η τιμή της ενθαλπίας. Στην εικόνα παρουσιάζονται οι διαφορές των ενθαλπιών A και D από την αντίστοιχη της δομής F. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι με την αύξηση της πίεσης, αυξάνεται και η τιμή της ΔH , επομένως η ύπαρξη πίεσης, έως 6 GPa αποσταθεροποιεί περαιτέρω τις εν λόγω δομές, σε σχέση με τη σταθερότερη.

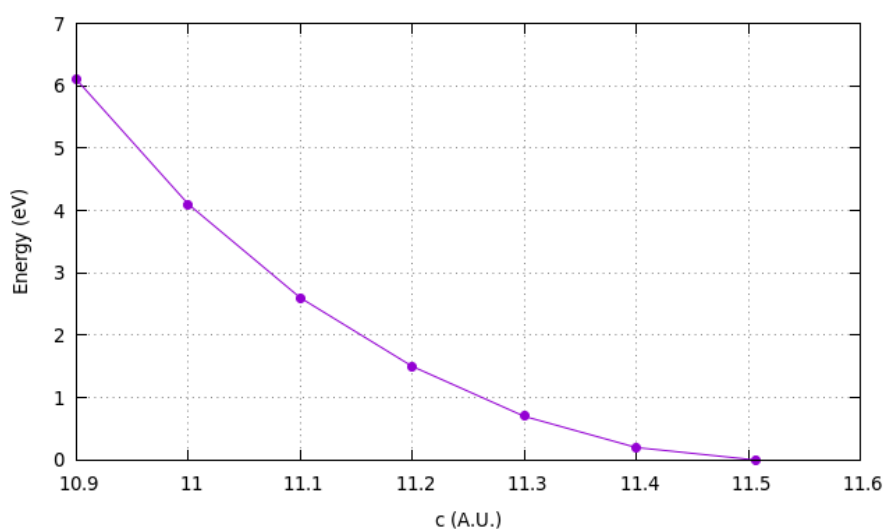


Εικόνα 68: Η διαφορά των ενθαλπιών των A και D $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ από αυτή της F, συναρτήσει της ασκούμενης πίεσης.

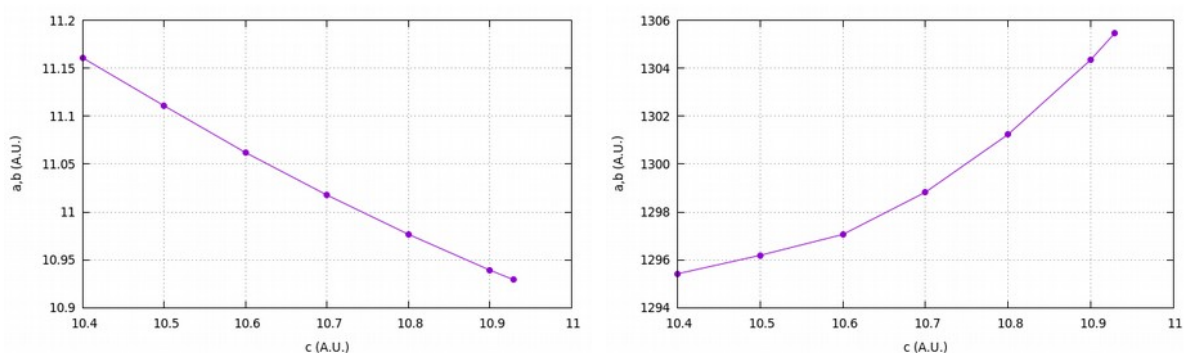
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση μονοαξονικής πίεσης για τις διαμορφώσεις A και F. Συγκεκριμένα, για διάφορες τιμές της παραμέτρου πλέγματος c , μικρότερες της τιμής ισορροπίας, έγινε χαλάρωση των δομών με σταθερή την παράμετρο c . Όπως φαίνεται στην εικόνα 69 η μείωση της c , συνεπάγεται μείωση του όγκου και αύξηση των παραμέτρων a, b . Επιπλέον, από την εικόνα συμπεραίνεται ότι η πίεση κατά τη διεύθυνση z αποσταθεροποιεί τη δομή, όπως ήταν αναμενόμενο. Τα αποτελέσματα είναι τα ίδια και για το F $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$, όπως φαίνεται στις Εικόνες 71 και 72.



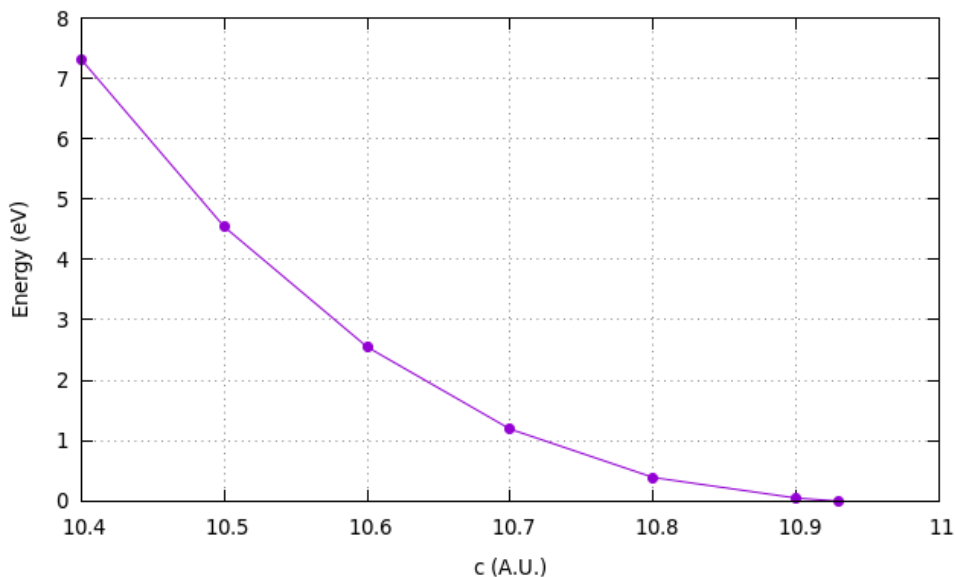
Εικόνα 69: Παράμετροι πλέγματος a , b (αριστερά) και όγκος (δεξιά) του A $Cs_2BiAgCl_6$ συναρτήσει της τιμής της παραμέτρου πλέγματος c (τιμή ισορροπίας: 11.51 \AA).



Εικόνα 70: Η ολική ενέργεια του A $Cs_2BiAgCl_6$ συναρτήσει της τιμής της παραμέτρου πλέγματος c (η ενέργεια ισορροπίας τέθηκε ίση με μηδέν).



Εικόνα 71: Παράμετροι πλέγματος a , b (αριστερά) και όγκος (δεξιά) του F $Cs_2BiAgCl_6$ συναρτήσει της τιμής της παραμέτρου πλέγματος c (τιμή ισορροπίας: 10.93 \AA).



Εικόνα 72: Η ολική ενέργεια του F $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ συναρτήσσει της τιμής της παραμέτρου πλέγματος c (η ενέργεια ισορροπίας τέθηκε ίση με μηδέν).

Ακόμα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στους οποίους οι παράμετροι a και b για το A (F) διατηρήθηκαν σταθερές για ίσες με τις αντίστοιχες του F (A), ενώ η παράμετρος c ήταν μεταβλητή. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψε ότι $|E_F| - |E_A| = 59.3 \text{ meV/atom}$ για τα a και b του F. Αντίστοιχα, για τα a και b του A προέκυψε $|E_A| - |E_F| = 45.9 \text{ meV/atom}$.

4.3 Μη Κυβικό $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$

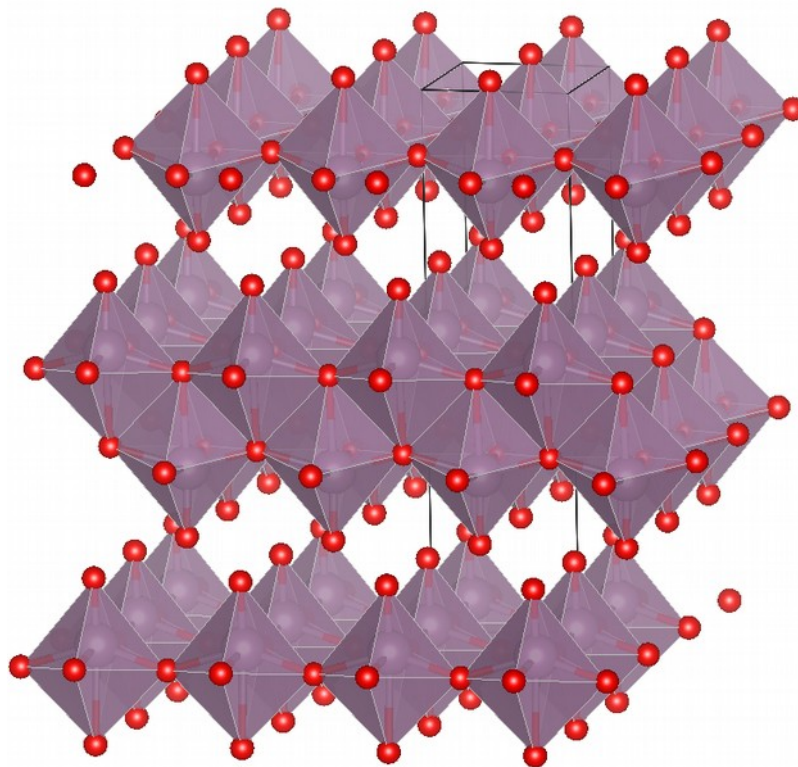
Ακόμα ένα ενδεχόμενο που εξετάστηκε είναι το κατά πόσο ο διπλός περοβσκίτης $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ μπορεί να υπάρξει σε τετραγωνική ή ορθορομβική δομή, αντίστοιχες των β - και γ - CsPbI_3 . Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν τέτοιες δομές, οι οποίες με χαλάρωση, κατέληγαν σε κυβικές. Επομένως, τέτοιες δομές δεν ευσταθούν.

