



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Εκτύπωση του MoS_2 με Laser και Υπολογιστική
μελέτη των ιδιοτήτων του

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του
ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥ – ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΔΕΛΑΛΗ

Επιβλέπουσα: Ζεργιώτη Ιωάννα
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούνιος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Εκτύπωση του MoS_2 με Laser και Υπολογιστική
μελέτη των ιδιοτήτων του

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥ – ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΔΕΛΑΛΗ

Επιβλέπουσα: Ζεργιώτη Ιωάννα
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 30^η Ιουνίου 2021.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Λ. Τσέτσερης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ι. Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Ι. Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2021

(Υπογραφή)

.....

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ – ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΔΕΛΛΑΛΗΣ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

© (2020) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ιωάννα Ζεργιώτη για την ανάθεση της διπλωματικής μου εργασίας και για όσα μου δίδαξε κατά την διάρκεια της φοίτησης μου. Εν συνεχεία, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Λεωνίδα Τσέτσερη που με την συμμετοχή του στην επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας κατάφερα να την ολοκληρώσω κατά την δυσμενή περίοδο του κορονοϊού. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και την Dr. Μαρίνα Μακρυγιάννη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο και φίλο Άγγελο Νικηταρά για την αμέριστη βοήθεια και τις συμβουλές του καθώς και τον Dr. Δημήτρη Καλτσά για την καθοδήγηση του.

Περίληψη

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των ηλεκτρικών και δομικών ιδιοτήτων δισδιάστατων υλικών μέσω μοντελοποίησης και έπειτα η πειραματική προσπάθεια εκτύπωσης δισδιάστατων δομών με στόχο τις εφαρμογές στο πεδίο των εύκαμπτων ηλεκτρονικών. Τα δισδιάστατα υλικά βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας επειδή παρουσιάζουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες για τεχνολογικές εφαρμογές κυρίως στα πεδία της οπτοηλεκτρονικής, της ενέργειας καθώς και της βιοϊατρικής.

Η μοντελοποίηση των υλικών υπό μελέτη γίνεται με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT), η οποία αποτελεί μια κβαντομηχανική υπολογιστική μέθοδο πρώτων αρχών.

Το πειραματικό σκέλος της εργασίας αφορά την διαδικασία εκτύπωσης υλικών με την μέθοδο LIFT (Laser Induced Forward Transfer) μέσω της οποίας πραγματοποιείται η εκτύπωση δομών πάνω σε υποστρώματα που μας ενδιαφέρουν.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια να περιγράψουμε τα δισδιάστατα υλικά όπου γίνεται μια ανασκόπηση των πιο βασικών κατηγοριών, έπειτα αναφέρονται οι μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να αναπτυχθούν τέτοιες δισδιάστατες δομές. Τέλος, περιγράφονται οι κυριότερες τεχνολογικές εφαρμογές που βρίσκουν τα 2D υλικά.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται μια εισαγωγή στο κβαντομηχανικό πρόβλημα πολλών σωμάτων περιγράφοντας ορισμένες προσεγγίσεις του προβλήματος όπως η Hartree-Fock.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύεται η Θεωρία Συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT) και πιο συγκεκριμένα περιγράφονται οι βασικές αρχές της θεωρίας, ορισμένα θεωρήματα που εφαρμόζονται καθώς και ορισμένες προσεγγίσεις για την εύρεση συναρτησιακού. Στην συνέχεια, στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια πιο πρακτική παρουσίαση των υπολογισμών DFT καθώς και του κώδικα που χρησιμοποιήσαμε για να επιτύχουμε αυτούς τους υπολογισμούς και γίνεται και μια σύγκριση με αποτελέσματα άλλων δημοσιεύσεων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, κάνουμε μια εισαγωγή στο πειραματικό σκέλος αναλύοντας τις βασικές αρχές που διέπουν την μέθοδο LIFT. Επίσης, αναδεικνύουμε τις κατηγορίες και παραλλαγές της τεχνικής που εφαρμόζονται και γίνεται προσπάθεια ανάλυσης των φυσικών φαινομένων που πραγματοποιούνται κατά την εκτέλεση της εκτύπωσης υλικών με laser. Επιπρόσθετα, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση υλικών και περιγράφονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της. Επίσης, αναφέρονται και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήσαμε κατά την διάρκεια των πειραμάτων για να εξάγουμε ορισμένα αποτελέσματα.

Στο έβδομο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διαδικασίας καθώς και τα συμπεράσματα που προέκυψαν.

Τέλος, στο παράρτημα έχει γίνει προσπάθεια για συνοπτική ανάλυση ορισμένων εννοιών της φυσικής στερεάς κατάστασης και της κβαντομηχανικής οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

Abstract

The subject of this thesis is the study of the electrical and structural properties of two-dimensional materials through modeling and the experimental attempt to print two-dimensional structures for applications in the field of flexible electronics. Two-dimensional materials have extraordinary properties which are of great interest for technological applications, especially in the fields of optoelectronics, energy and biomedicine.

The modeling of the materials under study is obtained using the Density Functional Theory (DFT), which is a quantum mechanical computational method of first principles.

The experimental part of the work concerns the process of printing materials with the LIFT method (Laser Induced Forward Transfer) through which the material structures are printed on different types of substrates.

In the first chapter we attempt to review the basic categories of two-dimensional materials and the methods to obtain such structures. Finally, the main technological applications of 2D materials are described.

In the second chapter, an introduction to the quantum mechanical many-body problem is made, describing some approaches to the problem such as the Hartree-Fock approach.

The third chapter analyzes the Density Functional Theory (DFT) and more specifically describes the basic principles of the theory, some theorems that are applied as well as some approaches to finding a functional. Furthermore, in the fourth chapter, a more practical presentation of the DFT calculations as well as the code we used to achieve these calculations is made as well as a comparison with the results of other publications.

In the fifth chapter, we make an introduction to the experimental part by analyzing the basic principles that govern the LIFT method. We also highlight the categories and variations of the technique that are applied and an attempt is made to analyze the physical phenomena that take place during the laser printing of materials. In addition, the sixth chapter presents the experimental device used for printing materials and describes its technical characteristics. Also mentioned are the methods we used during the experiments to extract some results.

In the seventh chapter, the experimental results of the process are presented as well as the conclusions that emerged.

Finally, in the appendix an attempt has been made for a brief analysis of some concepts of solid-state physics and quantum mechanics which are used in the present work.

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
Abstract.....	7
1 Δισδιάστατα Υλικά.....	10
1.1 Επισκόπηση των 2D Υλικών	10
1.1.1 X-enes.....	11
1.1.2 Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης (TMDCs)	13
1.1.3 X-anes.....	14
1.1.4 MX-enes	14
1.2 Μέθοδοι Απομόνωσης Δισδιάστατων Δομών.....	14
1.3 Εφαρμογές Δισδιάστατων Υλικών	18
2 Το Πρόβλημα Πολλών Σωμάτων	23
2.1 Η Χαμιλτονιανή σε ένα Πολυηλεκτρονικό Σύστημα.....	23
2.2 Η Προσέγγιση Hartree.....	24
2.3 Η Προσέγγιση Hartree- Fock	27
3 Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (DFT)	30
3.1 Βασικές Αρχές της Θεωρίας DFT	30
3.2 Θεωρήματα Kohn-Hohenberg.....	31
3.3 Εξισώσεις Kohn-Sham	33
3.4 Προσεγγίσεις για την Εύρεση του Συναρτησιακού ϵ_{XC}	35
3.4.1 Local Density Approximation (LDA)	35
3.4.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)	36
4 Υπολογισμοί DFT	36
4.1 Θεώρημα Bloch.....	37
4.2 Η βάση των επίπεδων κυμάτων.....	39
4.3 Πυκνότητα των Καταστάσεων (Density of States)	41
4.4 Ψευδοδυναμικά	41
4.3 Εύρεση των θέσεων ισοροπίας των ιόντων στο πλέγμα.....	43
4.6 Κώδικας VASP – Υπολογισμοί.....	44
4.6.1 Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS_2)	45
4.7 Το Υπερυπολογιστικό Σύστημα ARIS.....	66
5 Η Μέθοδος Εκτύπωσης LIFT	68
5.1 Εισαγωγή.....	68
5.2 Η Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής LIFT	69
5.3 Βασικές Κατηγορίες Τεχνικής LIFT	72
5.3.1 Solid LIFT	72

5.3.2	Liquid LIFT.....	73
5.4	Παραλλαγές της Τεχνικής LIFT.....	75
5.5	Εκτύπωση Μελανιών με LIFT	78
5.5.1	Αλληλεπίδραση H/M Ακτινοβολίας και Ύλης.....	79
5.5.2	Δημιουργία και Εξέλιξη υγρού πίδακα.....	80
5.5.3	Πρόσκρουση και εξάπλωση της σταγόνας στο υπόστρωμα του αποδέκτη... ..	81
6	Πειραματική Διάταξη για εκτύπωση MoS₂ σε υπόστρωμα SiO₂ .	84
6.1	Διάταξη Εκτύπωσης με φορά ίδια με της βαρύτητας.....	84
6.2	Σύστημα καταγραφής με κάμερα υψηλής ταχύτητας.....	87
7	Πειραματική Διαδικασία εκτύπωσης MoS₂ σε υπόστρωμα SiO₂ .	89
7.1	Εισαγωγή.....	89
7.2	Εξάρτηση μεγέθους της σταγόνας από την ένταση του laser.....	92
7.3	Καταγραφή με κάμερα υψηλής ταχύτητας (High Speed Camera).....	93
7.3.1	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200μm.....	93
7.3.2	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 300μm.....	95
7.4	Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής.....	97
7.4.1	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200μm.....	97
7.4.2	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 300μm.....	98
7.5	Υπολογισμός του όγκου και της γωνίας επαφής της σταγόνας.....	102
7.5.1	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200μm.....	103
7.5.2	Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 300μm.....	104
7.6	Φασματοσκοπία Raman	106
7.7	Μετρήσεις Profilometer.....	108
7.8	Μετρήσεις AFM (Atomic Force Microscopy)	109
Παράρτημα	110
Π.1	Μη Αναγωγίσιμη Ζώνη Brillouin.....	110
Π.2	Η Αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς (SOC).....	112
Αναφορές	113

1 Δισδιάστατα Υλικά

Το θεμέλιο της εξέλιξης της τεχνολογίας είναι η ανάπτυξη και σχεδίαση νέων υλικών. Οι ιδιότητες ενός υλικού είναι αυτές που το καθιστούν κατάλληλο για μια τεχνολογική εφαρμογή. Για παράδειγμα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του χαλκού αξιοποιείται για την κατασκευή κυκλωμάτων, η μεγάλη αντοχή του σκυροδέματος σε φορτίσεις επιτρέπει την κατασκευή μεγάλων ουρανοξυστών και κτιρίων που αντέχουν σε όλες τις συνθήκες. Επιπρόσθετα, το καουτσούκ χρησιμοποιείται για τα λάστιχα των αυτοκινήτων και επιτρέπει την ικανοποιητική τριβή με το έδαφος έτσι ώστε να κινείται το αυτοκίνητο και να έχει μεγάλη απόδοση. Όσο περισσότερο κατανοούμε τις ιδιότητες ενός υλικού, τόσο περισσότερο μπορούμε να εξελίξουμε την τεχνολογία.

Όταν σκεφτόμαστε για τις ιδιότητες ενός υλικού, συχνά πιστεύουμε ότι βασίζονται αποκλειστικά στα δομικά στοιχεία που απαρτίζουν ένα υλικό. Το μέταλλο μεταφέρει ηλεκτρισμό επειδή τα άτομα συγκρατούνται μαζί με μεταλλικούς δεσμούς, οι οποίοι αφήνουν τα ηλεκτρόνια ελεύθερα να κινηθούν και έτσι άγεται ρεύμα μέσα στο υλικό όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το σκυρόδεμα είναι ανθεκτικό επειδή περιέχει τσιμέντο που περιέχει άκαμπτα κομμάτια άμμου και χαλκιού μαζί. Το καουτσούκ είναι εύκαμπτο, αλλά εξακολουθεί να είναι ανθεκτικό, επειδή είναι κατασκευασμένο από εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες που συνδέονται σταθερά μεταξύ τους. Ωστόσο, υπάρχει κάτι άλλο που μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες που εμφανίζει ένα υλικό και αυτό είναι το μέγεθός του. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για ορισμένα υλικά όταν οι διαστάσεις τους μειώνονται στη νανοκλίμακα (δηλαδή οι διαστάσεις τους μπορούν να εκφραστούν σε νανόμετρα). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι χημικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς και ο τρόπος με τον οποίο ένα υλικό αλληλεπιδρά με το φως μπορεί να αλλάξει όταν το υλικό βρίσκεται στη νανοκλίμακα.

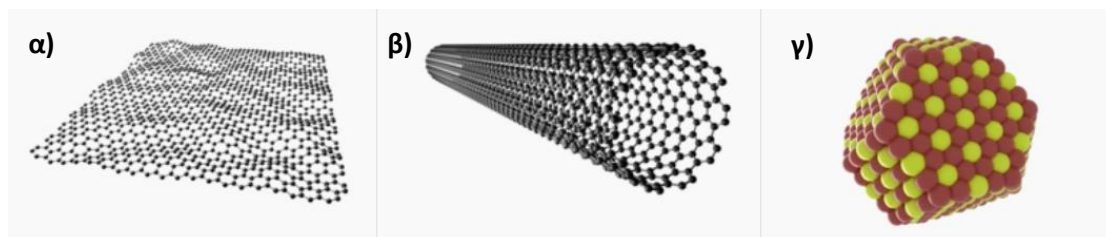
Καθώς η ικανότητά μας να δημιουργούμε και να μελετάμε νανοϋλικά έχει προχωρήσει δραστικά, ανακαλύπτονται συναρπαστικές και απροσδόκητες νέες ιδιότητες που αλλάζουν τις προσδοκίες μας για την τεχνολογία. Αυτό έχει ανοίξει εντελώς νέες οδούς για μελλοντικές τεχνολογίες που βασίζονται στο μέγεθος του υλικού.