Οι διπλοί περοβσκίτες που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, έχουν λιγότερο υποσχόμενες ιδιότητες από τις αντίστοιχες των περοβσκιτών με βάση το Pb. Ωστόσο, κάποιες από τις λιγότερο σταθερές διαμορφώσεις που εξετάστηκαν, έχουν άμεσα ενεργειακά χάσματα με επιθυμητό εύρος. Αυτό είναι αρκετά ελπιδοφόρο, καθώς πιθανόν να σημαίνει ότι η τροποποίηση των παραπάνω διπλών περοβσκιτών, με στόχο τη βελτίωση των οπτοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων, είναι εφικτή. Ήδη έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τη σταθεροποίηση των περοβσκιτών με Pb, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό, μπορούν να δοκιμαστούν και στους διπλούς περοβσκίτες.

5 Στρώμα Μεταφοράς Οπών: Η Περίπτωση του MoO_3

Στο τελευταίο κεφάλαιο αυτής της εργασίας παρουσιάζεται ένα υλικό, το οποίο δεν είναι περοβσκίτης, αλλά χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκά, ως στρώμα μεταφοράς οπών. Το υλικό που χρησιμοποιείται συνηθέστερα, ως στρώμα μεταφοράς οπών, είναι το PEDOT:PSS, λόγω των υψηλών διαφάνειας, έργου εξόδου, αγωγιμότητας, αλλά και άλλων προτερημάτων του⁷⁷. Ωστόσο, λόγω της οξύτητάς του το PEDOT:PSS οδηγεί σε δραματική υποβάθμιση των φωτοβολταϊκών κελιών σε συνθήκες περιβάλλοντος⁷⁸. Ένα από τα υλικά που μπορούν να αντικαταστήσουν το PEDOT:PSS είναι το MoO_3 και παρουσιάζεται στην Εικόνα 73. Το υλικό αυτό έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής του διαπερατότητας, της μη τοξικότητας, αλλά και του υψηλού έργου εξόδου που απαιτείται για αυτή την εφαρμογή. Όπως φαίνεται στην εικόνα, το MoO_3 αποτελείται από στρώματα οκτάεδρων MoO_6 .

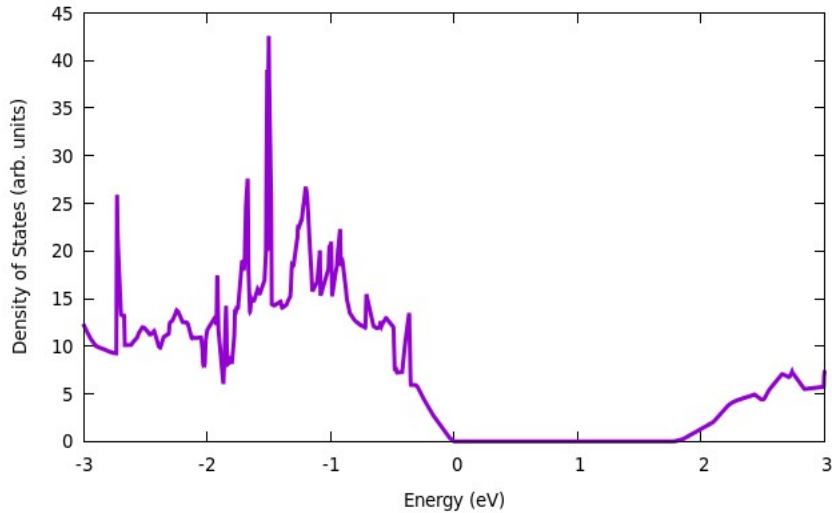
Στη σταθερότερη μορφή του, το MoO_3 είναι ορθορομβικό και οι παράμετροι πλέγματος υπολογίστηκαν $a = 3.89 \text{ \AA}$, $b = 14.06 \text{ \AA}$ και $c = 3.69 \text{ \AA}$. Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι $a = 3.96 \text{ \AA}$, $b = 13.86 \text{ \AA}$ και $c = 3.70 \text{ \AA}$ ⁷⁹. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της μεθόδου PAW, με χρήση πλέγματος δεκαέξι ατόμων, συναρτησοειδούς PW91, k-πλέγμα $6 \times 6 \times 1$ και ενέργεια αποκοπής 250 Ry. Χρησιμοποιήθηκε, επίσης, η προσέγγιση D2 για προσομοίωση αλληλεπιδράσεων van der Waals που υπάρχουν μεταξύ των επιπέδων.



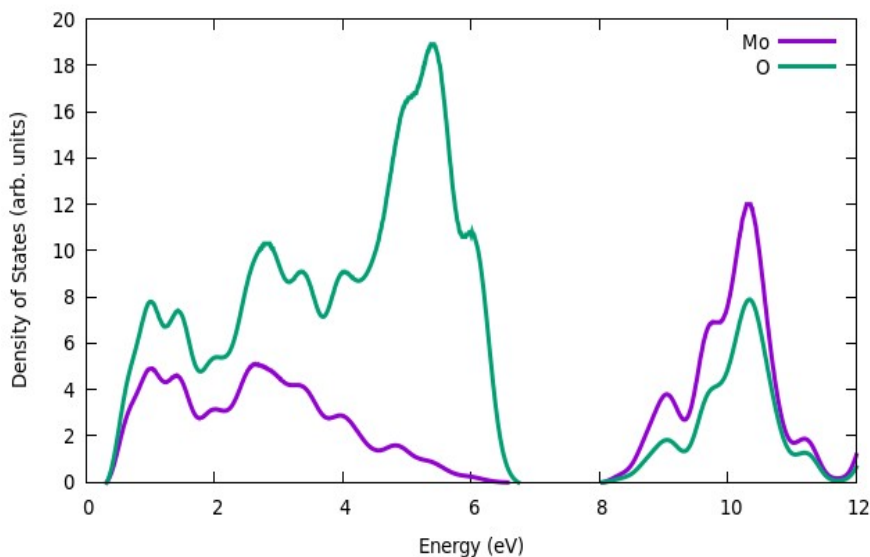
Εικόνα 73: Σχηματική αναπαράσταση του MoO_3 ($\text{O} =$ κόκκινο, $\text{Mo} =$ μωβ). Το πλέγμα είναι ορθορομβικό με παραμέτρους που υπολογίστηκαν $a = 3.89 \text{ \AA}$, $b = 14.06 \text{ \AA}$ και $c = 3.69 \text{ \AA}$.

5.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων και η συνεισφορά των Mo και O σε αυτήν. Το ενεργειακό χάσμα του MoO_3 υπολογίστηκε 1.78 eV, λίγο μικρότερο από το πειραματικό που έχει μετρηθεί 2.2 eV⁸⁰. Από την Εικόνα 75 φαίνεται ότι τόσο το Mo όσο και το O συνεισφέρουν στην πυκνότητα καταστάσεων της δομής, γύρω από το επίπεδο Fermi, ωστόσο το Mo κυριαρχεί στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ το O στη ζώνη σθένους.

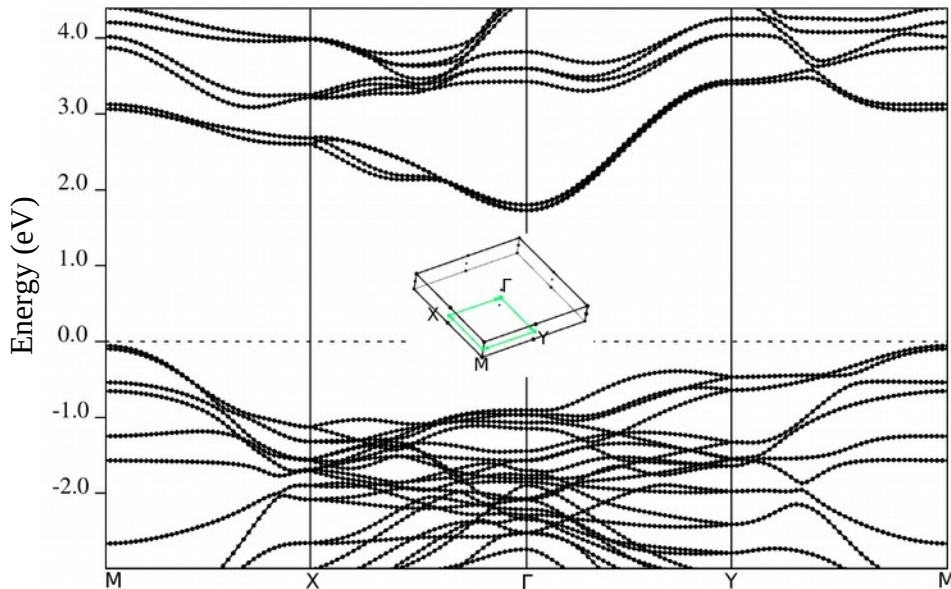


Εικόνα 74: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το MoO_3 . Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε 1.78 eV.



Εικόνα 75: Συνεισφορά των Mo και O στην πυκνότητα καταστάσεων του MoO_3 . $E_{\text{fermi}} = 6.60$ eV.

Στην Εικόνα 76 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το MoO_3 , κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας M-X-Γ-Y-M. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το μέγιστο της ζώνης σθένους βρίσκεται στο σημείο M, ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζεται στο σημείο Γ. Η ενέργεια αποκοπής σε αυτό τον υπολογισμό ήταν 100 Ry.



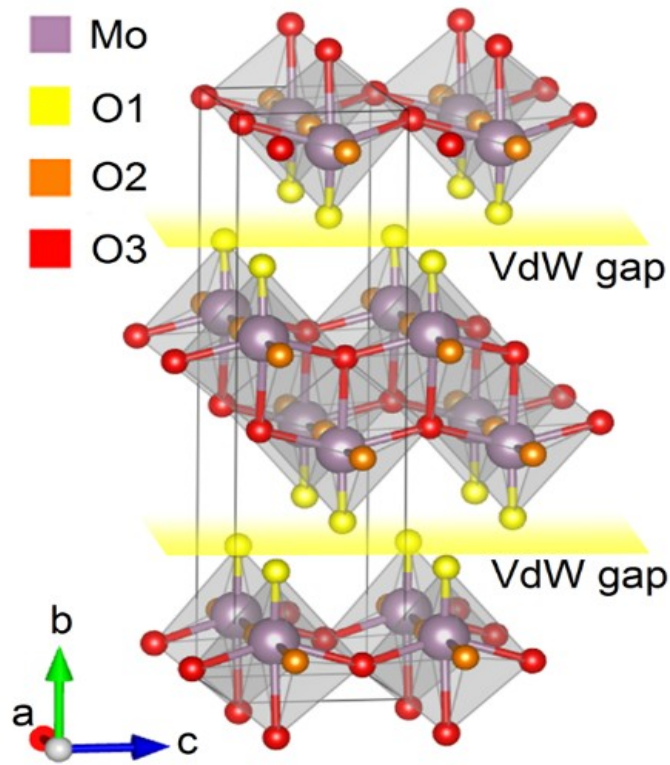
Εικόνα 76: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του MoO_3 κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας M-X-Γ-Y-M. Το μέγιστο της ζώνης σθένους βρίσκεται στο σημείο M, ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκεται στο σημείο Γ. Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε 1.78 eV.