1.1 Επισκόπηση των 2D Υλικών

Γενικότερα τα Νανοϋλικά κατηγοριοποιούνται με βάση τις διαστάσεις τους. Για παράδειγμα, εάν ένα υλικό έχει και τις τρεις διαστάσεις του στην νανοκλίμακα τότε είναι μηδενική διάστασης (zero-dimensional material) και συμβολίζεται ως 0D. Εάν, το υλικό έχει δύο διαστάσεις στην νανοκλίμακα και η τρίτη διάσταση είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες τότε το υλικό είναι μιας διάστασης (nanotube, nanowire) και συμβολίζεται ως 1D. Τέλος, εάν μόνο η μια διάσταση είναι στην νανοκλίμακα τότε το υλικό χαρακτηρίζεται ως δισδιάστατο και συμβολίζεται ως 2D. Η τελευταία κατηγορία υλικών είναι αυτή που θα μας απασχολήσει στην παρούσα εργασία. Στην περίπτωση των δισδιάστατων υλικών το πάχος του υλικού μπορεί να φτάσει να είναι το πάχος ενός ατόμου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου υλικού

1.1 Επισκόπηση των 2D Υλικών

είναι το γραφένιο το οποίο προέρχεται από τον τρισδιάστατο γραφίτη και παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες όταν αλλάζουν οι διαστάσεις του.



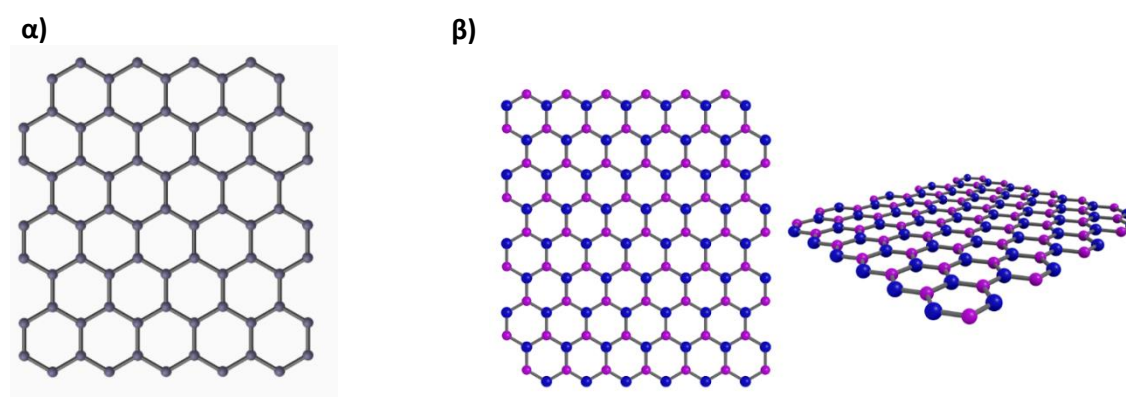
Εικόνα 1: Τρεις διαφορετικές περιπτώσεις υλικών με διαφορετικές διαστάσεις. **α)** 2-D φύλλο γραφενίου, **β)** 1-D νανωσωλήνας άνθρακα (carbon nanotube) και **γ)** 0-D κβαντική τελεία (quantum dot). [1]

1.1.1 X-enes

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα δισδιάστατα υλικά που απαρτίζονται από μια μόνο κατηγορία ατόμων και είναι στοιβαγμένα σε εξαγωνικές δομές. Ακολουθούν ορισμένα από τα πιο δημοφιλή υλικά αυτής της κατηγορίας τα οποία έχουν μελετηθεί είτε πειραματικά είτε θεωρητικά.

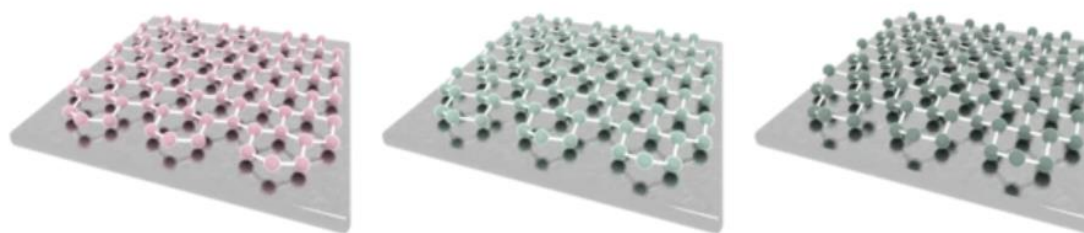
Το γραφένιο (graphene) είναι το πιο γνωστό δισδιάστατο υλικό. Απομονώθηκε από τον γραφίτη στο Πανεπιστήμιο του Manchester το 2004, από τους Andre K. Geim και Konstantin S. Novoselov, στους οποίους απονεμήθηκε το Βραβείο Νόμπελ Φυσικής 2010 για την ανακάλυψη τους αυτή [2]. Από τότε έχουν υπάρξει πολλά άλλα παραδείγματα παρόμοιων υλικών που παρουσιάζουν σπουδαίες ιδιότητες.

Το γραφένιο αποτελείται από εξαγωνικά πλέγματα άνθρακα τα οποία ενώνονται με άλλα πλέγματα μέσω van der Waals δυνάμεων στον κάθετο άξονα. Αντίθετα, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στο επίπεδο είναι ισχυροί. Τα άτομα άνθρακα απέχουν μεταξύ τους περίπου 0.14 nm. Το γραφένιο είναι οπτικά διαφανές αφού απορροφά μόνο το 2% του ορατού φωτός που προσπίπτει και έχει την υψηλότερη αντοχή εφελκυσμού από οποιοδήποτε υλικό. Ένα μονό στρώμα γραφενίου, πάχους μόλις 0.3 nm θα μπορούσε να υποστηρίξει το βάρος μιας μπάλας ποδοσφαίρου. Το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (h-BN) είναι ένα ισόμορφο του γραφενίου (έχει την ίδια κρυσταλλογραφική δομή), αλλά έχει άτομα βορίου και αζώτου αντί του άνθρακα. Σε αντίθεση με το γραφένιο, είναι μονωτής.



Εικόνα 2: α) Εξαγωνική δομή γραφενίου με άτομα άνθρακα (C) β) Εξαγωνική δομή νιτριδίου του Βορίου (h-BN). [1,3]

Οι μονοστιβάδες του πυριτίου (silicene), του γερμανίου (germanene) και του κασσίτερου (stanene) είναι γνωστές ως Xenes (ακολουθούν τη σύμβαση ονομασίας του γραφενίου). Έχουν εξαγωνική δομή παρόμοια με το γραφένιο, αλλά τα άτομα μεταξύ τους βρίσκονται σε διαφορετικές γωνίες σε κάθε περίπτωση. Σε αντίθεση με το γραφένιο, δεν μπορούν να προέλθουν από κάποιο τρισδιάστατο υλικό και για αυτό τον λόγο πρέπει να αναπτυχθούν σε ένα υπόστρωμα και γενικά διατηρούν μια ισχυρή αλληλεπίδραση με αυτό το υπόστρωμα. Αυτή η κατηγορία των υλικών εμπίπτει στην κατηγορία των τοπολογικών μονωτών.



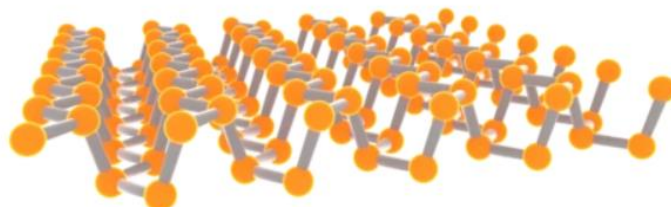
Εικόνα 5: Αριστερά: Μονοστιβάδα πυριτίου (silicene). Μέση: Μονοστιβάδα γερμανίου (germanene). Δεξιά: Μονοστιβάδα κασσίτερου (stanene). [1]

Πρόσφατες προσπάθειες έχουν γίνει για την κατασκευή των δισδιάστατων δομών υλικών όπως το αντιμόνιο και το βισμούθιο (antimonene and bismuthine respectively). [4,5].

Το Φωσφορένιο είναι ένα μονό στρώμα σταθερού, μαύρου, αλλότροπου φωσφόρου. Πρόκειται για έναν ημιαγωγό άμεσου ενεργειακού χάσματος και έχει δομή κηρήθρας. Το εύρος ζώνης μπορεί να συντονιστεί σε όλο το ορατό φάσμα, στοιβάζοντας στρώματα το ένα πάνω στο άλλο. Παρουσιάζει υψηλή ταχύτητα φορέων ($1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) καθιστώντας το έτσι κατάλληλο για οπτοηλεκτρονικές συσκευές

1.1 Επισκόπηση των 2D Υλικών

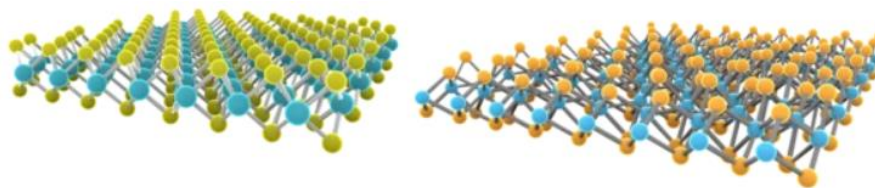
καθώς και τρανζίστορ. Η ιδιαίτερη δομή του επιτρέπει στο υλικό να εμφανίζει πληθώρα ιδιοτήτων.



Εικόνα 4: 2-D Φωσφορένιο το οποίο είναι ένα υλικό πολλά υποσχόμενο για εφαρμογές σε τρανζίστορ. [1]

1.1.2 Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης (TMDCs)

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (συνήθως αναφέρονται ως TMDCs) έχουν τον χημικό τύπο MX_2 , όπου το M είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης (όπως το μολυβδαίνιο (Mo) ή το βολφράμιο (W)) και το X είναι ένα χαλκογενίδιο (όπως το θείο (S)). Τα διχαλκογενίδια μετάλλων είναι υλικά στα οποία τα στρώματα μεταξύ τους συνδέονται με van der Waals δυνάμεις και κάθε στρώμα είναι πάχους τριών ατόμων, αποτελούμενο από τα μεταλλικά άτομα ανάμεσα σε δύο άτομα χαλκογενιδίου. Τα TMDCs μπορούν να βρεθούν σε διάφορες κρυσταλλικές δομές. Η πιο συνηθισμένη είναι η φάση 2H με τριγωνική συμμετρία, η οποία οδηγεί σε χαρακτηριστικά ημιαγωγού όπως είναι για παράδειγμα τα υλικά MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$. Αυτά τα υλικά είναι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος όταν αποτελούνται από περισσότερες στιβάδες. Στην περίπτωση που τα υλικά αυτά γίνουν 2 διαστάσεων τότε το ενεργειακό χάσμα γίνεται άμεσο. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν τα υλικά αυτά πολύ χρήσιμα σε οπτοηλεκτρονικές και μικροηλεκτρονικές εφαρμογές. Η ταχύτητα των φορέων παίρνει τιμές στο εύρος $(100 - 1000) \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ κάτι το οποίο τα καθιστά δημοφιλή στην επιλογή για 2D τρανζίστορ. Μια άλλη πιθανή δομή είναι η μεταλλική φάση 1T, η οποία είναι το πιο σταθερό πολύμορφο του WTe_2 .



Εικόνα 3: Αριστερά: Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS_2). Δεξιά: Διτελλούριο του Βολφραμίου (WTe_2). Και τα δύο υλικά ανήκουν στην κατηγορία των TMDCs. Το MoS_2 συνήθως βρίσκεται στην σταθερή φάση 2H ενώ το WTe_2 προτιμά την 1T μεταλλική φάση. [1]

1.1.3 X-anes

Η κρυσταλλογραφική δομή των υλικών αυτής της κατηγορίας είναι παρόμοια με αυτή των X-anes που αναφέρθηκαν παραπάνω (τα κυριότερα παραδείγματα είναι: graphane, silicane, germanane.). Η κυριότερη διαφορά τους με τα προηγούμενα είναι πως τα άτομα της δομής κάνουν δεσμούς και εκτός του επιπέδου με άτομα υδρογόνου. Το υλικό graphane είχε μελετηθεί θεωρητικά το 2007 και αποδείχθηκε ότι υπάρχει πειραματικά λίγο αργότερα [6]. Η κατηγορία των υλικών αυτών παρουσίαζε πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες όσον αφορά το ενεργειακό χάσμα τους.

1.1.4 MX-anes

Σε αυτή την κατηγορία τα υλικά έχουν εξαγωνική δομή και ο χημικός τύπος τους είναι ο εξής: $M_{n+1}AX_n$ όπου M είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, A είναι στοιχείο της στήλης 13 ή 14 του περιοδικού πίνακα, X είναι είτε άτομα άνθρακα είτε αζώτου και ο δείκτης n παίρνει τις τιμές 1, 2, 3. Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα M και X είναι πολύ ισχυρότεροι από ότι οι δεσμοί των M-A με αποτέλεσμα τα στοιχεία A να αφαιρούνται με ευκολία. Το πρώτο υλικό αυτής της κατηγορίας ήταν το Ti_3C_2 το οποίο εξάχθηκε από το πρόδρομο του Ti_3AC_2 . [7]

1.2 Μέθοδοι Απομόνωσης Δισδιάστατων Δομών

Είναι δυνατό από οποιοδήποτε τρισδιάστατο υλικό να δημιουργηθεί ένα δισδιάστατο. Ωστόσο, πολλά υλικά (π.χ. διαμάντια) έχουν χημικούς δεσμούς προσανατολισμένους σε 3 διαστάσεις, οπότε η μείωση διαστάσεων του υλικού αυτού απαιτεί την αφαίρεση αυτών των δεσμών. Ένα δισδιάστατο υλικό που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο θα έχει υψηλή πυκνότητα ατόμων που δεν βρίσκονται σε ισορροπία με αποτέλεσμα το υλικό να τείνει να αλλάξει την δομή του.