5.2 Κενές Θέσεις O

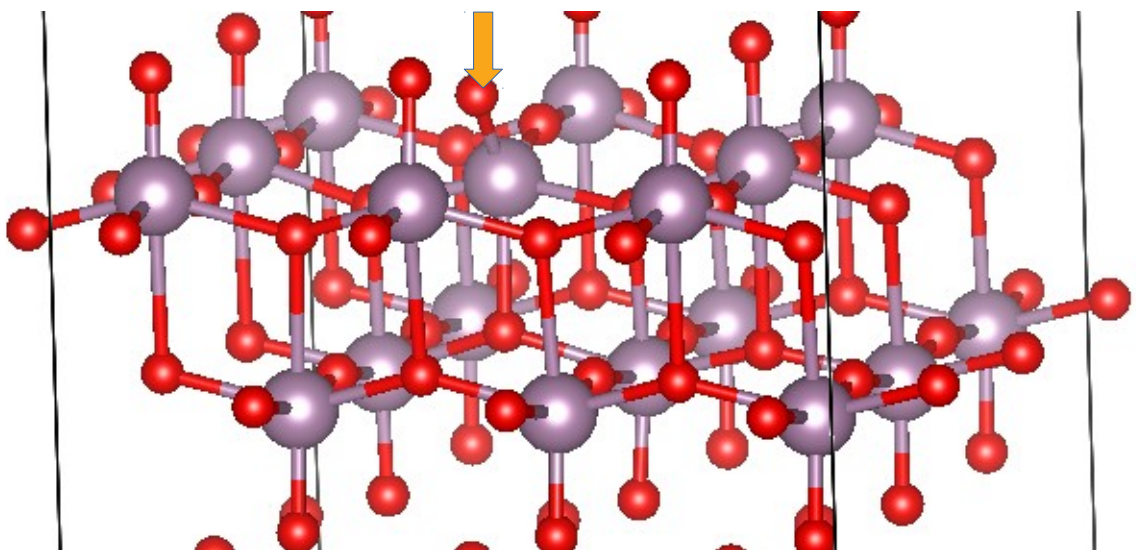
Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη των ενδογενών ατελειών για το MoO_3 , και συγκεκριμένα των κενών θέσεων O. Μία τέτοια μελέτη έχει ενδιαφέρον, καθώς το MoO_3 με κενές θέσεις O είναι σταθερό και χρησιμοποιείται συχνά, επιδεικνύοντας αρκετά επιθυμητά αποτελέσματα^{81,82}. Κάθε ένα από τα τρία οξυγόνα του MoO_3 είναι διαφορετικό, λόγω της θέσης του στην κυψελίδα της δομής, όπως φαίνεται στην Εικόνα 77⁸³. Στις Εικόνες 78, 79 και 80 παρουσιάζονται οι δομές με μία κενή θέση O. Τα πορτοκαλί βέλη υποδεικνύουν τις κενές θέσεις. Για τους υπολογισμούς κατασκευάστηκαν supercells $3 \times 3 \times 1$ με 144 άτομα, από τα οποία αφαιρέθηκε ένα άτομο O. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της μεθόδου PAW, με χρήση συναρτησιοειδούς PW91, $k=0$ και ενέργεια αποκοπής 250 Ry.

Με χαλάρωση, οι δομές με μία κενή θέση O τύπου 1 και η δομή με μία κενή θέση O τύπου 2, καταλήγουν στην ίδια τελική δομή, η οποία είναι σταθερότερη από τη δομή με μία κενή θέση O τύπου 3, κατά 15 meV ανά άτομο. Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, στην Εικόνα 81 παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τις δομές με κενές θέσεις. Οι δομές με κενές θέσεις O τύπου 1 και 2 φαίνεται να έχουν ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε 1.63 eV, ωστόσο υπάρχουν καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος.

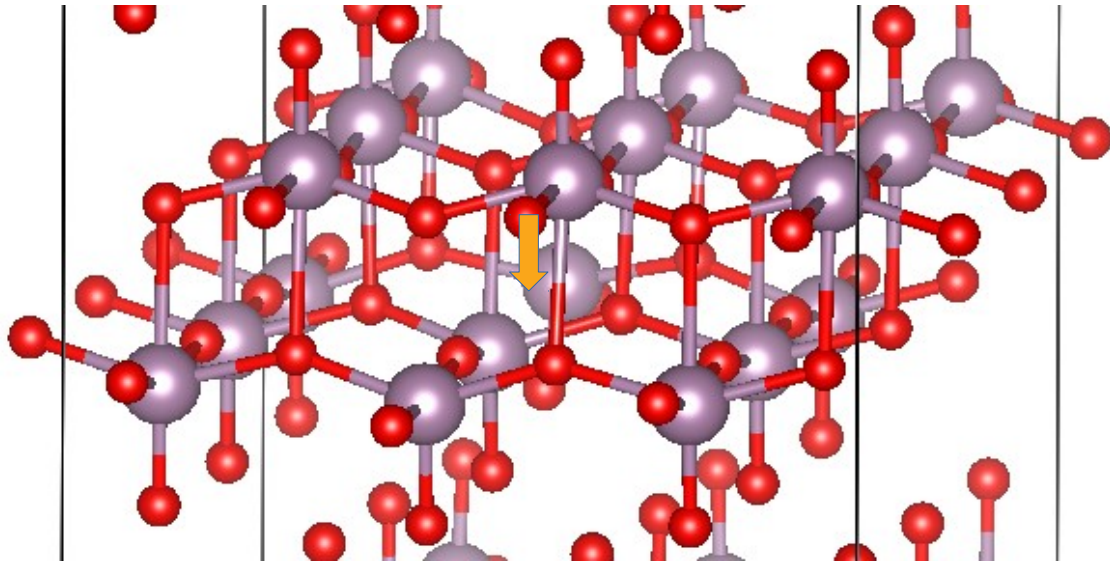
Η δομή με μία κενή θέση O τύπου 3 έχει χάσμα 1.65 eV, αλλά η ενέργεια Fermi, βρίσκεται εντός του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Υπενθυμίζεται ότι το ενεργειακό χάσμα για τη δομή χωρίς ατέλειες υπολογίστηκε 1.78 eV.



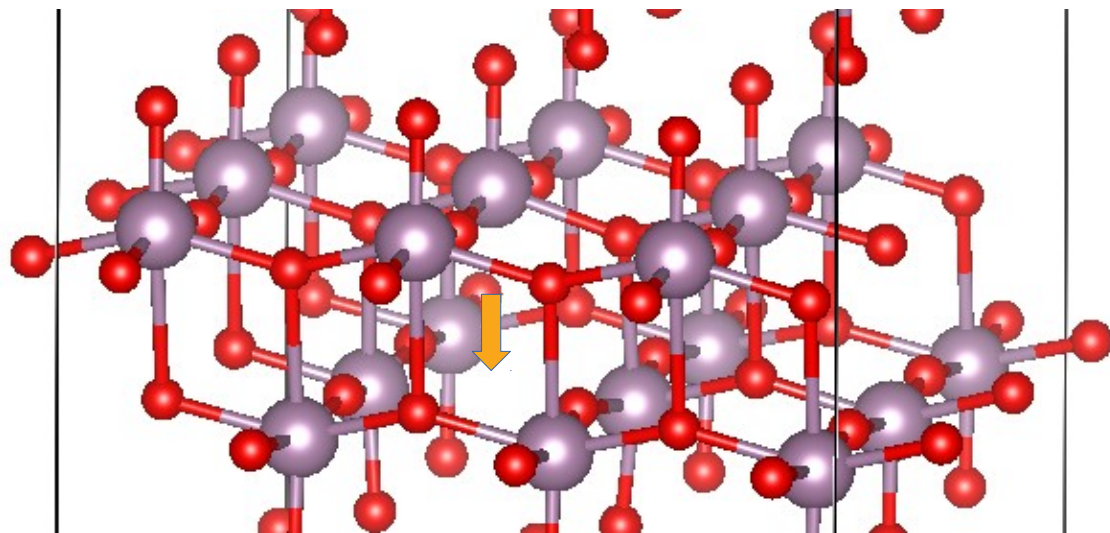
Εικόνα 77: Σχηματική αναπαράσταση του MoO₃ στην οποία παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικές (μη ισοδύναμες) θέσεις που μπορεί να καταλάβει το O στον κρύσταλλο⁸³.