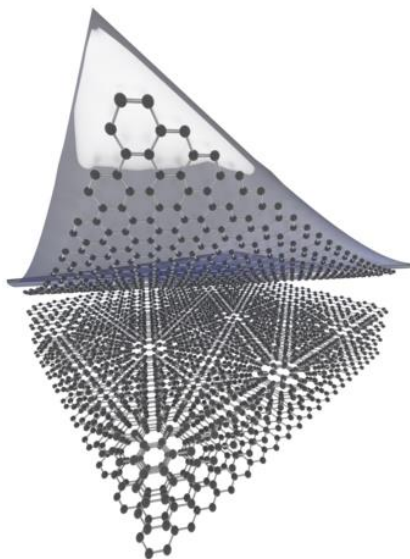
Ένα άλλο αλλότροπο του άνθρακα, ο γραφίτης, έχει ισχυρούς χημικούς δεσμούς μόνο κατά μήκος των επιπέδων. Αυτά τα επίπεδα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals, και έτσι μπορούν να διαχωριστούν χωρίς να αφήσουν άτομα αδέσμευτα. Στην περίπτωση του γραφίτη, όταν έχουμε μόνο μια στρώση επιπέδου (2D) τότε αυτό ονομάζεται γραφένιο.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι με τις οποίες είναι δυνατό να απομονωθούν οι δισδιάστατες δομές. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται Top-down και η δεύτερη Bottom-up. Στις Top-down μεθόδους ξεκινάμε από το τρισδιάστατο υλικό (bulk) και καταλήγουμε στο δισδιάστατο ενώ στις Bottom-up μεθόδους ξεκινάμε από τα «ατομικά» συστατικά και οδηγούμαστε στην δομή που επιθυμούμε.

A. Μέθοδος Top-down

- 1. Mechanical exfoliation:** Είναι γνωστή και ως «Scotch-tape» μέθοδος αφού ήταν ο πρώτος τρόπος με τον οποίο απομονώθηκε το φύλλο γραφενίου από τον γραφίτη. Ένα κομμάτι κολλητικής ταινίας εφαρμόζεται στην επιφάνεια ενός στρώματος υλικού και στη συνέχεια ξεφλουδίζεται, λαμβάνοντας νιφάδες (που αποτελούνται από ένα μικρό αριθμό στρωμάτων) μαζί του. Η ταινία μπορεί στη συνέχεια να πιεστεί σε ένα υπόστρωμα για να μεταφέρει τις νιφάδες (flakes) για μελέτη. Η απόδοση αυτής της διαδικασίας είναι χαμηλή (οι νιφάδες που λαμβάνονται είναι ως επί το πλείστον πολλαπλές στρώσεις), χωρίς έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος. Ωστόσο, το μέγεθος των μονοστρωματικών νιφάδων που μπορούν να παραχθούν είναι από μερικά μm έως $\sim 100 \mu\text{m}$ και η ποιότητα των μονοστιβάδων είναι εξαιρετική με πολύ λίγα ελαττώματα, λόγω της έλλειψης χημικής επεξεργασίας.

Είναι επίσης μια κατάλληλη τεχνική για όλα τα υλικά με δεσμούς van der Waals. Για αυτούς τους λόγους, η μέθοδος αυτή παραμένει δημοφιλής για εργαστηριακές μελέτες, αλλά δεν εφαρμόζεται πουθενά για βιομηχανικούς σκοπούς και μαζική παραγωγή.



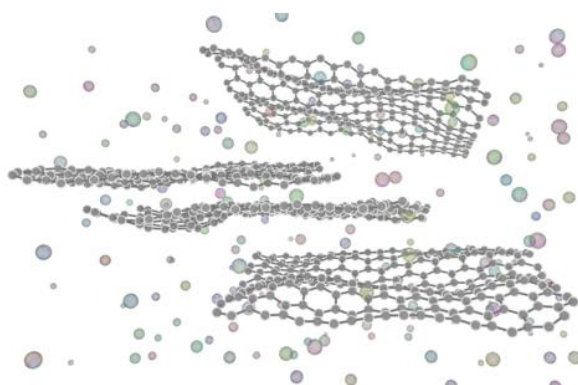
Εικόνα 6: Η μέθοδος Mechanical exfoliation εμπεριέχει την αφαίρεση στρωμάτων του υλικού μέσω κολλητικής ταινίας και λόγω των ασθενών van der Waals δυνάμεων που συγκρατούν τα επίπεδα αυτή η μέθοδος έχει επιτυχία στην δημιουργία της δισδιάστατης δομής. [1]

- 2. Liquid exfoliation:** Μια ακόμα μηχανική μέθοδος, περιλαμβάνει τη χρήση ενός οργανικού διαλύτη ως μέσου για τη μεταφορά δύναμης στο στρώμα υλικού (συντά με τη μορφή σκόνης) που αιωρείται σε υγρό. Μέσω υπερήχων προκαλείται πίεση

1.2 Μέθοδοι Απομόνωσης Δισδιάστατων Δομών

στα στρώματα, αναγκάζοντάς τα να διαχωρίζονται. Για να βελτιωθεί η απόδοση της μεθόδου υπάρχουν παραλλαγές όπως η εισαγωγή αντιδραστικών ιόντων (μεταξύ των υλικών στρωμάτων που δημιουργούν φυσαλίδες υδρογόνου) που σπρώχνουν τα στρώματα, ή που αναμιγνύουν γρήγορα το διάλυμα για να δημιουργήσουν πρόσθετη δύναμη διάτμησης στα στρώματα.

Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε κλίμακα παραγωγής αλλά έχει πολλά μειονεκτήματα. Οι νιφάδες υλικού έχουν συχνά μικρότερο μέγεθος από 100 nm καθώς επίσης ενδέχεται να έχουν πολλές ατέλειες και υπολείμματα από τον διαλύτη όταν αφαιρούνται από το διάλυμα, καθιστώντας τα ακατάλληλα για πολλές οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

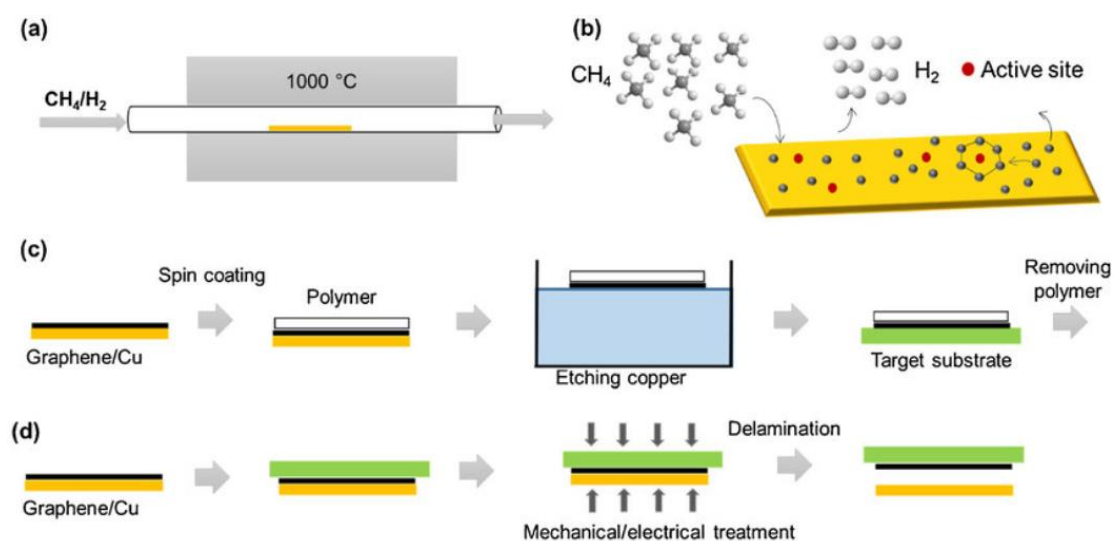


Εικόνα 7: Κατά την μέθοδο αυτή συνήθως χρησιμοποιούνται φυσαλίδες για την επιτάχυνση της διαδικασίας. [1]

B. Μέθοδος Bottom-Up

1. Chemical vapor deposition: Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη διέλευση ενός ή περισσότερων αερίων (τα οποία συνήθως περιέχουν τα ατομικά συστατικά του απαιτούμενου υλικού) μέσω ενός θερμαινόμενου κλιβάνου, όπου θα αντιδράσουν μαζί ή με ένα υπόστρωμα και θα σχηματίσουν ένα λεπτό στρώμα του απαιτούμενου υλικού. Αυτή η διαδικασία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την ανάπτυξη γραφενίου και υλικών της κατηγορίας TMDC. Διάφορες παράμετροι (όπως οι πιέσεις και οι συνθέσεις του αερίου, η θερμοκρασία και οι χρόνοι αντίδρασης) πρέπει να ελέγχονται καθώς επηρεάζουν το πάχος, την ποιότητα και τη σύνθεση των φύλλων που παράγονται. Ενώ αυτή η διαδικασία είναι πιο περίπλοκη και ακριβή από τις περισσότερες Bottom-up τεχνικές, είναι εξαιρετικά αποδοτική και η ποιότητα των παραγόμενων υλικών είναι πολύ ικανοποιητική

1.2 Μέθοδοι Απομόνωσης Δισδιάστατων Δομών



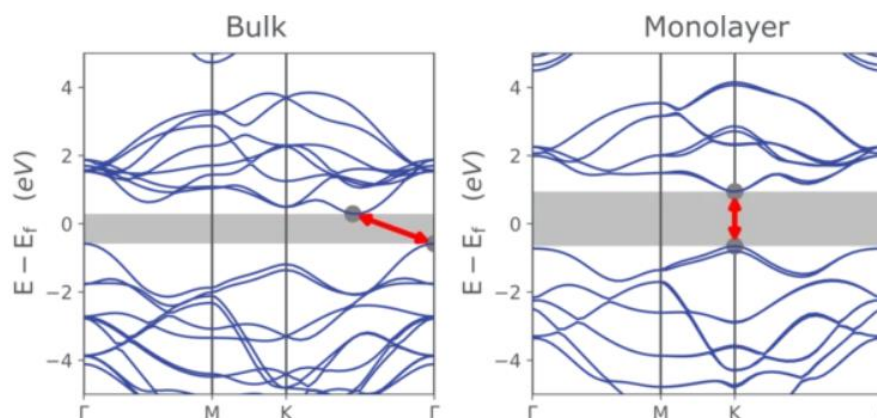
Εικόνα 8: Η μέθοδος CVD αποτελεί μια bottom-up σύνθεση όπου (a) Τοποθετείται υπόστρωμα χαλκού σε ένα χώρο με υψηλή θερμοκρασία και ο χώρος τροφοδοτείται με πηγές άνθρακα σε αέρια μορφή (πχ μεθάνιο το οποίο περιέχει ένα άτομο άνθρακα και ένα 4 άτομα υδρογόνου). (b) Με την επίδραση της θερμοκρασίας, σπάνε οι δεσμοί των μορίων και το άτομο άνθρακα προσκολλάται στην επιφάνεια του χαλκού με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια δισδιάστατη στρώση γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα χαλκού. Υπάρχουν δύο τρόποι να μεταφέρουμε αυτή την δομή σε μια επιφάνεια που θέλουμε. (c) **Wet transfer:** όπου κάνουμε spin-coating ένα προστατευτικό στρώμα πολυμερούς (π.χ PMMA), μετά κάνουμε etching ώστε να αποσυντεθεί ο χαλκός και να πιάσουμε το δείγμα με το υλικό που θέλουμε (π.χ Si) και να μείνει το πολυμερές με το γραφένιο καθώς το PMMA διαχωρίζεται με ακετόνη. (d) **Dry transfer:** όπου προσκολλάται η επιφάνεια στόχος πάνω στο γραφένιο-χαλκό και πρέπει να αναπτυχθούν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας που εισήγαμε και του υποστρώματος μεγαλύτερες από αυτές που παρουσιάζει με το υπόστρωμα χαλκού. Το πετυχαίνουμε, εφαρμόζοντας μηχανική ή ηλεκτροστατική τάση, ή θερμότητα ώστε να δημιουργηθούν χημικοί δεσμοί που θα ενισχύσουν την προσκόλληση. Προτιμάτε η μέθοδος Dry Transfer γιατί το υπόστρωμα χαλκού μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. [8]

2. Solution-based chemical synthesis: Έχει αναπτυχθεί μια τεράστια ποικιλία τεχνικών για τη σύνθεση υλικών 2D μέσω υγρών χημικών τεχνικών. Αυτές περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας σε διάλυμα, ανάπτυξη που προκαλείται από διεπαφή (οι αντιδράσεις εμφανίζονται μόνο στην επιφάνεια ενός υγρού), σύντηξη νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερα φύλλα και πολλά άλλα. Κάθε μέθοδος είναι κατάλληλη για έναν συγκεκριμένο τύπο δισδιάστατου υλικού.

Το μέγεθος των νιφάδων (flakes) που παράγονται με αυτές τις μεθόδους είναι γενικά μικρό (<100 nm) και οι τεχνικές αυτές έχουν το ίδιο πρόβλημα με τον υπολειπόμενο διαλύτη και τις ατέλειες. Ωστόσο, για ορισμένες εφαρμογές το χαμηλό κόστος και η ευελιξία αυτών των τεχνικών καθιστούν τη χημική σύνθεση την καλύτερη μέθοδο για παραγωγή μεγάλης κλίμακας.

1.2 Μέθοδοι Απομόνωσης Δισδιάστατων Δομών

Συνοψίζοντας, υπάρχουν πολλοί λόγοι για τους οποίους προτιμώνται τα δισδιάστατα υλικά σε σχέση με τα τρισδιάστατα. Αρχικά, ένα τρισδιάστατο υλικό (bulk) αποτελείται από δισδιάστατες στρώσεις που συγκρατούνται με αδύναμες αλληλεπιδράσεις van der Waals. Όταν εφαρμόζεται μια δύναμη σε ένα υλικό, αυτές οι δυνάμεις van der Waals μπορούν να ξεπεραστούν εύκολα και το υλικό να καταρρεύσει. Αντίθετα, οι ομοιοπολικοί δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα μαζί στο επίπεδο είναι στην πραγματικότητα πολύ ισχυροί. Ένα δισδιάστατο υλικό θα έχει μόνο ομοιοπολικούς δεσμούς. Αφαιρώντας έτσι τους «αδύναμους συνδέσμους» από το υλικό, φαίνεται να γίνεται πολύ πιο δυνατό. Για παράδειγμα, το γραφένιο έχει αντοχή σε τάσεις 1000 φορές μεγαλύτερη από το γραφίτη και ενώ ένα μολύβι γραφίτη μπορεί εύκολα να σπάσει, το γραφένιο είναι πάνω από 100 φορές ισχυρότερο από το χάλυβα. Επιπρόσθετα, ο λόγος επιφάνειας προς όγκο ενός υλικού αυξάνεται καθορίζοντας πόσο εκτίθεται στο περιβάλλον του. Αυτό είναι σημαντικό για τις χημικές αντιδράσεις αφού ο λόγος αυτός έχει καταλυτικό ρόλο σε χημικές αντιδράσεις. Έτσι τα 2D υλικά τείνουν να είναι πιο αντιδραστικά από ότι τα 3D. Καθιστά επίσης τα 2D υλικά πιο ευαίσθητα στο περιβάλλον τους, μια ιδιότητα που αξιοποιείται κυρίως σε αισθητήρες. Επίσης, οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από τη δομή των ενεργειακών ζωνών. Αυτό περιγράφει πώς τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το υλικό και είναι αποτέλεσμα της περιοδικότητας της κρυσταλλικής δομής του. Όταν ένα υλικό μετατρέπεται από 3D σε 2D, αίρεται η περιοδικότητα κατά την κατεύθυνση κάθετη προς το επίπεδο, η οποία μπορεί να αλλάξει σημαντικά τη δομή των ζωνών. Οι τροποποιημένες ζώνες ευθύνονται για την εξαιρετικά υψηλή αγωγιμότητα του γραφενίου και τον φθορισμό του 2D – MoS₂.



Εικόνα 9: Δομή των ενεργειακών ζωνών. Αριστερά: είναι η 3D δομή του MoS₂ όπου έχουμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα. Δεξιά: είναι η 2D δομή του MoS₂ όπου έχουμε άμεσο ενεργειακό χάσμα με ταυτόχρονη αύξηση του. [1]

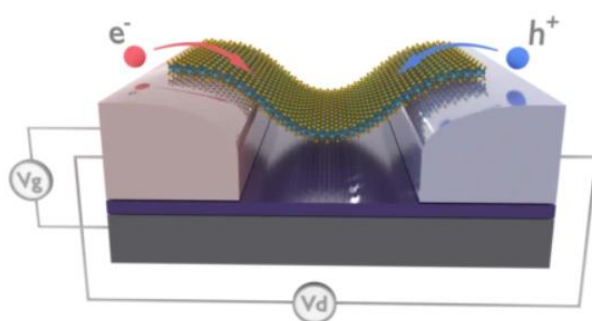
1.3 Εφαρμογές Δισδιάστατων Υλικών

Η αλλαγή στις ιδιότητες, που προκαλείται από τη μείωση των διαστάσεων των υλικών, τα κάνει κατάλληλα για εφαρμογές όπου το αντίστοιχο τρισδιάστατο υλικό θα ήταν ακατάλληλο. Θα αναλύσουμε κάποιες από τις κυριότερες εφαρμογές παρακάτω.

Τρανζίστορ και Αισθητήρες

Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) συνήθως αποτελούνται από μια ποικιλία ημιαγωγικών 2D υλικών όπως TMDCs [9] και μαύρο φωσφόρο [10]. Η υψηλή ταχύτητα φορέων και οι ενεργειακές ζώνες τα καθιστούν κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές.

Το εξαγωγικό νιτρίδιο του βορίου (h-BN) χρησιμοποιείται συχνά ως διηλεκτρικό πύλης. Παρά την έλλειψη ενεργειακού χάσματος, το γραφένιο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως το ενεργό κανάλι στα τρανζίστορ ανοίγοντας ένα χάσμα με διάφορες μεθόδους όπως για παράδειγμα το χημικό ντόπινγκ.



Εικόνα 10: Τρανζίστορ όπου για κανάλι αγωγιμότητας έχει χρησιμοποιηθεί υλικό της κατηγορίας των TMDC. [1]

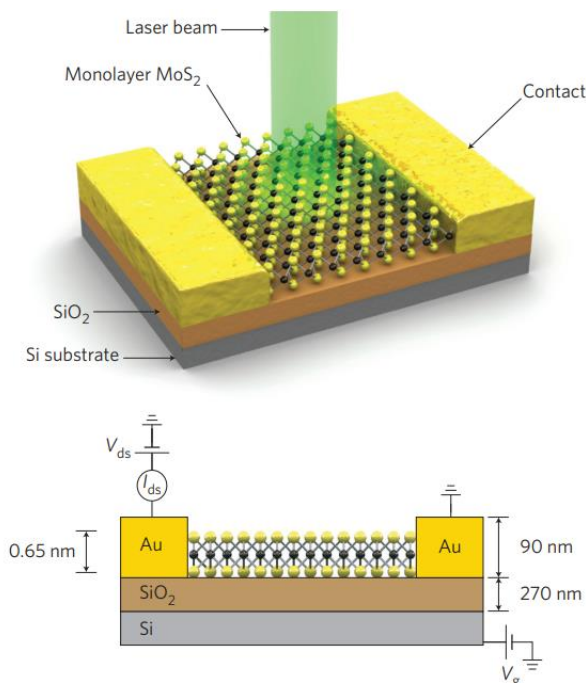
Ένα πλεονέκτημα των 2D υλικών έναντι του συμβατικού 3D πυριτίου είναι η ευκαμψία. Σε συνδυασμό με κατάλληλα υποστρώματα, Τα 2D υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία εύκαμπτων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων [11]. Ενώ εξακολουθούν να υπάρχουν ορισμένα προβλήματα με την παραγωγή μεγάλης κλίμακας και υψηλής ποιότητας 2D υλικών που θα απαιτούνταν από τη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών, τα τρανζίστορ παραμένουν μια από τις πιο ελπιδοφόρες εφαρμογές.

Φωτοανιχνευτές (Photodetectors)

Πολλά υλικά της κατηγορίας TMDC (π.χ. MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 και WSe_2) και ο μαύρος φωσφόρος έχουν ένα ενεργειακό χάσμα στην οπτική ή κοντινή υπέρυθη περιοχή και υψηλή ταχύτητα φορέων. Ένα μονό στρώμα TMDC (πάχους <1 nm) μπορεί να απορροφήσει έως και 10% του προσπίπτοντος ορατού φωτός [12] σε αντίθεση με το πυρίτιο που θα απαιτούνταν 100 nm υλικού. Λόγω της λεπτότητας των στρωμάτων αυτή η απορρόφηση δεν επαρκεί για φωτοβολταϊκά υψηλής απόδοσης. Ωστόσο, μπορούν να ενταχθούν σε φωτοανιχνευτές υψηλής απόδοσης. Μια συσκευή κατασκευασμένη από μια μονωμένη στρώση MoS_2 πέτυχε ευαισθησία $\sim 10^3$ A / W

1.3 Εφαρμογές Δισδιάστατων Υλικών

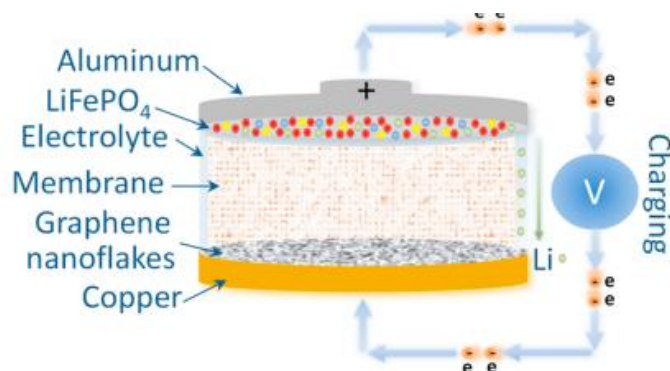
σε φασματικό εύρος 400nm-680nm [13], ενώ συνδυάζοντας το διθειούχο μολυβδαίνιο με γραφένιο σε μια ετεροδομή, η ευαισθησία έφτασε τα 108 A / W [14].



Εικόνα 11: (πάνω): τρισδιάστατη σχηματική όψη όπου φαίνεται και η δέση laser. (κάτω): διατομή της δομής του φωτοανιχνευτή μαζί με ηλεκτρικές συνδέσεις που χρησιμοποιούνται. Ένα στρώμα MoS₂ (πάχους 6,5 Å) εναποτίθεται σε ντοπαρισμένο υπόστρωμα πυριτίου με στρώμα SiO₂ πάχους 270 nm. Για τα ηλεκτρόδια έχει χρησιμοποιηθεί χρυσός. [13]

Ηλεκτρόδια για μπαταρίες

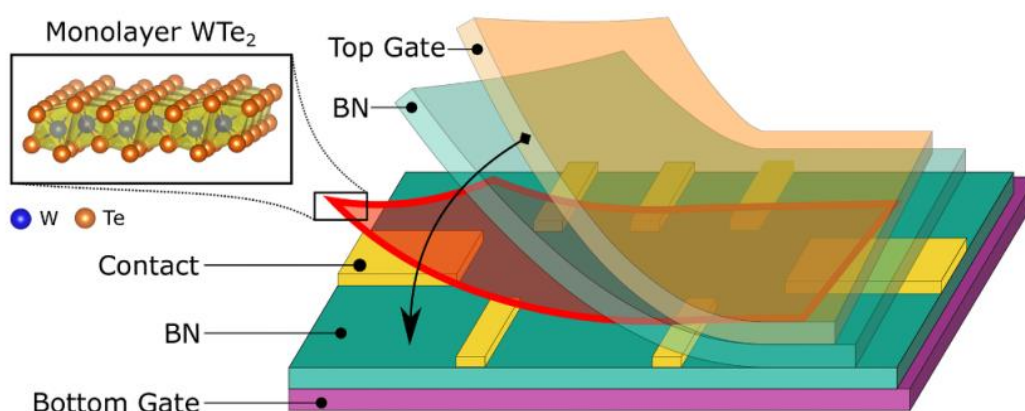
Τα ηλεκτρόδια για μπαταρίες ιόντων και πυκνωτών απαιτούν ηλεκτρικά αγωγά υλικά με μεγάλη επιφάνεια για να αποθηκεύουν μεγάλες πυκνότητες ιόντων. Το γραφένιο έχει θεωρηθεί ως πιθανός διάδοχος των ηλεκτροδίων γραφίτη [15,16] λόγω του υψηλότερου λόγου επιφάνειας προς μάζα, της υψηλότερης αγωγιμότητας, της μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής και ευλυγισίας [17] που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ισχυρότερες, ελαφρύτερες μπαταρίες με μεγαλύτερες πυκνότητα ισχύος και ταχύτερους χρόνους φόρτισης. Το 2D – MoS₂ έχει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον ως πιθανό υλικό για ηλεκτρόδιο. Ενώ είναι ημιαγωγός στην πιο σταθερή κρυσταλλική δομή 2H, μπορεί να παρασκευαστεί με τέτοιο τρόπο (συνήθως με χημικές διαδικασίες) έτσι ώστε να μετατραπεί σε μεταλλική φάση 1T. Τα ηλεκτρόδια που σχηματίζονται από στοιβαγμένα στρώματα 1T – MoS₂ έχουν παρουσιάσει υψηλότερη πυκνότητα ισχύος και ενέργειας από τα ηλεκτρόδια που βασίζονται σε γραφένιο [18].



Εικόνα 12: Μπαταρία που αποτελείται από γραφένιο/LiFePO₄. [17]

Τοπολογικοί Μονωτές

Οι τοπολογικοί μονωτές είναι υλικά που συμπεριφέρονται ως μονωτές, εκτός από τις άκρες τους όπου μπορούν να άγουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια με αντίθετα σπιν κινούνται γύρω από τις άκρες σε αντίθετες κατευθύνσεις. Οι τοπολογικοί μονωτές ενδέχεται να βρουν πρακτικές εφαρμογές σε ηλεκτρονικές και σπιντρονικές (spintronic) συσκευές χαμηλής ισχύος (όπου το σπιν των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για την κωδικοποίηση πληροφοριών). Τα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία των Χενες αναμένεται να λειτουργήσουν ως τοπολογικοί μονωτές [19]. Το TMDC υλικό WTe₂ μπορεί να εναλλάσσεται μεταξύ τοπολογικού μονωτή και υπεραγωγού με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου [20, 21].



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση δομής ηλεκτρονικά ρυθμιζόμενου υπεραγωγού μέσα σε μονοστρωματικό τοπολογικό μονωτή.

1.3 Εφαρμογές Δισδιάστατων Υλικών

Πρέπει εδώ να τονίσουμε, ότι στη σύγχρονη έρευνα στη φυσική στερεάς κατάστασης και στην επιστήμη των υλικών γενικότερα είναι κεφαλαιώδους σημασίας οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές. Τα δισδιάστατα υλικά φυσικά δεν αποτελούν εξαίρεση. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα έχουν μελετηθεί δισδιάστατα υλικά με χρήση της DFT πριν ακόμα γίνει η σύνθεση τους σε πειραματικό επίπεδο. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει την ευρεία χρησιμότητα των υπολογισμών στην αναζήτηση μοντέρνων δισδιάστατων υλικών.

Η DFT έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν πολλές και διαφορετικές ιδιότητες των δισδιάστατων υλικών. Τέτοια παραδείγματα είναι οι καταλυτικές ιδιότητες, οι δυνατότητες ενεργειακής αποθήκευσης όπως επίσης οι δομικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές και φυσικοχημικές ιδιότητες. Παράλληλα, συχνά μελετώνται ετεροδομές, οι οποίες παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον αφού πολλές φορές επιτυγχάνεται η ρύθμιση οπτοηλεκτρονικών, μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων. [26]

2 Το Πρόβλημα Πολλών Σωματών

2.1 Η Χαμιλτονιανή σε ένα Πολυηλεκτρονικό Σύστημα

Η επίλυση του κβαντομηχανικού προβλήματος σε ένα σύστημα πολλών σωματών, όπως για παράδειγμα στα πολυηλεκτρονικά άτομα, στα μόρια ή στα κρυσταλλικά στερεά γενικότερα, είναι αρκετά περίπλοκη και είναι αναγκαίο να γίνουν προσεγγίσεις. Ακόμα και σε ένα τέτοιο σύστημα βέβαια η εξίσωση Schrödinger γράφεται όπως και σε οποιοδήποτε άλλο σύστημα:

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

Όπου \mathcal{H} είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος και συμβολίζουμε με τα διανύσματα θέσης $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$ αντίστοιχα τους βαθμούς ελευθερίας του I-πυρήνα και του i-ηλεκτρονίου. Το θετικό φορτίο του I-πυρήνα θα είναι $Z_I e$. Το στήσιμο του προβλήματος είναι εύκολο, ωστόσο το πρόβλημα δεν επιλύεται εύκολα. Η χαμιλτονιανή του προβλήματος είναι η εξής:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ}^{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Η χαμιλτονιανή που εξετάζουμε δεν συμπεριλαμβάνει σχετικιστικές διορθώσεις. Ο πρώτος όρος είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος όρος εκφράζει την έλξη Coulomb των ηλεκτρονίων από τους πυρήνες. Ο τρίτος και τέταρτος όρος είναι η άπωση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα. Ο λόγος για τον οποίον υπάρχει και ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας 1/2 στους όρους αυτούς είναι επειδή αναφερόμαστε σε διπλό άθροισμα πάνω στα i, j και I, J οι οποίοι είναι δείκτες για τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες αντίστοιχα και έτσι δεν συμπεριλαμβάνουμε δύο φορές κάποιο ζεύγος. Ο τελευταίος όρος είναι η κινητική ενέργεια των πυρήνων.