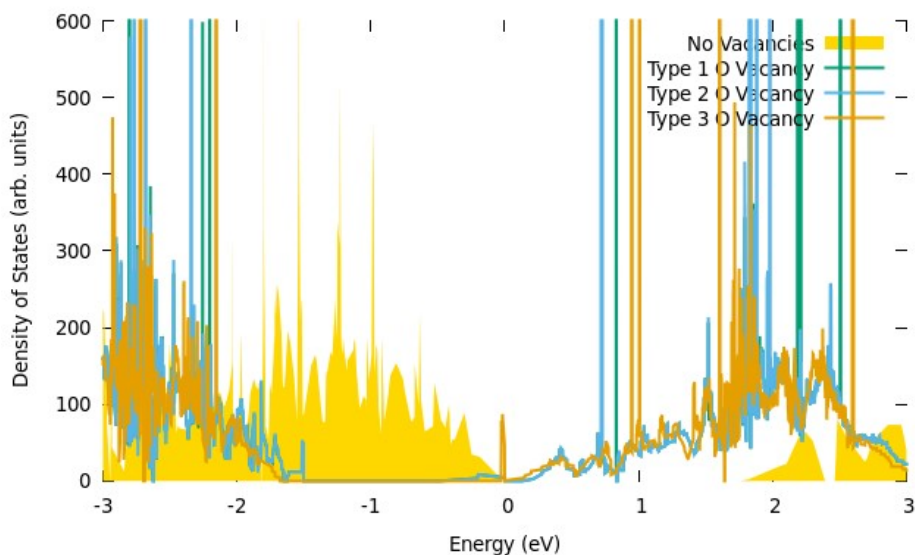
Εικόνα 78: Σχηματική αναπαράσταση του supercell MoO₃ με μία κενή θέση O τύπου 1. (O = κόκκινο, Mo = μωβ)



Εικόνα 79: Σχηματική αναπαράσταση του supercell MoO_3 με μία κενή θέση O τύπου 2. (O = κόκκινο, Mo = μωβ)



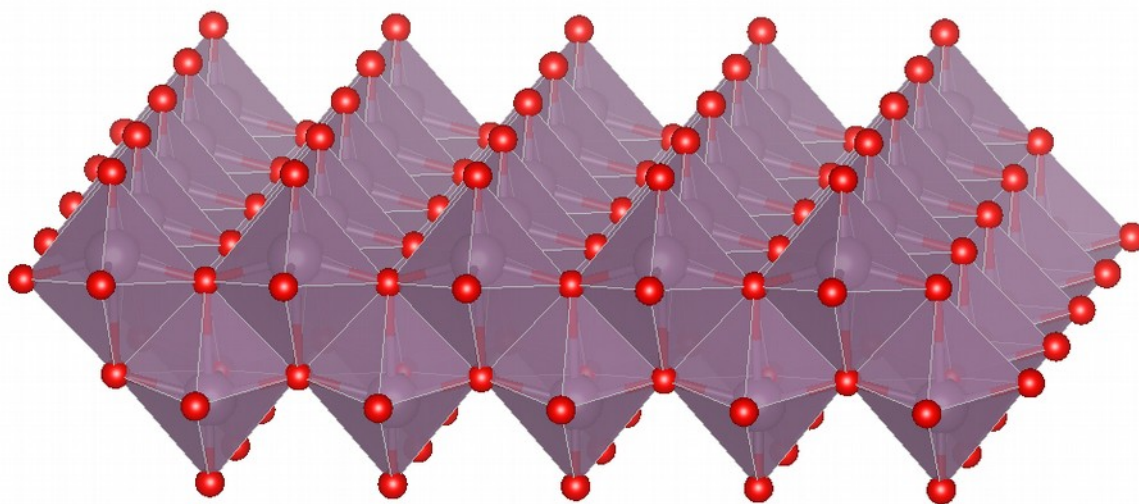
Εικόνα 80: Σχηματική αναπαράσταση του supercell MoO_3 με μία κενή θέση O τύπου 3. (O = κόκκινο, Mo = μωβ)



Εικόνα 81: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για τις δομές του MoO_3 με μία κενή θέση O . Η ενέργεια F_{ermi} έχει οριστεί στο μηδέν. Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.78 eV, 1.63 eV, 1.63 eV και 1.65 eV για τις δομές χωρίς ατέλειες και με μία κενή θέση O τύπου 1, 2 και 3, αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις κενής θέσης O τύπου 1 και 2 εισάγονται καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος, ενώ στην περίπτωση κενής θέσης O τύπου 3, το επίπεδο F_{ermi} βρίσκεται εντός του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας.

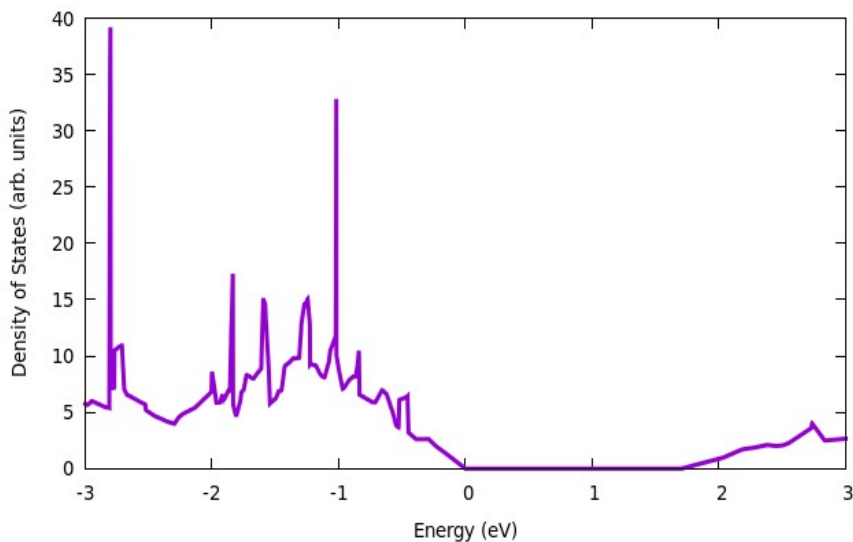
5.3 Διδιάστατο MoO_3

Είναι γνωστό ότι ένα υλικό με μία ή περισσότερες διαστάσεις στη νανοκλίμακα έχει διαφορετικές ιδιότητες από το τριδιάστατο ανάλογο του. Το MoO_3 είναι στρωματικό υλικό, από το οποίο διδιάστατα στρώματα μπορούν να εξαχθούν, μέσω μηχανικής αποφλοιώσης⁸⁴. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη σε ένα απομονωμένο επίπεδο MoO_3 , όπως αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 82. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες οκτώ ατόμων, k -πλέγμα $6 \times 6 \times 1$ και ενέργεια αποκοπής 100 Ry.

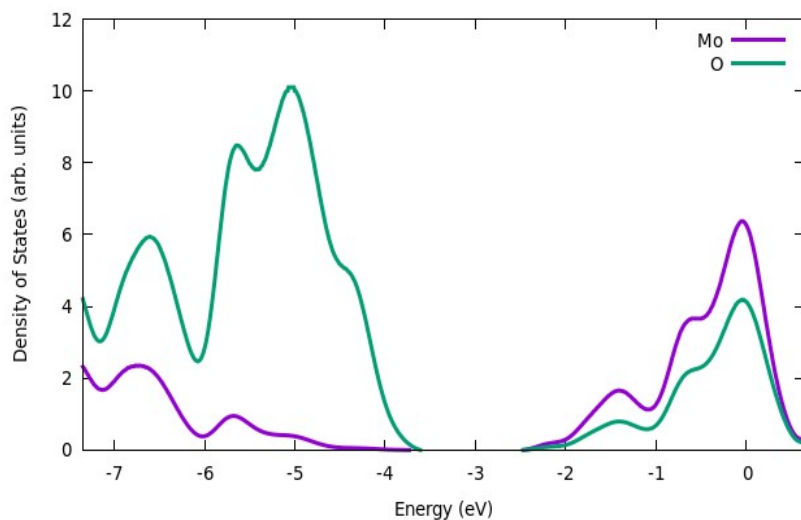


Εικόνα 82: Σχηματική αναπαράσταση απομονωμένου επιπέδου MoO_3 . (O = κόκκινο, Mo = μωβ)

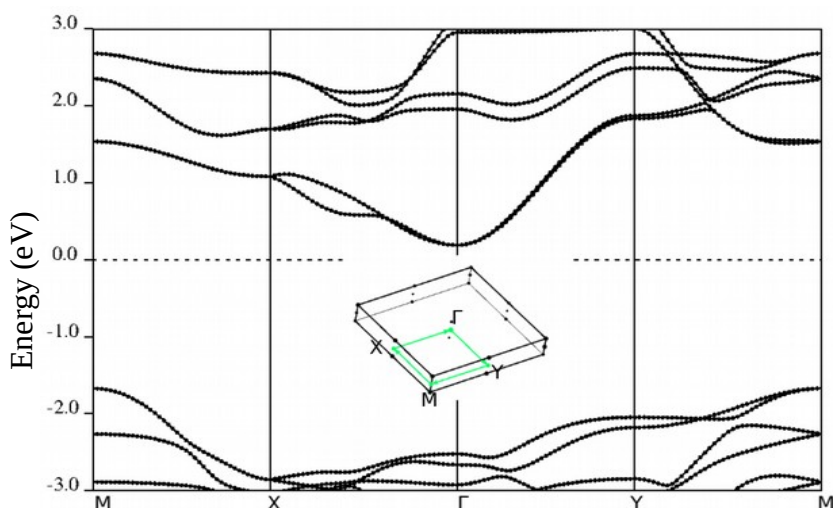
Στις Εικόνες 83 και 84 παρουσιάζονται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων και η συνεισφορά των Mo και O σε αυτήν, για το επίπεδο MoO₃. Το ενεργειακό χάσμα που υπολογίστηκε είναι 1.70 eV, δηλαδή πολύ κοντά στο χάσμα που υπολογίστηκε για το τριδιάστατο υλικό (1.78 eV), ενώ ανάλογη είναι και η συνεισφορά των ατόμων στην πυκνότητα καταστάσεων, με το Mo να κυριαρχεί στη ζώνη αγωγιμότητας, και το O στη ζώνη σθένους. Ακόμα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας M-X-Γ-Y-M, το μέγιστο της ζώνης σθένους βρίσκεται στο M και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας στο Γ, όπως και στην περίπτωση της τριδιάστατης δομής.



Εικόνα 83: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το επίπεδο MoO₃. Η ενέργεια Fermi έχει οριστεί στο μηδέν. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε 1.70 eV.