Ο κρίσιμος όρος που καθιστά το πρόβλημα αδύνατο να επιλυθεί είναι ο τρίτος όρος, δηλαδή η άπωση Coulomb των ηλεκτρονίων, αφού δεν επιτρέπει χωρισμό μεταβλητών της εξίσωσης Schrödinger στο ηλεκτρονιακό κομμάτι. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που προκύπτουν από την Αρχή του Pauli μεταξύ των ηλεκτρονίων καθιστούν την εξίσωση (2.1) μη επιλύσιμη. Είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες προσεγγίσεις για την επίλυση του προβλήματος.

Η πρώτη προσέγγιση που εφαρμόζουμε είναι η προσέγγιση Born-Oppenheimer, όπου θα αγνοήσουμε τον τελευταίο όρο της χαμιλτονιανής αφού θεωρούμε πως οι πυρήνες έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα, σε σχέση με τα ηλεκτρόνια, οπότε εφόσον

2.1 Η Χαμιλτονιανή σε ένα Πολυηλεκτρονικό Σύστημα

η μάζα των πυρήνων βρίσκεται στον παρονομαστή του τελευταίου όρου αυτό μας επιτρέπει να θεωρήσουμε το κλάσμα μια πολύ μικρή ποσότητα πάντα σε σχέση με τον πρώτο όρο που αναφέρεται στα ηλεκτρόνια. Μετατρέπουμε την εξίσωση σε εξίσωση μόνο για ηλεκτρόνια. Η συνέπεια της προσέγγισης αυτής είναι πως οι θέσεις των πυρήνων R_I παύουν να είναι μεταβλητές της κυματοσυνάρτησης και γίνονται παράμετροι. Στην εικόνα αυτή οι πυρήνες έχουν μεγάλη αδράνεια και κινούνται με πολύ μικρές ταχύτητες σε σχέση με τα ηλεκτρόνια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες είναι πολύ βαρύτεροι από τα πολύ ελαφριά ηλεκτρόνια και μοιάζουν να είναι 'παγωμένοι'. Η προσέγγιση αυτή ενώ είναι καλή δεν είναι πάντοτε ακριβής. Πιο συγκεκριμένα σε άτομα όπου οι πυρήνες δεν είναι πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια η προσέγγιση αυτή δεν εφαρμόζεται.

2.2 Η Προσέγγιση Hartree

Έπειτα από την προσέγγιση Born-Oppenheimer οδηγούμαστε σε μια απλούστερη μορφή χαμιλτονιανής με λιγότερους όρους και πιο σημαντικά λιγότερες μεταβλητές. Η νέα χαμιλτονιανή που προκύπτει είναι η εξής:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

Φαίνεται εδώ πως πέρα από τον τελευταίο όρο που παραλείψαμε λείπει και ο τέταρτος όρος της εξίσωσης (2.2) και αυτό συμβαίνει επειδή ο όρος είναι μια σταθερά, αφού πλέον τα R_I είναι παράμετροι και όχι μεταβλητές, πράγμα που σημαίνει πως το μόνο που επηρεάζει αυτός ο όρος θα είναι η στάθμη της ενέργειας κατά μια σταθερή ποσότητα. Έπειτα, αν εκτελέσουμε πρώτα την άθροιση πάνω στα I στον δεύτερο όρο μπορούμε να συμβολίσουμε την άθροιση αυτή ως:

$$V_{ion}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.4)$$

Και έτσι μας μένει μόνο εξάρτηση πάνω στα i -ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα η (2.3) να μετασχηματιστεί στην:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

2.2 Η Προσέγγιση Hartree

Πρακτικά ο όρος V_{ion} είναι η έλξη Coulomb που 'νιώθει' το κάθε ηλεκτρόνιο από όλους τους πυρήνες. Από την στιγμή που τα δύο πρώτα αθροίσματα στην (2.5) αφορούν τον δείκτη i μπορούμε να ορίσουμε:

$$h_o(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

Με αποτέλεσμα η τελική χαμιλτονιανή να γραφτεί ως:

$$\mathcal{H} = \sum_i h_o(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

Αυτό που έχουμε επιτύχει με αυτή την γραφή, είναι πως εάν δεν υπήρχε όρος της αλληλεπίδρασης Coulomb τότε η χαμιλτονιανή θα δρούσε ξεχωριστά στο κάθε ηλεκτρόνιο και το πρόβλημα θα ήταν απλό αφού θα ήταν διαχωρίσιμη.

Αυτό που θέλουμε είναι να μετατρέψουμε το πρόβλημα πολλών σωμάτων σε ένα πρόβλημα μονοσωματιδιακών καταστάσεων. Στο πλαίσιο της προσέγγισης Hartree δεχόμαστε ότι η ολική κυματοσυνάρτηση Ψ του συστήματος των N ηλεκτρονίων θα γράφεται ως:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.8)$$

Όπου $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ είναι μονοσωματιδιακές καταστάσεις και θα ήταν σωστή η έκφραση εάν είχαμε μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Εδώ έχουμε επιβάλλει χωρισμό μεταβλητών κάτι το οποίο δεν είναι απόλυτα σωστό. Με τα παραπάνω δεδομένα, η ενέργεια του συστήματος θα είναι:

$$E^H = \langle \Psi^H | H | \Psi^H \rangle \quad (2.9)$$

Όπου μετά από πράξεις προκύπτει:

$$E^H = \sum_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) | h_o(\mathbf{r}_i) | \varphi_i(\mathbf{r}_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{i \neq j} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2.10)$$

2.2 Η Προσέγγιση Hartree

Στην σχέση (2.10) ο πρώτος όρος είναι μονοσωματιδιακός ενώ στον δεύτερο όρο που έχει να κάνει με την άπωση Coulomb δεν ισχύει αυτό προφανώς αφού αναφέρεται σε παραπάνω από ένα ηλεκτρόνια.

Μέσω της μεθόδου της Αρχής των Μεταβολών (variational principle), κάνοντας μια μικρή μεταβολή σε κάποια μονοσωματιδιακή κατάσταση φ_i , απαιτούμε η ενέργεια E^H να έχει τοπικό ακρότατο αλλά υπό περιορισμούς. Στην συγκεκριμένη περίπτωση ο περιορισμός αφορά την κανονικοποίηση των μονοσωματιδιακών καταστάσεων φ_i δηλαδή πρέπει $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ για κάθε δείκτη i . Άρα απαιτούμε να ισχύει:

$$\delta \left(E^H - \sum_i \varepsilon_i [\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1] \right) = 0 \quad (2.11)$$

Αυτό θα ισχύει για κάθε μεταβολή¹ της κατάστασης $\langle \Psi^H | \rightarrow \langle \Psi^H | + \langle \delta \Psi_k |$. Επίσης, στην σχέση (2.11) τα ε_i ονομάζονται πολλαπλασιαστές Lagrange και έχουν να κάνουν με τον περιορισμό που έχουμε απαιτήσει. Οδηγούμαστε λοιπόν σε μια ολοκληρωδιαφορική εξίσωση η οποία είναι η εξίσωση Hartree:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + e^2 \sum_{j, j \neq i} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j \right\rangle \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (2.12)$$

Η εξίσωση Hartree είναι μια εξίσωση ιδιοτιμών όπου εδώ το ε_i έχει να κάνει με την ιδιοενέργεια του τροχιακού φ_i . Από τις εξισώσεις (2.12) προσδιορίζεται το κάθε τροχιακό φ_i όταν είναι γνωστά όλα τα υπόλοιπα τροχιακά. Αυτό το πρόβλημα λύνεται αυτοσυνεπώς. Η διαδικασία επίλυσης έχει κάποια στάδια. Αρχικά, υποθέτουμε αρχικές λύσεις για τα φ_i και τις εισάγουμε στις εξισώσεις (2.12) όπου προσδιορίζουμε τις φ'_i . Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία αυτή μέχρι τα φ_i και φ'_i να μην διαφέρουν πολύ. Στην περίπτωση που διαφέρουν σημαντικά επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία.

Αξιίζει να αναφέρουμε σε αυτό το στάδιο ότι ο τελευταίος όρος της εξίσωσης (2.12) είναι η άπωση Coulomb που 'νιώθει' ένα ηλεκτρόνιο (π.χ. το r_i) από ένα j -ηλεκτρόνιο και λόγω της άθροισης πάνω στα j συνεπάγεται ότι είναι η άπωση που νιώθει το r_i ηλεκτρόνιο από όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Άρα για αυτό τον λόγο το ονομάζουμε δυναμικό Hartree και έτσι για κάθε κατάσταση φ_i θα υπάρξει το δυναμικό:

¹ Όταν λέμε μεταβολή της Ψ^H εννοούμε μεταβολή μιας εκ των μονοσωματιδιακών καταστάσεων φ_i δηλαδή $\langle \varphi_k | \rightarrow \langle \varphi_k | + \langle \delta \varphi_k |$ ενώ κρατάμε όλες τις υπόλοιπες σταθερές. Επίσης, εκτελούμε μεταβολή μόνο στα ket ή μόνο στα bra.

$$V_i^H(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{j,j \neq i} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j \right\rangle \quad (2.13)$$

Όπου προφανώς η εξάρτηση του δυναμικού V_i^H θα είναι από τον i -δείκτη αφού το ολοκλήρωμα² του τελευταίου όρου της (2.12) θα έχει ως μεταβλητή ολοκλήρωσης το $d\mathbf{r}_j$ και για αυτό τον λόγο θα μείνει μόνο η εξάρτηση από \mathbf{r}_i . Μπορούμε να ξαναγράψουμε την σχέση (2.13) ως προσθέτοντας τον όρο πυκνότητας φορτίου:

$$V_i^H(\mathbf{r}_i) = e \int d\mathbf{r}_j \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.14)$$

Όπου η πυκνότητα φορτίου θα είναι:

$$\rho(\mathbf{r}_j) = e \sum_{j,j \neq i} \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j) = e \sum_{j,j \neq i} |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \quad (2.15)$$

Φαίνεται ξεκάθαρα στην (2.14) ότι στον υπολογισμό του δυναμικού Hartree συμπεριλαμβάνουμε την πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων εκτός από το i -ηλεκτρόνιο. Συμπερασματικά, η ποσότητα V_i^H είναι το μέσο δυναμικό Coulomb που 'νιώθει' ένα ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται στην μονοσωματιδιακή κατάσταση $|\varphi_i\rangle$. Άρα, η θεωρία Hartree είναι μια θεωρία μέσου πεδίου και αυτό που έχουμε επιτύχει είναι να προσεγγίσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων μέσω αυτής. Κανονικά, για να επιλυθεί ένα τέτοιο πρόβλημα θα έπρεπε να συμπεριλάβουμε και όρους που έχουν να κάνουν με αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που προκύπτουν από την απαγορευτική Αρχή του Pauli.

2.3 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως κατά την προσέγγιση Hartree δεν έχουν ληφθεί υπόψιν και οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Η θεωρία Hartree-Fock είναι μια επέκταση της θεωρίας μέσου πεδίου Hartree. Αφού τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια θα πρέπει να ικανοποιούν την Αρχή του Pauli. Αυτό σημαίνει πως πρέπει να εξασφαλιστεί

² Θυμίζουμε ότι $\left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j \right\rangle = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$.

2.3 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

η αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης κάτω από εναλλαγές στις θέσεις των ηλεκτρονίων. Απαιτείται να βρούμε έναν τρόπο να μετατρέψουμε την κυματοσυνάρτηση (2.8) ώστε να αλλάζει πρόσημο όταν αντιμεταθέτουμε τις χωρικές συντεταγμένες \mathbf{r}_i . Αυτό θα το επιτύχουμε μέσω της προσέγγισης Hartree-Fock. Αγνοούμε προσωρινά τους βαθμούς ελευθερίας που σχετίζονται με το σπιν και γράφουμε την κυματοσυνάρτηση ως μια ορίζουσα³:

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Όπου ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας $1/\sqrt{N!}$, είναι όρος κανονικοποίησης και N είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων. Η παραπάνω ορίζουσα είναι αντισυμμετρική. Οι γραμμές στην (2.16) υποδηλώνουν ότι σε όλα τα τροχιακά μπορούν να μπουν όλα τα ηλεκτρόνια. Ομοίως, οι στήλες υποδηλώνουν ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να καταλάβουν όλα τα τροχιακά. Έτσι, καλύπτουμε όλες τις περιπτώσεις⁴.

Από μαθηματική σκοπιά, η εναλλαγή θέσης των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί σε μια εναλλαγή στηλών στην ορίζουσα. Όπως γνωρίζουμε όμως, η εναλλαγή στηλών σε μια ορίζουσα εμφανίζει ένα αρνητικό πρόσημο (-1) και με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης.

Ακολουθούμε τώρα βήματα παρόμοια με αυτά της μεθόδου Hartree και υπολογίζουμε για αρχή την ενέργεια με τον γνωστό τύπο:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j(\mathbf{r}_i) \varphi_i(\mathbf{r}_j) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

³ Γνωστή και ως ορίζουσα Slater.

⁴ Θεωρούμε πως κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί να πάει σε κάθε τροχιά και κάθε τροχιά μπορεί να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο λόγω της Αρχής της μη Διακρισιμότητας.

2.3 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

Στην σχέση (2.17) ο πρώτος και ο δεύτερος όρος είναι γνωστοί από την μέθοδο Hartree, δηλαδή παρόμοια με την σχέση (2.10) και το μοναδικό πράγμα που αλλάζει σε αυτή την περίπτωση είναι ο τρίτος όρος που προστίθεται. Ο παραπάνω όρος ονομάζεται και ολοκλήρωμα ανταλλαγής (exchange integral) ο οποίος προκύπτει λόγω της Αρχής του Pauli. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται και από την παραπάνω σχέση πως το μόνο που αλλάζει είναι η εναλλαγή των $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ στο ket.