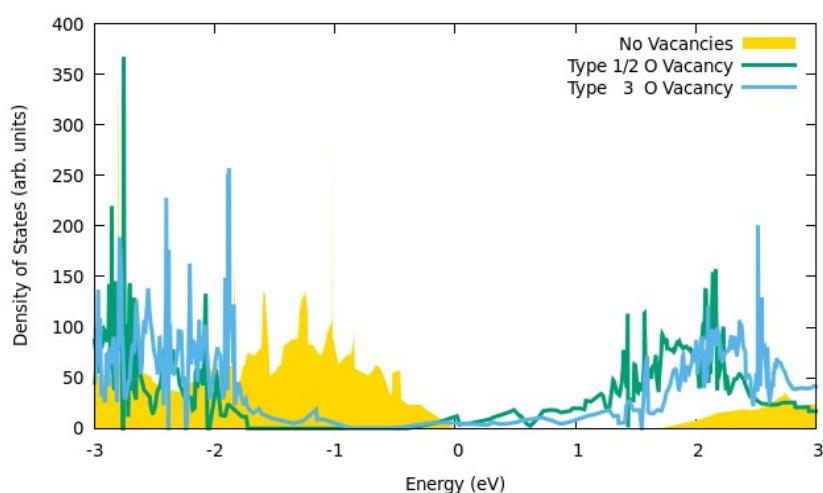
Εικόνα 84: Διάγραμμα της συνεισφοράς των Mo και O στην πυκνότητα καταστάσεων του επιπέδου MoO₃. ($E_{Fermi} = -2.35$ eV)



Εικόνα 85: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το επίπεδο MoO_3 κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $M-X-G-Y-M$. Το μέγιστο της ζώνης σθένους εντοπίζεται στο σημείο M και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζεται στο σημείο Γ .

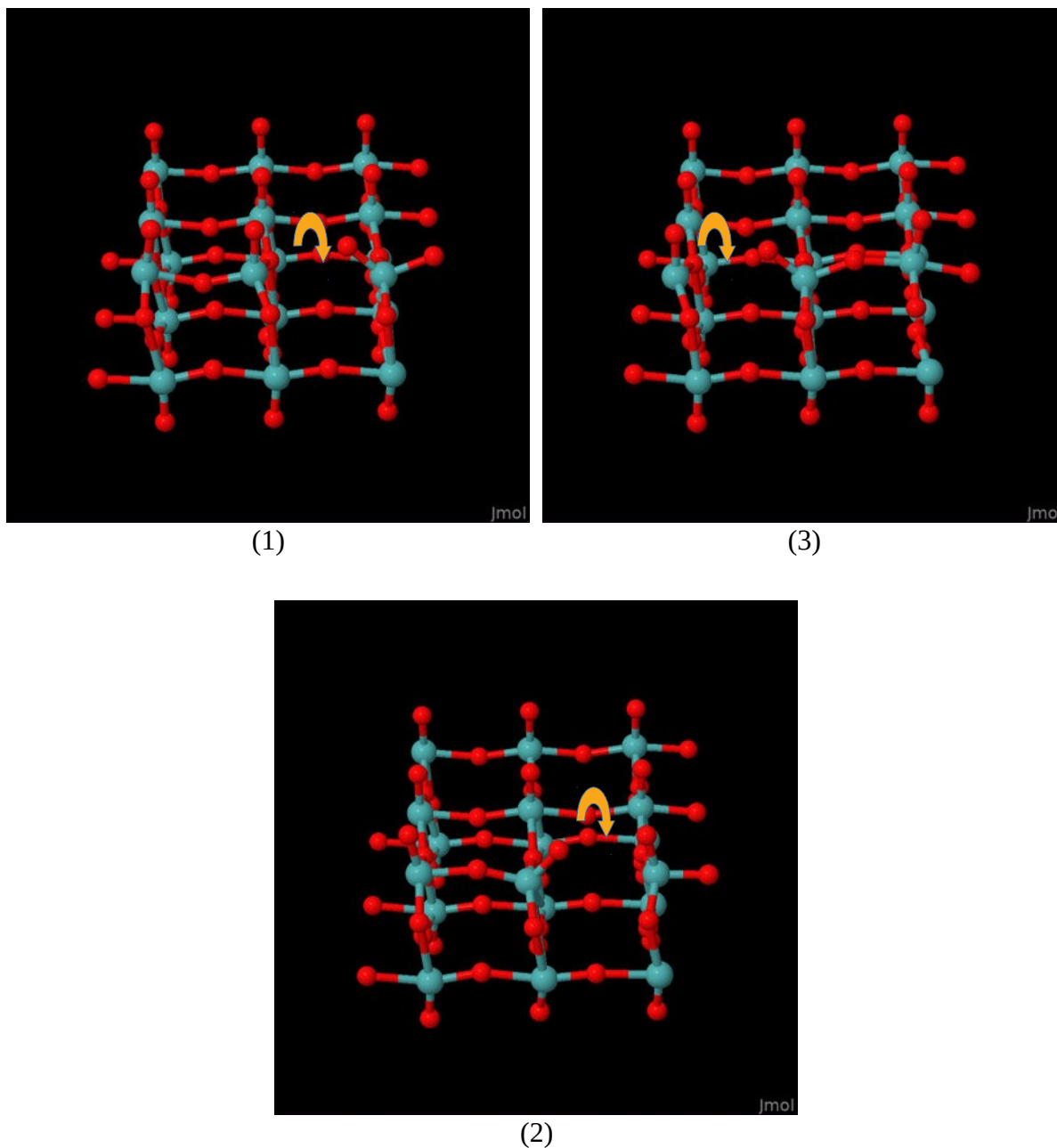
Και σε αυτή την περίπτωση, μελετήθηκαν οι κενές θέσεις οξυγόνου. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν κυψελίδες 72 ατόμων, από τις οποίες αφαιρέθηκε ένα άτομο O . Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν k -πλέγμα $2 \times 2 \times 1$ και ενέργεια αποκοπής 100 Ry. Όπως και στην τριδιάστατη δομή, η αφαίρεση ενός οξυγόνου τύπου 1 και τύπου 2, καταλήγει στην ίδια δομή, η οποία είναι σταθερότερη από τη δομή με μία κενή θέση O τύπου 3, κατά 4 meV ανά άτομο.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων των δύο διαφορετικών δομών με κενή θέση O , και στις δύο περιπτώσεις το επίπεδο Fermi βρίσκεται εντός του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Το μέγεθος των χασμάτων που βρίσκονται χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi υπολογίστηκε 1.32 eV για τη δομή με κενή θέση O τύπου 1 ή 2 και 0.32 eV για τη δομή με κενή θέση O τύπου 3.

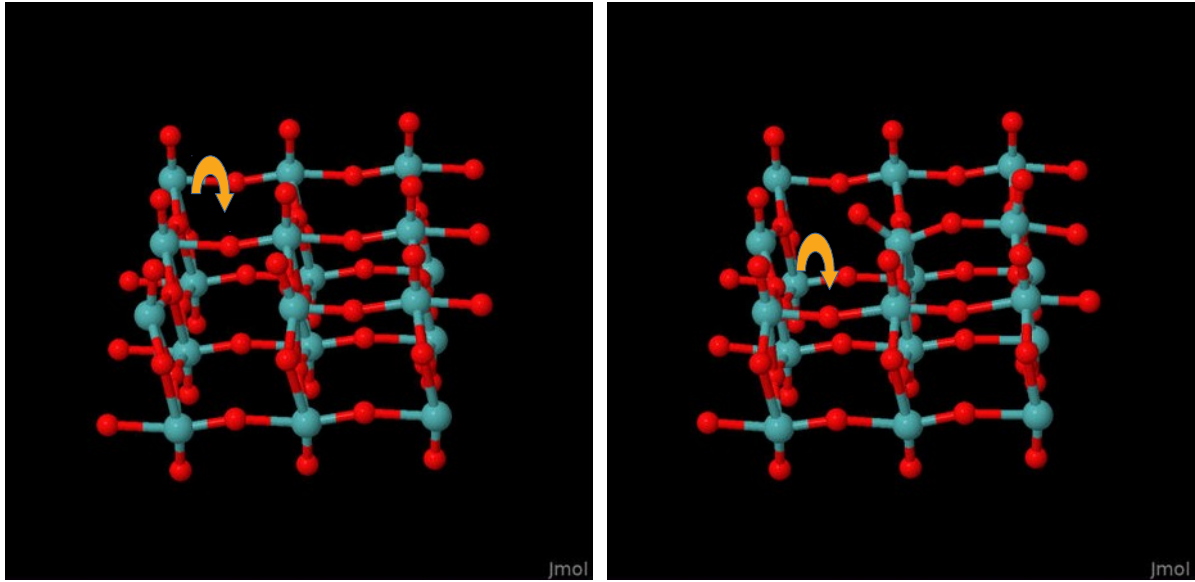


Εικόνα 86: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το επίπεδο MoO_3 με μία κενή θέση O . Τα ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 1.70 eV, 1.32 eV και 0.32 eV για τις δομές χωρίς ατέλειες και με μία κενή θέση O τύπου 1/2 και 3, αντίστοιχα.

Τέλος, μελετήθηκαν τα φράγματα διάχυσης του O στο επίπεδο MoO_3 , για τρεις διαφορετικές διαδρομές, οι οποίες παρουσιάζονται στις Εικόνες 87, 88 και 89. Οι αρχικές και τελικές καταστάσεις των τριών διαδρομών αντιστοιχούν σε δομές με κενή θέση O τύπου 1 ή 2, που είναι η πιο σταθερή. Τα πορτοκαλί βέλη υποδεικνύουν την κενή θέση ή το ιόν που μετακινείται. Η πρόοδος των υπολογισμών δείχνει ότι τα φράγματα διάχυσης των διαδρομών 2 και 3 είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτό της διαδρομής 1 που υπολογίστηκε 0.38 eV.

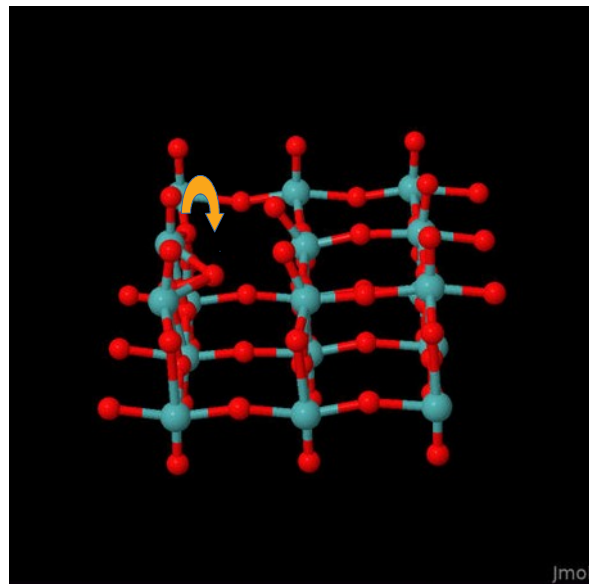


Εικόνα 87: 1η πιθανή διαδρομή διάχυσης του O στο MoO_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται. Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.38 eV.