Με χρήση της μεθόδου της Αρχής των Μεταβολών και έχοντας απαιτήσει η E^{HF} να είναι τοπικό ακρότατο οδηγούμαστε στην εξίσωση Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_i) + V_i^H(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) - \left[e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i \right\rangle \varphi_j(\mathbf{r}_i) \right] = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.18)$$

Το παραπάνω σύστημα ολοκληρωδιαφορικών εξισώσεων εάν επιλυθεί αυτοσυνεπώς μπορούμε να προσδιορίσουμε τα επιθυμητά τροχιακά.

Εάν επιπλέον ορίσουμε τις πυκνότητες παρόμοια με την (2.15) καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Όπου το δυναμικό ανταλλαγής ισούται με:

$$V_i^X(\mathbf{r}) = -e^2 \int \frac{\rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.20)$$

Και η πυκνότητα ανταλλαγής ορίζεται ως:

$$\rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

Και η (2.14) παίρνει την μορφή:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

Επιπλέον γνωρίζοντας το δυναμικό Hartree V_i^H και το δυναμικό ανταλλαγής V_i^X μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό Hartree-Fock το οποίο είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων στην προσέγγιση Hartree-Fock. Άρα είναι:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - e^2 \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}') + \rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.23)$$

Και αν ορίσουμε και την πυκνότητα Hartree-Fock:

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (2.24)$$

Τότε έχουμε σε πιο απλή μορφή την συνολική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ως:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') + \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.25)$$

Όπου ο πρώτος όρος δηλώνει το ολικό απωστικό δυναμικό Coulomb ενώ ο δεύτερος όρος είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής για κάθε κατάσταση.

3 Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (DFT)

3.1 Βασικές Αρχές της Θεωρίας DFT

Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους με την οποία αντιμετωπίζεται το πρόβλημα πολλών σωμάτων είτε για άτομα, μόρια η και στερεά σώματα είναι η θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας ή αλλιώς DFT (Density Functional Theory). Η θεωρία αυτή χρησιμοποιεί την πυκνότητα ηλεκτρονίων αντί για τις κυματοσυναρτήσεις. Γενικότερα στην κβαντομηχανική η πιο βασική ποσότητα που μας ενδιαφέρει όταν εξετάζουμε ένα σύστημα είναι η κυματοσυνάρτηση αφού περιγράφει πλήρως το φυσικό σύστημα. Άρα, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων θα πρέπει να προκύψει από την κυματοσυνάρτηση.

3.1 Βασικές Αρχές της Θεωρίας DFT

Εάν $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ είναι η κυματοσυνάρτηση N ηλεκτρονίων ενός συστήματος τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα των ηλεκτρονίων μέσω της κυματοσυνάρτησης ως εξής:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.1)$$

Αφού οι μεταβλητές ολοκλήρωσης είναι $d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ τότε η τελική ποσότητα, που είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων, θα εξαρτάται από ένα διάνυσμα θέσης \mathbf{r} . Άρα θα είναι συνάρτηση μιας μεταβλητής. Έως εδώ έχουμε αναπτύξει την έννοια της πυκνότητας και λείπει η έννοια του συναρτησιακού και του ρόλου του στην θεωρία DFT.

3.2 Θεωρήματα Kohn-Hohenberg

Η θεμελίωση της θεωρίας DFT γίνεται μέσω του θεωρήματος Kohn-Hohenberg βάση του οποίου σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων που βρίσκεται σε εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ η πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ της βασικής κατάστασης προσδιορίζεται μονοσήμαντα από το δυναμικό $V(\mathbf{r})$. Ο μοναδικός όρος που μπορεί να χαρακτηριστεί ως ‘εξωτερικός όρος’ στην χαμιλτονιανή είναι αυτός που συσχετίζει τα ηλεκτρόνια με τους πυρήνες, δηλαδή το ελκτικό δυναμικό που δέχονται τα ηλεκτρόνια από τα ιόντα. Οι υπόλοιποι δύο όροι, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και η άπωση Coulomb, είναι δεδομένοι για κάθε σύστημα. Άρα αυτό που διαφοροποιεί ένα σύστημα είναι οι πυρήνες.

Θα δείξουμε ότι εάν δύο εξωτερικά δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ είναι διαφορετικά τότε οι ηλεκτρονικές πυκνότητες $n(\mathbf{r})$ και $n'(\mathbf{r})$ αντίστοιχα στις βασικές καταστάσεις δεν μπορεί να είναι ίδιες. Η απόδειξη θα γίνει με την εις άτοπον απαγωγή. Γενικά αξίζει να σημειωθεί πως μέσω του όρου ενέργειας $\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ αλληλεπιδρά το εξωτερικό δυναμικό με τα ηλεκτρόνια. Έστω ότι οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες $n(\mathbf{r})$ και $n'(\mathbf{r})$ συμπίπτουν. Η ολική ενέργεια για κάθε περίπτωση υπολογίζεται ως γνωστόν μέσω της σχέσης:

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (3.2)$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle \quad (3.3)$$

Υπολογίζουμε τώρα την μέση τιμή της χαμιλτονιανής H του πρώτου συστήματος πάνω στην κυματοσυνάρτηση Ψ' :

$$E < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H} - V + V + V' - V | \Psi' \rangle = E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \quad (3.4)$$

3.2 Θεωρήματα Kohn-Hohenberg

,όπου προφανώς η σχέση (3.4) είναι μεγαλύτερη ποσότητα από την ενέργεια της βασικής κατάστασης E του πρώτου συστήματος. Αυτό συμβαίνει αφού έχουμε πάρει την μέση τιμή της χαμιλτονιανής στις καταστάσεις Ψ' (οι οποίες μπορούν να αναλυθούν στις ιδιοενέργειες του φυσικού συστήματος) και όχι στις καταστάσεις Ψ , όπου θα είχαμε ως ιδιοενέργεια ακριβώς την τιμή E , με αποτέλεσμα η ποσότητα αυτή να είναι μεγαλύτερη της ενέργειας της βασικής κατάστασης. Γενικότερα είναι γνωστό πως η μέση τιμή μιας μέτρησης δεν μπορεί να είναι μικρότερη από την χαμηλότερη τιμή του δείγματος που μετράμε.

Το τέχνασμα που εφαρμόσαμε στην (3.4) είναι πως προσθέσαμε και αφαιρέσαμε τις ποσότητες V και V' και η φυσική σημασία αυτού είναι πως στην χαμιλτονιανή \mathcal{H} αφαιρούμε το δυναμικό V και προσθέτουμε το V' με αποτέλεσμα να μας δώσει την χαμιλτονιανή \mathcal{H}' . Έτσι η μέση τιμή της χαμιλτονιανής αυτής πάνω στις καταστάσεις Ψ' δίνει την ιδιοενέργεια E' . Κάνουμε το ίδια βήματα και για το άλλο σύστημα, οπότε θα έχουμε:

$$E' < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H}' - V + V + V' - V | \Psi \rangle = E + \langle \Psi | V' - V | \Psi \rangle \quad (3.5)$$

Προσθέτουμε τις σχέσεις (3.4) και (3.5) και καταλήγουμε στην σχέση:

$$E + E' < E + E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (3.6)$$

Θυμίζουμε όμως ότι την συνεισφορά του εξωτερικού δυναμικού στην ολική ενέργεια την ξέρουμε. Συγκεκριμένα έχουμε:

$$\langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle = \int n'(V - V') - \int n(V - V') \quad (3.7)$$

Όμως πιο πάνω είχαμε υποθέσει πως οι ηλεκτρονικές πυκνότητες συμπίπτουν, άρα στην σχέση (3.7) θα έχουμε $n = n'$ και αυτό συνεπάγεται τον μηδενισμό των δύο τελευταίων όρων της (3.6) με αποτέλεσμα να οδηγηθούμε στην έκφραση:

$$E + E' < E + E' \quad (3.8)$$

Το οποίο είναι άτοπο.

3.2 Θεωρήματα Kohn-Hohenberg

Αυτό σημαίνει πως οι πυκνότητες βασικής κατάστασης δεν μπορεί να συμπίπτουν για διαφορετικά δυναμικά. Αφού το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ προσδιορίζει το σύστημα, αυτό σημαίνει πως η κυματοσυνάρτηση Ψ εξαρτάται από το δυναμικό V :

$$\Psi = \Psi[V(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

Επομένως, λόγω της "1-1" σχέσης του δυναμικού με την πυκνότητα θα έχουμε και ότι:

$$\Psi = \Psi[n(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

Άρα αυτό θα ισχύει και για όλες τις άλλες ποσότητες του φυσικού συστήματος. Για παράδειγμα για την ενέργεια:

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad (3.11)$$

Λέμε λοιπόν ότι η ολική ενέργεια είναι ένα συναρτησιακό της πυκνότητας. Αυτό που εξάγεται τελικά είναι ότι για τον προσδιορισμό της ενέργειας δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση του συστήματος η οποία είναι μια συνάρτηση πολλών μεταβλητών. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγουμε τις πολλές μεταβλητές και υποβιβάζουμε το πρόβλημα σε ένα απλούστερο. Χρειαζόμαστε μονάχα την πυκνότητα των ηλεκτρονίων η οποία είναι συνάρτηση μιας μεταβλητής⁵.

Το πρόβλημα που «γεννιέται» σε αυτή την φάση είναι πως το θεώρημα Kohn-Hohenberg είναι ένα θεώρημα ύπαρξης. Αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα να μην ξέρουμε ποιο είναι το συναρτησιακό που αναζητάμε, δηλαδή δεν μπορούμε να το κατασκευάσουμε.

3.3 Εξισώσεις Kohn-Sham

Χρειάζονται κάποιες προσεγγίσεις για να καταφέρουμε να κατασκευάσουμε ένα συναρτησιακό. Επιστρέφουμε στην εικόνα των ανεξάρτητων ηλεκτρονίων, δηλαδή στην εικόνα των μονοσωματιδιακών κυματοσυναρτήσεων. Η μέθοδος Kohn-Sham έχει ως παραδοχή πως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορεί να προκύψει από μονοσωματιδιακά τροχιακά. Δηλαδή:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i \in occ} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

⁵ Το διάνυσμα θέσης \mathbf{r} στον τρισδιάστατο χώρο έχει τρεις μεταβλητές x, y, z

3.3 Εξισώσεις Kohn-Sham

Όπου στην εξίσωση (3.12) η άθροιση γίνεται πάνω στα κατειλημμένα τροχιακά και για αυτόν τον λόγο παίρνουμε πυκνότητα. Το συναρτησιακό της ενέργειας θα είναι της μορφής:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

Όπου ο πρώτος όρος θα ισούται με:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^s[n(\mathbf{r})] + e^2 \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.14)$$

Στην οποία ο πρώτος όρος είναι ο όρος κινητικής ενέργειας και ο δεύτερος και τρίτος όρος είναι όροι αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, ο δεύτερος όρος είναι η συνεισφορά του μέσου πεδίου και ο τρίτος όρος $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις συσχέτισης (πέραν του μέσου πεδίου) και ανταλλαγής μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Το συναρτησιακό $F[n(\mathbf{r})]$ εξαρτάται αποκλειστικά από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενώ ο όρος $\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ συσχετίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα με το εξωτερικό δυναμικό. Παρόμοια με την μέθοδο Hartree χρησιμοποιούμε την αρχή των μεταβολών για να καταλήξουμε στις εξισώσεις Kohn-Sham που προσδιορίζουν τα τροχιακά $\varphi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V^{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Όπου:

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

Και:

$$E^{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon^{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

Όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.16) το ενεργό δυναμικό V^{eff} περιέχει το εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ που αντιλαμβάνεται κάθε ανεξάρτητο ηλεκτρόνιο, τον όρο μέσου πεδίου (Hartree) και έχει και έναν επιπλέον όρο ο οποίος προέρχεται από τον τελευταίο όρο της (3.15) και είναι η συναρτησιακή παράγωγος του όρου E^{XC} . Η εξίσωση (3.15) λύνεται αυτοσυνεπώς όπως και οι εξισώσεις Hartree-Fock. Άρα, «μαντεύουμε» κάποιες αρχικές μονοσωματιδιακές καταστάσεις φ_i , μετά φτιάχνουμε το ενεργό δυναμικό V^{eff} , αφού φτιάξουμε πρώτα την πυκνότητα, τις εισάγουμε μετά στις εξισώσεις Kohn-Sham, τις λύνουμε και βρίσκουμε τις καινούριες καταστάσεις φ_i και ελέγχουμε εάν διαφέρουν σημαντικά από τις αρχικές, αν όχι τελειώσαμε με την διαδικασία. Στην αντίθετη περίπτωση επαναλαμβάνουμε την διαδικασία μέχρι οι νέες καταστάσεις να μην διαφέρουν πολύ από τις αρχικές.

3.4 Προσεγγίσεις για την Εύρεση του Συναρτησιακού ε^{XC}

Το πρόβλημα που έχουμε να αντιμετωπίσουμε σε αυτήν την φάση είναι πως το θεώρημα Kohn-Hohenberg, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, είναι θεώρημα ύπαρξης και για αυτόν τον λόγο απαιτούνται προσεγγίσεις για την κατασκευή του συναρτησιακού ε^{XC} συσχέτισης και ανταλλαγής που φαίνεται και στην εξίσωση (3.17). Στα επόμενα θα αναφερθούν επιγραμματικά δύο από τις πιο σύγχρονες μεθόδους. Συγκεκριμένα, θα αναφερθούν οι μέθοδοι LDA (Local Density Approximation) και GGA (Generalized Gradient Approximation). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται και σήμερα έχουν καταφέρει να προβλέπουν κάποιες φυσικές ιδιότητες με σφάλμα μικρότερο του 1% σε σχέση με το πείραμα. Η πιο γνωστή αστοχία της μεθόδου είναι στον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος.

3.4.1 Local Density Approximation (LDA)

Στις προσεγγίσεις LDA προσεγγίζουμε το συναρτησιακό «ανταλλαγής-συσχέτισης» μέσω του μοντέλου του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Η παραδοχή που κάνουμε είναι πως το συναρτησιακό ε^{XC} εξαρτάται μόνο από μία θέση “ \mathbf{r} ”. Γενικά, για ένα σύστημα που δεν έχουμε λάβει υπόψιν το σπιν η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης θα δίνεται από:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Όπου η ποσότητα ε_{XC} εκφράζει την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά άτομο σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Η ενέργεια E_{XC}^{LDA} χωρίζεται γραμμικά σε δύο συνιστώσες, στον όρο ανταλλαγής και στον όρο συσχέτισης. [22]

3.4 Προσεγγίσεις για την Εύρεση του Συναρτησιακού ϵ^{xc}

Πιο συγκεκριμένα έχουμε:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (3.19)$$

Όπου:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

Πρέπει να αναφερθεί πως αυτή η μέθοδος έχει επιτυχία όταν έχουμε να κάνουμε με άπειρο ομογενές αέριο ηλεκτρονίων. Ωστόσο, αποκλίνουν σε συστήματα με ανομοιογένειες στην κατανομή της πυκνότητας.

3.4.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)

Στις προσεγγίσεις GGA το συναρτησιακό δεν εξαρτάται μόνο από την μεταβλητή θέσης \mathbf{r} , αλλά έχουμε και εξάρτηση και από την βαθμίδα της πυκνότητας. Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης η ενέργεια θα δίνεται από τον τύπο:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla_{n^\uparrow}, \nabla_{n^\downarrow}, \dots) d^3\mathbf{r} \quad (3.21)$$

Σε αυτή την περίπτωση ο προσδιορισμός της μορφής του συναρτησιακού ϵ_{xc} είναι ζήτημα με αρκετές επιστημονικές προτάσεις. [23]

4 Υπολογισμοί DFT

Προκειμένου να επιλυθούν αυτοσυνεπώς οι εξισώσεις Kohn-Sham θα πρέπει να προσδιορίσουμε κατάλληλη βάση των ιδιοσυναρτήσεων στην οποία θα αναπτύξουμε τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος αλλά και να προσδιορίσουμε το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος των ηλεκτρονίων. Ως εξωτερικό δυναμικό εννοούμε το ιοντικό δυναμικό που περιγράφει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ιόντα του πλέγματος. Θέλουμε η βάση των ιδιοσυναρτήσεων να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη έτσι ώστε ο πίνακας της χαμιλτονιανής που θα διαγωνοποιούμε να έχει την μικρότερη δυνατή διάσταση. Σκοπός μας σε αυτό το κεφάλαιο είναι να παρουσιάσουμε κάποιους βασικούς υπολογισμούς για τα υλικά που μας ενδιαφέρουν.

4.1 Θεώρημα Bloch

Το Θεώρημα Bloch μας λέει πως όταν το δυναμικό στην μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή \mathcal{H}^{sp} έχει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, δηλαδή:

$$V^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^{sp}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Για όλα τα διανύσματα \mathbf{R} του πλέγματος Bravais, τότε για τις μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις $\psi_{\mathbf{k}}$ θα ισχύει ότι:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Ισοδύναμα, μπορούμε να γράψουμε:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

Απόδειξη: Ορίζουμε τον τελεστή μετατόπισης $T_{\mathbf{R}}$ ο οποίος δρα σε μια συνάρτηση $f(\mathbf{r})$ με τον εξής τρόπο:

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.4)$$

Ο τελεστής $T_{\mathbf{R}}$ μετατίθεται με την Χαμιλτονιανή \mathcal{H}^{sp} , αφού μετατίθεται με τον τελεστή της κινητικής ενέργειας και αφήνει αναλλοίωτη την δυναμική ενέργεια. Επομένως, μπορούμε να επιλέξουμε τις ιδιοκαταστάσεις της \mathcal{H}^{sp} να είναι ταυτόχρονα ιδιοκαταστάσεις των τελεστών $T_{\mathbf{R}}$. Δηλαδή:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{sp}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= c_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

,όπου $c_{\mathbf{R}}$ η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στον τελεστή $T_{\mathbf{R}}$. Για να βρούμε τις ιδιοτιμές του $T_{\mathbf{R}}$, υπολογίζουμε:

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \Rightarrow c_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = c_{\mathbf{R}}c_{\mathbf{R}'} \quad (4.6)$$

4.1 Θεώρημα Bloch

Από την (4.6) προκύπτει ότι θα πρέπει το $c_{\mathbf{R}}$ ως συνάρτηση του \mathbf{R} να είναι εκθετικό, αφού είναι η μοναδική συνάρτηση που ικανοποιεί την παραπάνω σχέση. Επομένως, ορίζουμε:

$$c_{a_j} = e^{i2\pi k_j} \quad (j = 1, 2, 3) \quad (4.7)$$

Όπου \mathbf{a}_j είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος Bravais⁶. Άρα. Η ιδιοτιμή $c_{\mathbf{R}}$ θα είναι:

$$c_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad (4.8)$$

,όπου ο δείκτης \mathbf{k} τώρα σχετίζεται με τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος \mathbf{b}_j και τις μιγαδικές σταθερές k_j . Οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή $T_{\mathbf{R}}$ με ιδιοτιμή $c_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ είναι οι $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{R}}$, όπου \mathbf{G} είναι διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Πράγματι:

$$T_{\mathbf{R}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})(\mathbf{r}-\mathbf{R})} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{R}} = c_{\mathbf{k}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.9)$$

,αφού $e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$. Οι ιδιοσυναρτήσεις της \mathcal{H}^{SP} μπορούν να γραφούν ως ένα ανάπτυγμα όλων των ιδιοσυναρτήσεων της $T_{\mathbf{R}}$ που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή του $T_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

,που αποδεικνύει το θεώρημα του Bloch, αφού $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Με την χρήση του θεωρήματος Bloch και εάν περιορίσουμε τις τιμές που παίρνει το \mathbf{k} εντός της πρώτης ζώνης Brillouin⁷, τότε οι ιδιοκαταστάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν από δύο κβαντικούς αριθμούς n, \mathbf{k} όπου $n \in \mathbb{N}$ και $\mathbf{k} \in BZ$. Άρα

⁶ **Πλέγμα Bravais:** Είναι το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζουν τα άκρα των διανυσμάτων \mathbf{R}_n καθώς οι ακέραιοι n_1, n_2, n_3 παίρνουν όλες τις δυνατές τιμές τους.

⁷ **Ζώνη Brillouin:** Είναι η θεμελιώδης κυψελίδα Wigner-Seitz του αντιστρόφου πλέγματος.

4.2 Η βάση των επίπεδων κυμάτων

αρκεί πλέον να βρούμε κυματοσυναρτήσεις $\psi_{n,\mathbf{k}}$ με ιδιοτιμές $E_{n,\mathbf{k}}$. Το σύνολο των ενεργειακών ιδιοτιμών $E_{n,\mathbf{k}}$ ορίζουν τις ενεργειακές ζώνες του υλικού.

4.2 Η βάση των επίπεδων κυμάτων

Για τις εξισώσεις Kohn-Sham, η εξίσωση ιδιοτιμών είναι της μορφής:

$$H_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

Η $\psi_i(\mathbf{r})$ στην βάση των επίπεδων κυμάτων θα είναι:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (4.12)$$

Ισοδύναμα:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{q}} c_{i\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (4.13)$$

όπου οι καταστάσεις $|\mathbf{q}\rangle$ είναι ορθοκανονικές. Αντικαθιστώντας στην (4.11) και πολλαπλασιάζοντας με $\langle \mathbf{q}' |$ έχουμε τελικά ότι:

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | H_{eff} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}'} \quad (4.14)$$

Θα δούμε τώρα ξεχωριστά τους όρους που απαρτίζουν την Χαμιλτονιανή H_{eff} . Συγκεκριμένα, για την κινητική ενέργεια τα στοιχεία μήτρας θα είναι:

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (4.15)$$

4.2 Η βάση των επίπεδων κυμάτων

Επίσης, σε ένα κρύσταλλο και το ενεργό δυναμικό θα είναι περιοδικό, οπότε μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Fourier ως εξής:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \mathbf{r}} \quad (4.16)$$

Όπου \mathbf{G}_m είναι τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος και:

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

Τα στοιχεία μήτρας του δυναμικού είναι ίσα με:

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{(\mathbf{q}'-\mathbf{q}), \mathbf{G}_m} \quad (4.18)$$

Και είναι μη μηδενικά μόνο εάν τα \mathbf{q} και \mathbf{q}' διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Άμα ορίσουμε $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ και $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ ισχύει ότι τα \mathbf{q}, \mathbf{q}' διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}$. Τότε, η εξίσωση του Schrödinger για κάθε \mathbf{k} μπορεί να γραφεί ως εξίσωση πινάκων:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) \quad (4.19)$$

Όπου θα είναι:

$$\begin{aligned} H_{m,m'}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Οι εξισώσεις (4.19) και (4.20) είναι οι εξισώσεις Schrödinger στην βάση των επίπεδων κυμάτων για ένα περιοδικό στερεό και μέσω αυτών καθορίζονται οι ιδιονενέργειες ϵ_i και οι ιδιοσυναρτήσεις ψ_i για τις διάφορες τιμές του \mathbf{k} .

4.3 Πυκνότητα των Καταστάσεων (Density of States)

Στην φυσική στερεάς κατάστασης και της συμπυκνωμένης ύλης η πυκνότητα καταστάσεων ενός συστήματος είναι κεντρικής σημασίας. Ορίζεται ως:

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{n,k} 2\delta(\epsilon - \epsilon_k^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_k^{(n)}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_k^{(n)}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_k^{(n)}|} dS_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Η εξίσωση (4.21) περιγράφει την πυκνότητα καταστάσεων σε ένα κρύσταλλο όπου το τελευταίο ολοκλήρωμα είναι ένα επιφανειακό ολοκλήρωμα στο χώρο των \mathbf{k} όπου η τιμή $\epsilon_k^{(n)}$ είναι σταθερή και ίση με ϵ . Έχοντας υπολογίσει αρχικά τις σχέσεις διασποράς $\epsilon_{n,k}$ μέσω των εξισώσεων Kohn-Sham, η πυκνότητα των καταστάσεων υπολογίζεται με αριθμητικές μεθόδους. Η μέθοδος των τετραέδρων είναι αυτή που χρησιμοποιούμε εμείς στους υπολογισμούς μας [24].

4.4 Ψευδοδυναμικά

Οι υπολογισμοί ab initio (υπολογισμοί από πρώτες αρχές) επιτυγχάνονται με την επιλογή βάσεων, δηλαδή συναρτήσεων, πάνω στις οποίες αναπτύσσονται άγνωστες συναρτήσεις όπως τα ηλεκτρονιακά τροχιακά. Στα προηγούμενα είδαμε ότι για την προσομοίωση άπειρων συστημάτων μια καλή επιλογή βάσης είναι τα επίπεδα κύματα επειδή έχουν «άπειρη εμβέλεια». Με την χρήση του θεωρήματος Bloch μειώνονται οι κυματοσυναρτήσεις που χρειαζόμαστε αφού με αυτό τον τρόπο θέλουμε μόνο τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην μοναδιαία κυψελίδα. Οι βάσεις των επίπεδων κυμάτων είναι ιδανικές για την περιγραφή απεντοπισμένων, αργά μεταβαλλόμενων ηλεκτρονίων όπως αυτά της ζώνης σθένους των μετάλλων. Πέρα όμως από αυτά υπάρχουν και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια τα οποία είναι ισχυρά εντοπισμένα γύρω από τους πυρήνες. Χρειαζόμαστε λοιπόν συναρτήσεις που ταλαντώνονται ταχύτατα, δηλαδή μια βάση επίπεδων κυμάτων με πολύ μεγάλο κυματάριθμο \mathbf{k}_{max} . Επίσης, το δυναμικό πυρήνα-ηλεκτρονίου είναι σχεδόν αδύνατο να περιγραφεί μέσω της βάσης των επιπέδων κυμάτων και αυτό καθιστά αναγκαία την χρήση των ψευδοδυναμικών τα οποία είναι ενεργά δυναμικά που προσομοιώνουν την επίδραση του πυρήνα και των εσωτερικών ηλεκτρονίων.

Για να λυθούν λοιπόν οι single-particle εξισώσεις θα πρέπει να γνωρίζουμε το ιοντικό δυναμικό. Το ενδιαφέρον μας είναι για τα ηλεκτρόνια σθένους κυρίως γιατί τα

4.4 Ψευδοδυναμικά

εσωτερικά ηλεκτρόνια, που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα, δεν επηρεάζονται σημαντικά όταν βρεθούν με άλλα άτομα κοντά σε έναν κρύσταλλο ή στερεό. Η μέθοδος που θα ακολουθήσουμε για τον προσδιορισμό του ιοντικού δυναμικού μας επιτρέπει να αγνοήσουμε τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα και να κατασκευάσουμε ένα λείο δυναμικό για ηλεκτρόνια σθένους.

Για την κατασκευή του ιοντικού δυναμικού ξεκινάμε από τις ιδιοσυναρτήσεις των μονοσωματιδιακών εξισώσεων Kohn-Sham. Διαχωρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων πυρήνα ως εξής:

$$\mathcal{H}^{sp}|\psi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \quad (4.22)$$

$$\mathcal{H}^{sp}|\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \quad (4.23)$$

Όπου $|\psi^{(v)}\rangle$ είναι οι καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους, $|\psi^{(c)}\rangle$ είναι οι καταστάσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα και \mathcal{H}^{sp} είναι η μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή του ατόμου. Ορίζουμε ένα νέο σύνολο μονοσωματιδιακών καταστάσεων σθένους $|\varphi^{(v)}\rangle$ μέσω της σχέσης:

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\varphi^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\varphi^{(v)}\rangle|\psi^{(c)}\rangle \quad (4.24)$$

Η δράση του τελεστή της Χαμιλτονιανής \mathcal{H}^{sp} θα δώσει:

$$\left[\mathcal{H}^{sp} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \right] |\varphi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\varphi^{(v)}\rangle \quad (4.25)$$

Οι καταστάσεις $|\varphi^{(v)}\rangle$ υπακούουν μια μονοσωματιδιακή εξίσωση με ένα διαμορφωμένο δυναμικό και έχουν τις ίδιες ιδιοτιμές $\epsilon^{(v)}$ με τις καταστάσεις σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$. Άρα το διαμορφωμένο δυναμικό καλείται ψευδοδυναμικό και δίνεται από την σχέση:

$$V^{ps} = V^{sp} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \quad (4.26)$$

4.4 Ψευδοδυναμικά

Η νέα έκφραση για το δυναμικό (4.26) έχει το πλεονέκτημα ότι μέσω του προβολικού τελεστή $|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}|$ αφαιρεί από τις κυματοσυναρτήσεις σθένους οποιαδήποτε αλληλοεπικάλυψη με τα εσωτερικά τροχιακά, χωρίς να αλλάζει τις ιδιοτιμές της ενέργειας των μονοσωματιδιακών εξισώσεων κίνησης. Επίσης, ο όρος:

$$\sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \quad (4.27)$$

έχει απωστικό χαρακτήρα και επομένως το ψευδοδυναμικό περιγράφει το ενεργό δυναμικό που νιώθουν τα ηλεκτρόνια αν η μόνη συνεισφορά των ηλεκτρονίων του πυρήνα είναι να απωθούν τα ηλεκτρόνια σθένους από την περιοχή του πυρήνα. Άρα, το ψευδοδυναμικό είναι ένα δυναμικό Coulomb το οποίο στην περιοχή του πυρήνα παρουσιάζει ομαλή συμπεριφορά ενώ σε μεγάλες αποστάσεις παρουσιάζει ασυμπτωτική συμπεριφορά. Τελικά, κατασκευάσαμε ένα νέο σύνολο από κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων σθένους οι οποίες αισθάνονται ένα ασθενέστερο και πιο ομαλό δυναμικό κοντά στον πυρήνα του ατόμου, αλλά το σωστό ιοντικό δυναμικό σε μεγαλύτερες αποστάσεις.