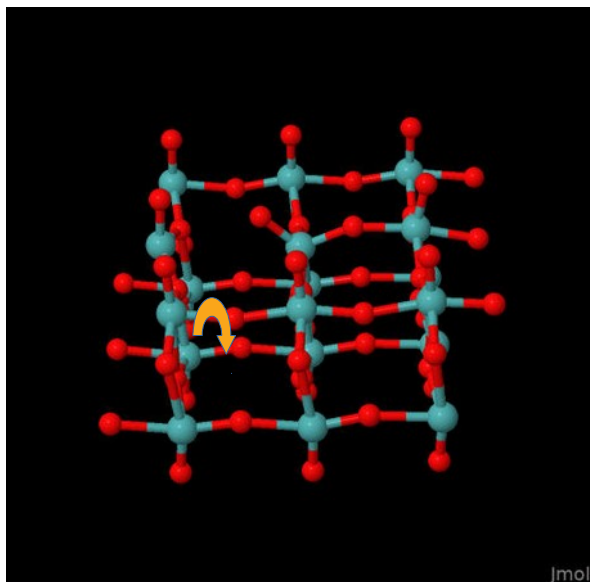
(1)

(3)

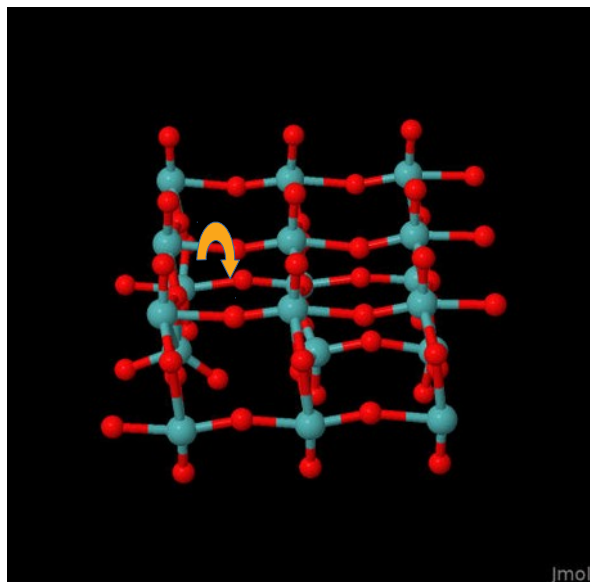


(2)

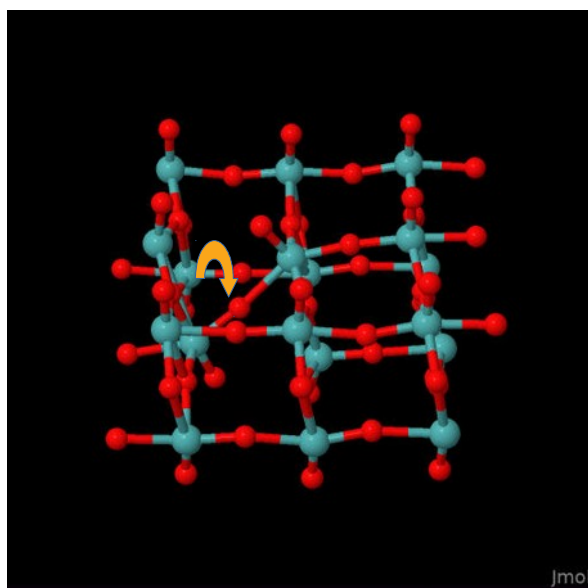
Εικόνα 88: 2η πιθανή διαδρομή διάχυσης του O στο MoO_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται.



(1)

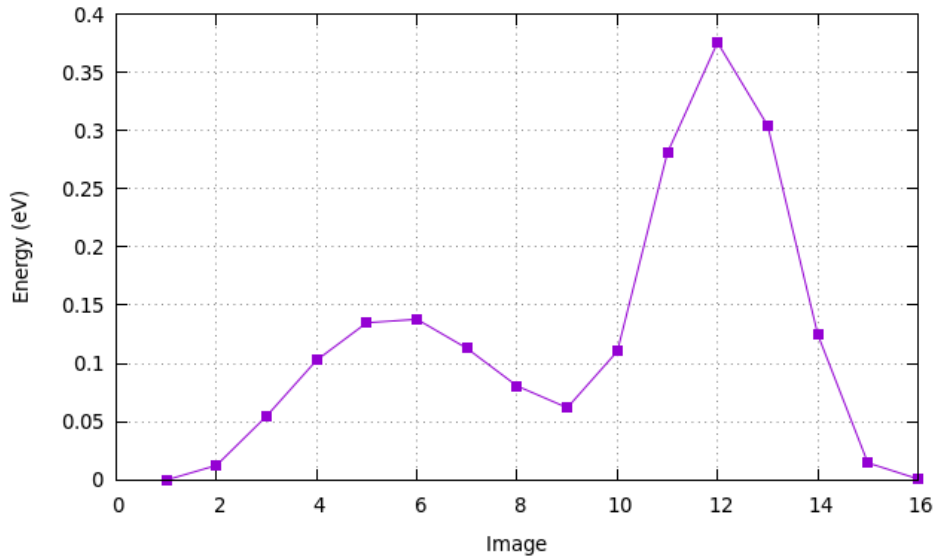


(3)

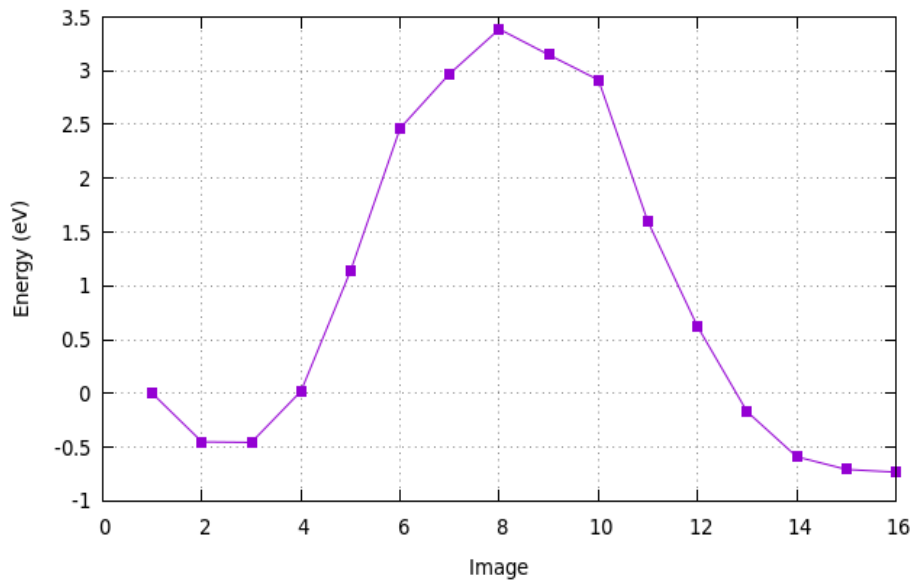


(2)

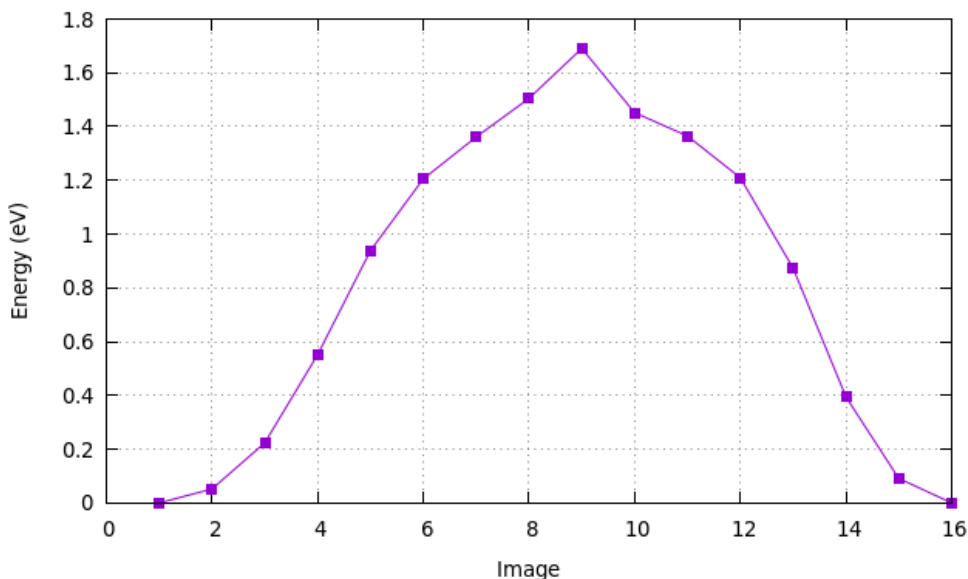
Εικόνα 89: 3η πιθανή διαδρομή διάχυσης του O στο MoO_3 . (1) Αρχική θέση, (2) ενδιάμεση θέση, (3) τελική θέση. Τα πορτοκαλί βέλη επισημαίνουν το ιόν που μετακινείται.



Εικόνα 90: Μεταβολή της ενέργειας κατά μήκος της 1ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του O στο MoO_3 . Το φράγμα διάχυσης αυτής της διαδρομής υπολογίστηκε 0.38 eV.



Εικόνα 91: Εκτίμηση της ενέργειας κατά μήκος της 2ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του O στο MoO_3 με βάση έναν περιορισμένο αριθμό από NEB βήματα.



Εικόνα 92: Εκτίμηση της ενέργειας κατά μήκος της 3ης πιθανής διαδρομής διάχυσης του O στο MoO₃ με βάση έναν περιορισμένο αριθμό από NEB βήματα.

Εκτός από φωτοβολταϊκά, το MoO₃ είναι ένα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών, όπως φωτο- και ηλεκτρο-κατάλυση, LEDs, φωτο-ανιχνευτές, μπαταρίες, ακόμα και σε βιολογικά συστήματα. Επομένως, η καλή γνώση των ιδιοτήτων του είναι πολύ σημαντική για την αξιοποίησή του. Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάστηκαν οι βασικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες του υλικού, καθώς αυτές σχετίζονται πρωτίστως με την εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι κενές θέσεις οξυγόνου, ωστόσο υπάρχουν πολλές ακόμα ατέλειες, ενδογενείς και εξωγενείς, που πρέπει να μελετηθούν. Επίσης, καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία του MoO₃ σε ένα φωτοβολταϊκό κελί παίζουν και οι διεπαφές που δημιουργεί με τα γειτονικά υλικά. Η διερεύνηση των τελευταίων, τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά, πιθανόν να οδηγήσουν σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας των φωτοβολταϊκών στοιχείων.

6 Ανακεφαλαίωση και Προοπτικές για το Μέλλον

Η ανάγκη αντικατάστασης των βασικών πηγών ενέργειας του πλανήτη, δηλαδή των ορυκτών καυσίμων, με άλλες, ανανεώσιμες και φιλικότερες προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον πηγές ενέργειας είναι πλέον επιτακτική. Ο ήλιος μπορεί να παράσχει στη Γη τεράστια ποσά ενέργειας, αρκεί να γίνει ευκολότερη, αποδοτικότερη και πιο οικονομική η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Για το σκοπό αυτό χρειάζονται καινοτόμα τεχνολογικά υλικά.

Η υπολογιστική μελέτη υλικών είναι ένας κλάδος που έχει γνωρίσει τεράστια άνθιση τα τελευταία χρόνια. Μέσω των υπολογισμών μπορούν να προβλεφθούν ιδιότητες γνωστών υλικών και να ανακαλυφθούν νέα, αρκετά ευκολότερα και ταχύτερα από ότι στο εργαστήριο μέσω πειραμάτων. Η μέθοδος DFT, η οποία χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία, έχει αποδείξει την αποτελεσματικότητά της και αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη των υλικών.

Οι περοβσκίτες είναι υλικά που, ενώ έχουν ανακαλυφθεί εδώ και δεκαετίες, μόλις τα τελευταία χρόνια έγινε φανερό πόσο χρήσιμοι είναι σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές και ιδιαίτερα σε φωτοβολταϊκά στοιχεία. Με τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελιά έχουν επιτευχθεί αρκετά υψηλές αποδόσεις, σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες, για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο αυτά τα υλικά να μελετηθούν σε βάθος. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε, αρχικά, μελέτη των γνωστών περοβσκιτών $APbI_3$ ($A = Cs, MA, FA$) και επαληθεύτηκαν οι σημαντικότερες ιδιότητές τους, ενώ ταυτόχρονα διαπιστώθηκε, ποιες είναι οι κατάλληλες παράμετροι για να είναι τα αποτελέσματα των υπολογισμών, όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικά. Ωστόσο, ένα από τα ζητήματα που χρειάζεται αντιμετώπιση, ώστε να γίνει ευρύτερη η χρήση των περοβσκιτών σε φωτοβολταϊκά, είναι η αντικατάσταση του Pb με μη τοξικά υλικά. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια μελετήθηκαν οι διπλοί περοβσκίτες, χωρίς Pb, $Cs_2BiAgCl_6$ και $Cs_2BiAgBr_6$. Τα υλικά αυτά βρέθηκε ότι έχουν έμμεσα ενεργειακά χάσματα, κάτι που είναι ανεπιθύμητο για την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά, ωστόσο, υπάρχουν διαμορφώσεις τους, με ελαφρώς χαμηλότερη σταθερότητα, οι οποίες, όμως, έχουν μικρότερα και άμεσα ενεργειακά χάσματα. Επιπλέον υπολογισμοί με εφαρμογή πίεσης πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί αν ορισμένες από τις διαμορφώσεις μπορούν να σταθεροποιηθούν περαιτέρω, αλλά κάτι τέτοιο δε διαπιστώθηκε.

Τέλος, μελετήθηκε ένα ακόμη υλικό, το MoO_3 , το οποίο δεν είναι περοβσκίτης, αλλά χρησιμοποιείται σε οργανικά και περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά ως υλικό μεταφοράς οπών. Γενικά, είναι χρήσιμο να υπάρχει μια πλήρης εικόνα των ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται σε ολόκληρη τη συσκευή, αλλά ακόμα και του τρόπου που αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η μέθοδος DFT είναι ιδανική στο να επιτρέψει τη μελέτη πολλών υλικών και των ιδιοτήτων τους με ακρίβεια και αξιοπιστία.

Παρά το γεγονός ότι η πρόοδος των φωτοβολταϊκών στοιχείων ήταν ραγδαία τα τελευταία χρόνια, δεν είναι ακόμα εφικτή η εμπορευματοποίησή τους. Το βασικό αίτιο είναι η έλλειψη επαρκούς σταθερότητας, ωστόσο η έρευνα για τη βελτίωση της τελευταίας είναι

αδιάκοπη. Το κλειδί για να επιτευχθεί αυτό είναι, πιθανόν, η πλήρης κατανόηση του μηχανισμού υποβάθμισης των περοβσκίτων. Ένα από τα αίτια της υποβάθμισης θα μπορούσε να είναι η ύπαρξη ατελειών στους περοβσκίτες, αφού κάτι τέτοιο δεν έχει μελετηθεί, εφόσον οι ατέλειες δεν επηρεάζουν τις πολύ καλές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Επιπλέον, ο συνδυασμός των υλικών που συγκροτούν τα φωτοβολταϊκά κελιά είναι καίριας σημασίας και πρέπει να γίνουν γνωστές οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υλικών, ώστε να μπορέσει να βελτιωθεί η σταθερότητα της συσκευής συνολικά.

Τα παραπάνω ισχύουν και για τους διπλούς περοβσκίτες, ενώ, επιπλέον, υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη δυνατότητα πειραματισμού με τα συστατικά στοιχεία και τη στοιχειομετρία. Αυτό συμβαίνει, καθώς οι διπλοί περοβσκίτες έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο από τους αντίστοιχους με Pb. Επομένως, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τους τελευταίους, όπως για παράδειγμα η χρήση οργανικού μορίου ή μίγματος μορίων και μετάλλων στη θέση του A, μπορούν να δοκιμαστούν στους διπλούς περοβσκίτες. Τέλος, πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω οι συνέπειες των διαφορετικών κατανομών των κατιόντων B στα κρυσταλλικά πλέγματα, όπως έγινε παραπάνω με τις διαφορετικές διαμορφώσεις των $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ και $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$, για διάφορους διπλούς περοβσκίτες και να εξεταστεί αν μπορούν να σταθεροποιηθούν οι διαμορφώσεις με τις καλύτερες ιδιότητες.

Το πεδίο έρευνας φωτοβολταϊκών και ιδιαίτερα με περοβσκίτες προοδεύει διαρκώς. Τα παραπάνω αποτελούν λίγες μόνο από τις πιθανές κατευθύνσεις, στις οποίες θα κινηθούν οι ερευνητές στο άμεσο μέλλον. Το μόνο σίγουρο είναι ότι αν ξεπεραστούν τα δύο κύρια ζητήματα που αφορούν τους περοβσκίτες αλογονιδίων, της μέτριας σταθερότητάς τους και της τοξικότητας του Pb, τότε θα έχει γίνει ένα τεράστιο βήμα προς την ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικών φωτοβολταϊκών συστημάτων νέας γενιάς και, ευρύτερα, την καταπολέμηση του παγκόσμιου ενεργειακού προβλήματος.

- [1] <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>
- [2] Fraas L., Partain L., Solar Cells and their Applications: Second Edition, John Wiley and Sons, **2010**
- [3] U. S. National Renewable Energy Laboratory, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [4] Würfel P., Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts, John Wiley and Sons, **2005**
- [5] Tao M., Physics of Solar Cells: Terawatt Solar Photovoltaics, Springer, **2014**
- [6] Würfel U., Cuevas A., Würfel P., Charge Carrier Separation in Solar Cells, IEEE J. Photovolt., **2015**, 5, 461-469
- [7] Fallahpour A. H., Carlo A. D., Lugli P., Sensitivity of the Drift-Diffusion Approach in Estimating the Power Conversion Efficiency of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, Energies, **2017**, 10, 285
- [8] Chen Q., Marco N. D., Yang Y. M., Song T.-B., Chen C.-C., Zhao H., Hong Z., Zhou H., Yang Y., Under the Spotlight: The Organic-Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications, Nano Today, **2015**, 10, 355-396
- [9] Manser J. S., Christians J. A., Kamat P. V., Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites, Chem. Rev., **2016**, 116, 12956-13008
- [10] Hao F., Stoumpos C. C., Chang R. P., Kanatzidis M. G., Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 8094-8099
- [11] Saparov B., Mitzi D. B., Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design, Chem. Rev., **2016**, 116, 4558-4596
- [12] De Jongh L. J., Miedem A. R., Experiments on Simple Magnetic Model Systems, Advances in Systems, **1974**, 23, 1-260
- [13] Leach A. R., Molecular Modeling: Principles and Applications, Prentice Hall, **2001**
- [14] Kaxiras E., Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, **2003**
- [15] Hartree D. R., Proc. Camb.Phil. Soc., **1928**, 24, 89 - 111, 426
- [16] Fock V. Z., Physik, **1930**, 61, 126-148
- [17] Slater J. C., Phys. Rev., **1929**, 34, 1293-1322
- [18] Löwdin P. O., Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects, Phys. Rev., **1955**, 97, 1509-1520
- [19] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogenous Electron Gas, Physical Review B, **1964**, 136, 864-871
- [20] Kohn W., Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, **1965**, 140, A1133-A1138
- [21] Nakamachi E., Uetsuji Y., Kuramae H., Tsuchiya K., Hwang H., Process Crystallographic Simulation for Biocompatible Piezoelectric Material Design and Generation, Arch. Comput. Methods Eng., **2013**, 20, 155-183
- [22] Parr R. G., Yang W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, **1994**
- [23] Mardirossian N., Head-Gordon M., Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: an Overview and Extensive Assessment of 200 Density Functionals, Molecular Physics, **2017**, 115, 2315-2372
- [24] Oliver G. L., Perdew J. P., Spin-Density Gradient Expansion For The Kinetic Energy, Phys. Rev., A **1979**, 20, 397-403
- [25] Pedrew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C., Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation, Phys. Rev. B., **1992**, 46, 6671-6687
- [26] Jensen F., Introduction to Computational Chemistry, Wiley, **2007**
- [27] Meyer B., The Pseudopotential Plane Wave Approach, Computational Nanoscience: Do it Yourself!, **2006**, 31, 71-83
- [28] Singh D. J., Nordstron L., Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Springer, **2006**
- [29] Schneider B., Weinberg M., Tully J., Berry R. S., Pseudopotential Method for Inelastic Processes in Atoms and Molecules. I. General Method and Photodetachment of O, Phys. Rev., **1969**, 182, 133-141
- [30] Corso A. D., Projector Augmented-Wave Method: Application to Relativistic Spin-Density Functional Theory, Phys. Rev. B, 2010, 82, 075116
- [31] <https://www.vasp.at/>
- [32] <https://www.abinit.org/>
- [33] <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- [34] <https://www.quantum-espresso.org/>
- [35] Giannozzi P. et al, QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials, J. Phys.: Condens. Matter, **2009**, 21, 399502
- [36] <https://hpc.grnet.gr/supercomputer/>
- [37] Manser J. S., Christians J. A., Kamat P. V., Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites, Chem. Rev., **2016**, 116, 12956-13008
- [38] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J., The Emergence of Perovskite Solar Cells, Nature Photonics, **2014**, 8, 506-514
- [39] Sharm S., Weiden N., Weiss A., Phase Diagrams of Quasibinary Systems of the Type: $ABX_3-A'BX_3; ABX_3-AB'X_3$ and $ABX_3-ABX'_3$; X = Halogen, Z. Phys. Chem., **1992**, 175, 63-80
- [40] Swarnkar A., Marshall A. R., Sanehira E. M., Chernomordik B. D., Quantum Dot-Induced Phase Stabilization of α -CsPbI₃ Perovskite for High-Efficiency Photovoltaics, Science, **2016**, 354, 92-95

- [41] Ramasamy P., Lim D. H., Kim B., Lee S. H., Lee M. S., Lee H. S., All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for Photodetector Application, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, 2067-2070
- [42] Momma K., Izumi F., VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272-1276
- [43] Filip R. M., Eperon G. E., Snaith H. J., Giustino F., Steric Engineering of Metal-Halide Perovskites with Tunable Optical Band Gaps, *Nature Communications*, **2014**, 5, 5757
- [44] Afsari M., Boochani A., Hantezadeh M., Electronic, Optical and Elastic Properties of Cubic Perovskite CsPbI₃: Using First Principles Study, *Optik*, 2016, 127, 11433-11443
- [45] D. M. Trots, S. V. Myagkota, High-Temperature Structural Evolution of Caesium and Rubidium Triiodoplumbates, *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, 69, 2520-2526
- [46] Zhao B., Jin S. F., Huang S., Liu N., Ma J. Y., Xue D. J., Han Q., Ding J., Ge Q. Q., Feng Y., Hu J. S., Thermodynamically Stable Orthorhombic γ -CsPbI₃ Thin Films for High-Performance Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (37), 11716-11725
- [47] Katan C., Pedesseau L., Kepenekian M., Rolland A., Even J., Interplay of Spin-Orbit Coupling and Lattice Distortion in Metal Substituted 3D Tri-Chloride Hybrid Perovskites, *J. Mat. Chem. A*, 2015, 3, 9232-9240
- [48] Li C., Guerrero A., Zhong Y., Huettner S., Origins and Mechanisms of Hysteresis in Organometal Halide Perovskites, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, 29, 193001
- [49] <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/neb.html>
- [50] <http://umet.univ-lille1.fr/Projets/RheoMan/en/to-learn-more-about/nudged-elastic-band.php>
- [51] Weber D., CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit Kubischer Perowskitstruktur, *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33b, 1443-1445
- [52] Son D. Y., Lee J. W., Choi Y. J., Jang I. H., Lee S., Yoo P. J., Shin H., Ahn N., Choi M., Kim D., Park N. G., Self-Formed Grain Boundary Healing Layer for Highly Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells, *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16081
- [53] Li X., Bi D., Yi C., Décoppet J. D., Luo J., Zakeeruddin S. M., Hagfeldt A., Grätzel M., A Vacuum Flash-Assisted Solution Process for High-Efficiency Large-Area Perovskite Solar Cells, *Science*, **2016**, 353, 58-62
- [54] Yin W. J., Shi T., Yan Y., Unusual Defect Physics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell Absorbent, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104, 063903
- [55] Travis W., Glover E. N. K., Bronstein H., Scanlon D. O., Palgrave R. G., On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System, *Chem Sci.*, **2016**, 7, 4548
- [56] Stoumpos C. C., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G., Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 9019-9038
- [57] Umebayashi T., Asai K., Kondo T., Nakao A., Electronic Structures of Lead Iodide Based Low-Dimensional Crystals, *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 155405
- [58] Giacomo G., Jun-Ichi F., Hiroshi S., Koichi Y., Cation Role in Structural and Electronic Properties of 3D Organic-Inorganic Halide Perovskites: A DFT Analysis, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 12176-12183
- [59] Han Q., Bae S.-H., Sun P., Hsieh Y.-T., Yang Y. M., Rim Y. S., Zhao H., Chen Q., Shi W., Li G., Yang Y., Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI₃): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 2253-2258
- [60] Weller M. T., Weber O. J., Frost J. M., Walsh A., Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3209-3212
- [61] Targhi F. F., Jalili Y. S., Kanjouri F., MAPbI₃ and FAPbI₃ Perovskites as Solar Cells: Case Study on Structural, Electrical and Optical Properties, *Results in Physics*, **2018**, 10, 616-627
- [62] Jeon N. J., Na H., Jung E. H., Yang T. Y., Lee Y. G., Kim G., Shin H. W., Seok S. I., Lee J., Seo J., A Fluorene-Terminated Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Nat. Energy*, **2018**, 3, 682-689
- [63] Schmidt L. C., Pertegás A., González-Carrero S., Malinkiewicz O., Agouram S., Mínguez Espallargas G., Bolink H. J., Galin R. E., Pérez-Prieto J., Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 850-853
- [64] Tyagi P., Arveson S. M., Tisdale W. A., Colloidal Organohalide Perovskite Nanoplatelets Exhibiting Quantum Confinement, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 1911-1916
- [65] Dou L., Wong A. B., Yu Y., Lai M., Kornienko N., Eaton S. W., Fu A., Bischak C. G., Ma J., Ding T., Ginsberg N. S., Wang L. W., Alivisatos A. P., Yang P., Atomically Thin Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Science*, **2015**, 349, 1518-1521
- [66] Zhang D., Eaton S. W., Yu Y., Dou L., Yang P., Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 9230-9233
- [67] Smith I. C., Hoke E. T., Solis-Ibarra D. S., McGehee M. D., Karunadasa H. I., A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11232-11235
- [68] Leijtens T., Bush K., Cheacharoen R., Beal R., Bowering A., McGehee M. D., Towards Enabling Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells; Interplay Between Structural, Environmental, and Thermal Stability, *J. Mat. Chem. A*, **2017**, 23, 11483-11500

- [69] Ke W., Kanatzidis M. G., Prospects for Low-Toxicity Lead-Free Perovskite Solar Cells, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 965
- [70] Lee B., Stoumpos C. C., Zhou N., Hao F., Malliakas C., Yeh C. Y., Marks T. J., Kanatzidis M. G., Chang R. P. H., Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs_2SnI_6 as a Hole Conductor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15379-15385
- [71] Maughan A. E., Ganose A. M., Bordelon M. M., Miller E. M., Scanlon D. O., Neilson J. R., Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 , *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 8453-8464
- [72] Giustino F., Snaith H. J., Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 1, 6, 1233-1240
- [73] Volonakis G., Filip M. R., Haghighirad A. A., Sakai N., Wenger B., Snaith H. H., Giustino F., Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 1254-1259
- [74] Slavney A. H., Hu T., Lindenberg A. M., Karunadasa H. I., A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Application, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2138-2141
- [75] Gonze X., Ab Initio Calculations of Bismuth Properties Including Spin-Orbit Coupling, *Phys. Scr.*, **1988**, 37, 785-789
- [76] Zhao X. G., Yang J. H., Fu Y., Yang D., Xu Q., Yu L., Wei S. H., Zhang L., Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transformation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 2630-2638
- [77] Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., Heeger A. J., Polymer Light-Emitting Diodes with Polyethylene Dioxathiophene-Polystyrene Sulfonate as the Transparent Anode, *Synth. Met.*, **1997**, 87, 171-174
- [78] Voroshazi E., Verreet B., Aernouts T., Heremans P., Long-Term Operational Lifetime and Degradation Analysis of P3HT:PCBM Photovoltaic Cells, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **2011**, 95, 1303-1307
- [79] Kihlberg L., Least Squares Refinement of the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide, *Ark. Kemi*, **1963**, 21, 357-364
- [80] Molina-Mendoza A. J., Lado J. L., Island J. O., Niño M. A., Abelle L., Foerster M., Bruno F. Y., López-Moreno A., Vaquero-Garzon L., van der Zant H. S. J., Rubio-Bollinger G., Agraït N., Pérez E. M., Fernández-Rossier J., Castellanos-Gomez A., Centimeter-Scale Synthesis of Ultrathin Layered MoO_3 by van der Waals Epitaxy, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4042-4051
- [81] Shi X. B., Xu M. F., Zhou D. Y., Wang Z. K., Liao L. S., Improved Cation Valence State in Molybdenum Oxides by Ultraviolet-Ozone Treatments and Its Applications in Organic Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102, 233304
- [82] Chiam S. Y., Dasgupta B., Soler D., Leung M. Y., Liu H., Ooi Z. E., Wong L. M., Jiang C. Y., Chang K. L., Zhang J., Investigating the Stability of Defects in MoO_3 and Its Role in Organic Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 99, 197-203
- [83] Inzani K., Grande T., Vullum-Bruer F., Selbach S. M., A van der Waals Density Functional Study of MoO_3 and Its Oxygen Vacancies, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 8959-8968
- [84] Das T., Tosoni S., Pacchioni G., Structural and Electronic Properties of Bulk and Ultrathin Layers of V_2O_5 and MoO_3 , *Comput. Mater. Sci.*, **2019**, 163, 230-240