4.5 Εύρεση των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα

Για να προσδιοριστούν οι θέσεις ισορροπίας των ιόντων μέσα στο σύστημα που μελετάμε εκτελούνται κάποιες επαναλήψεις οι οποίες αποτελούν ξεχωριστό κύκλο αυτοσυνεπούς επίλυσης των εξισώσεων κίνησης των ιόντων. Μελετάμε τις δυνάμεις που δέχονται τα ιόντα ως κλασσικά σωματίδια αφού έχουν μεγάλη μάζα. Οι δυνάμεις προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των ηλεκτρονίων. Για τον πρώτο όρο θεωρούμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης $U^{ion-ion}$ η οποία θα ισούται με:

$$U^{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (4.28)$$

Άρα προκύπτει η δύναμη που ασκείται στο ιόν που βρίσκεται στην θέση \mathbf{R}_I ως εξής:

$$\mathbf{F}_I^{ion-ion} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} U^{ion-ion} = \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \quad (4.29)$$

4.5 Εύρεση των θέσεων ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα

Όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων με τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούμε το θεώρημα Hellman-Feynman βάση του οποίου η δύναμη που ασκείται στο Ι-άτομο με διάνυσμα θέσης \mathbf{R}_I θα δίνεται από την σχέση:

$$\mathbf{F}_I^{ion-el} = - \left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi_0 \right\rangle \quad (4.30)$$

Όπου \mathcal{H} είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος η οποία δεν περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και $|\psi_0\rangle$ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την βασική κατάσταση. Ο όρος της Χαμιλτονιανής που εξαρτάται άμεσα από τις ατομικές θέσεις \mathbf{R} είναι ο όρος που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τα ιόντα, δηλαδή:

$$U^{ion-el} = \sum_k \langle \psi_k | V^{ps}(\mathbf{r}) | \psi_k \rangle \quad (4.31)$$

Όπου οι ψ_k έχουν προκύψει από τον αυτοσυνεπή υπολογισμό και V^{ps} είναι τα ψευδοδυναμικά που «αισθάνονται» τα ηλεκτρόνια σθένους. Άρα, η δύναμη μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων θα είναι:

$$\mathbf{F}_I^{ion-el} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{k,l} \langle \psi_k | V_l^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \psi_k \rangle \quad (4.32)$$

Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε τις θέσεις ισορροπίας των ιόντων στο πλέγμα στα πλαίσια της θεωρίας DFT. Ο τρόπος με τον οποίον το κάνουμε αυτό είναι να δώσουμε μέσω του κώδικα μια αρχική εκτίμηση για τις θέσεις των ατόμων στην θεμελιώδη κυψελίδα μέσω των οποίων υπολογίζονται οι ιδιοκαταστάσεις Kohn-Sham και έπειτα υπολογίζονται οι δυνάμεις που δέχονται τα ιόντα. Στην περίπτωση που οι δυνάμεις είναι μηδενικές τότε θεωρούμε πως βρήκαμε την θέση ισορροπίας. Στην αντίθετη περίπτωση όμως η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται «κουνώντας» τα άτομα μέχρι να οδηγηθούμε στις θέσεις ισορροπίας. [25-28]

4.6 Κώδικας VASP – Υπολογισμοί

Γενικότερα υπάρχουν αρκετά προγράμματα με τα οποία μπορούμε να εκτελέσουμε υπολογισμούς DFT. Στην εργασία μας χρησιμοποιούμε το λογισμικό VASP (Vienna Ab initio Simulation). Το VASP είναι ένα πακέτο που χρησιμοποιείται για μοντελοποίηση υλικών σε ατομικής κλίμακας όπως π.χ. οι υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής και μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές. Το VASP υπολογίζει μια κατά

προσέγγιση λύση της εξίσωσης Schrödinger στο πρόβλημα πολλών σωμάτων, είτε μέσω της θεωρίας συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT), επιλύοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham ή μέσω της προσέγγισης Hartree-Fock (HF), επιλύοντας τις εξισώσεις Roothaan. Υβριδικά συναρτησιοειδή που συνδυάζουν την προσέγγιση Hartree-Fock με τη θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT) εφαρμόζονται επίσης. Επιπλέον, οι μέθοδοι συναρτήσεων Green (GW quasiparticles, και ACFDT-RPA) και η θεωρία διαταραχών (Møller-Plesset) είναι διαθέσιμες στο VASP.

Στο VASP, οι κεντρικές ποσότητες, όπως τα τροχιακά ενός ηλεκτρονίου, η ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου και το τοπικό δυναμικό εκφράζονται στην βάση των επίπεδων κυμάτων. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ιόντων περιγράφονται χρησιμοποιώντας ψευδοδυναμικά.

Για τον προσδιορισμό της βασικής ενεργειακής κατάστασης το VASP χρησιμοποιεί αποτελεσματικές τεχνικές επαναλαμβανόμενης διαγωνοποίησης πινάκων (RMM-DIIS) ή αλγορίθμων Davidson.

Το VASP προσφέρει πολλές δυνατότητες, όπως για παράδειγμα τον υπολογισμό συναρτησιακών (LDA, GGA, metaGGA, Hartree-Fock κλπ.), θέματα μαγνητισμού (spin-orbit coupling, colinear and non-colinear κλπ.), οπτικές ιδιότητες (Frequency dependent dielectric tensors in the independent particle approximation, Cassida's equation for TD-DFT and TD-Hartree-Fock κλπ.), γραμμική απόκριση σε ιοντική μεταβολή (Phonons, internal strain tensors κλπ.), θεωρία διαταραχών πολλών σωμάτων (2nd order Møller-Plesset perturbation theory). Εναλλακτικά προγράμματα όπως το VASP μπορούν να βρεθούν στην αναφορά [29].

Στην επόμενη παράγραφο θα συζητηθούν έννοιες οι οποίες είναι βασικές της φυσικής στερεάς κατάστασης και της κβαντομηχανικής και αναλύονται για πληρότητα εκτενώς στο [Παράρτημα](#) της παρούσας εργασίας.

4.6.1 Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS₂)

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDCs) έχουν χημικό τύπο MX₂ όπου M είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (συνήθως Mo, W) και X είναι κάποιο χαλκογενίδιο (όπως για παράδειγμα S, Se). Γενικότερα το πάχος τους δεν είναι της τάξης του ενός ατόμου (όπως στο γραφένιο). Ένα στρώμα αποτελείται από τρεις στρώσεις ατόμων με το φύλλο του μετάλλου να βρίσκεται στην μέση και τα δύο φύλλα χαλκογενιδίου είναι στα άκρα. Οι δεσμοί μεταξύ μετάλλου και χαλκογενιδίου είναι ομοιοπολικοί ενώ κάθε φύλλο συνδέεται με το επόμενο μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Αυτή η ασθενής δύναμη κάνει τον διαχωρισμό των φύλλων μια εύκολη διαδικασία.

Το MoS₂ ανήκει στην οικογένεια των TMDCs. Σε αυτό το υλικό έχουμε σε κάθε στρώση ένα φύλλο ατόμων μολυβδαίνιου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δυο φύλλων ατόμων θείου. Αυτά τα τρία φύλλα αποτελούν μια μονοστοιβάδα του MoS₂. Άρα, το bulk MoS₂ αποτελείται από μονοστιβάδες οι οποίες μεταξύ τους συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals.

4.6 Κώδικας VASP - Υπολογισμοί

Το κρυσταλλικό MoS_2 απαντάται στη φύση σε δύο σταθερές φάσεις, την $2\text{H} - \text{MoS}_2$ και την $3\text{R} - \text{MoS}_2$, όπου τα γράμματα H και R δηλώνουν την εξαγωνική (hexagonal) και ρομβοεδρική (rhombohedral) συμμετρία του κρυστάλλου αντίστοιχα. Οι δύο φάσεις αυτές είναι ημιαγωγοί με έμμεσο ενεργειακό χάσμα 1.2 eV. Τέλος, υπάρχει μια ακόμα μετασταθής φάση που είναι γνωστή ως $1\text{T} - \text{MoS}_2$ η οποία προκύπτει από την ανάμιξη του $2\text{H} - \text{MoS}_2$ με αλκαλικά μέταλλα και μία ακόμα φάση $1\text{T}' - \text{MoS}_2$. Η πρώτη φάση έχει τετραγωνική συμμετρία και είναι μεταλλική και η δεύτερη είναι μία παραμορφωμένη φάση και είναι και αυτή μεταλλική. [30]

Υπολογισμοί για το $2\text{H} - \text{MoS}_2$

Αρχεία Εισόδου

```
System = MoS2
ISTART = 0; ICHARG=2
IBRION=2
POTIM=0.05
ENCUT = 500
ISMEAR = 0; SIGMA = 0.015;
NSW = 100;
ISIF = 3
EDIFF = 5.0e-6
EDIFFG = 2.0e-5
IVDW=12
NCORE=4
```

INCAR

```
Gamma
0
Gamma
16 16 10
0 0 0
```

KPOINTS

```
2H-MoS2
1.0000000000000000
3.1479183311002465 0.0000000000000015 0.0000000000000000
-1.5739591655501712 2.7261766295909586 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 12.0691527637139675
Mo S
2 4
Direct
0.33333300000000032 0.66666699999999968 0.25000000000000000
0.66666699999999968 0.33333300000000032 0.75000000000000000
0.33333300000000032 0.66666699999999968 0.8798484166573388
0.66666699999999968 0.33333300000000032 0.1201515833426399
0.66666699999999968 0.33333300000000032 0.3798484166573459
0.33333300000000032 0.66666699999999968 0.6201515833426612

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
```

POSCAR

```

#!/bin/bash

#SBATCH --job-name=mos2 # Job name
#SBATCH --ntasks=40 # Number of processor cores (i.e. tasks)
#SBATCH --nodes=2 # Number of nodes requested
#SBATCH --ntasks-per-node=20 # Tasks per node
#SBATCH --cpus-per-task=1 # Threads per task
#SBATCH --time=02:00:00 # walltime
#SBATCH --mem=56G # Memory per node
#SBATCH --account=pr009016_thin # Accounting project

module purge

module load gnu
module load intel
module load intelmpi

export I_MPI_FABRICS=shm:dapl

if [ x == x ]; then
  export OMP_NUM_THREADS=1
else
  export OMP_NUM_THREADS=
fi

srun /users/pr009/cdelal/vasp/vasp_std

```

SLURM_V

Για να εκτελέσουμε έναν υπολογισμό DFT χρειαζόμαστε τα αρχεία INCAR, KPOINTS, POSCAR, POTCAR και το εκτελέσιμο αρχείο SLURM_V όπως φαίνονται και παραπάνω στα αρχεία εισόδου.

Το αρχείο INCAR είναι το κεντρικό αρχείο εισόδου του VASP. Καθορίζει "τι να κάνει και πώς να το κάνει". Υπάρχει ένας σχετικά μεγάλος αριθμός παραμέτρων που μπορούν να καθοριστούν στο αρχείο INCAR. Για παράδειγμα στο αρχείο INCAR υπάρχει η παράμετρος ENCUT η οποία είναι η ενέργεια αποκοπής για τα επίπεδα κύματα βάσης. Το αρχείο KPOINTS χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των διανυσμάτων Bloch (k-points) που θα χρησιμοποιηθούν για τη δειγματοληψία της ζώνης Brillouin στον υπολογισμό που εκτελούμε. Το αρχείο POSCAR περιέχει τις αρχικές θέσεις των ατόμων στο πλέγμα που δίνουμε ως εκτίμηση-πρόβλεψη. Η πρώτη γραμμή αντιμετωπίζεται ως γραμμή σχολίων (συνήθως γράφουμε το όνομα του συστήματος). Η δεύτερη γραμμή παρέχει έναν γενικό συντελεστή κλίμακας (σταθερά πλέγματος), ο οποίος χρησιμοποιείται για την κλιμάκωση όλων των διανυσμάτων πλέγματος και όλων των ατομικών συντεταγμένων. Στις ακόλουθες τρεις γραμμές δίδονται τα διανύσματα του πλέγματος που ορίζουν την μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος (η πρώτη γραμμή αντιστοιχεί στο πρώτο διάνυσμα πλέγματος κοκ). Η έκτη γραμμή καθορίζει τα στοιχεία που απαρτίζουν το σύστημα (με τη σειρά που

εμφανίζονται στο αρχείο POTCAR). Η έβδομη γραμμή παρέχει τον αριθμό ατόμων ανά ατομικό είδος (ένας αριθμός για κάθε ατομικό είδος). Η όγδοη γραμμή καθορίζει εάν οι ατομικές θέσεις παρέχονται σε καρτεσιανές συντεταγμένες ή σε direct συντεταγμένες (κλασματικές συντεταγμένες). Οι επόμενες γραμμές δίνουν τις τρεις συντεταγμένες για κάθε άτομο. Στην περίπτωση direct οι θέσεις υπολογίζονται από τον τύπο:

$$R = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \quad (4.30)$$

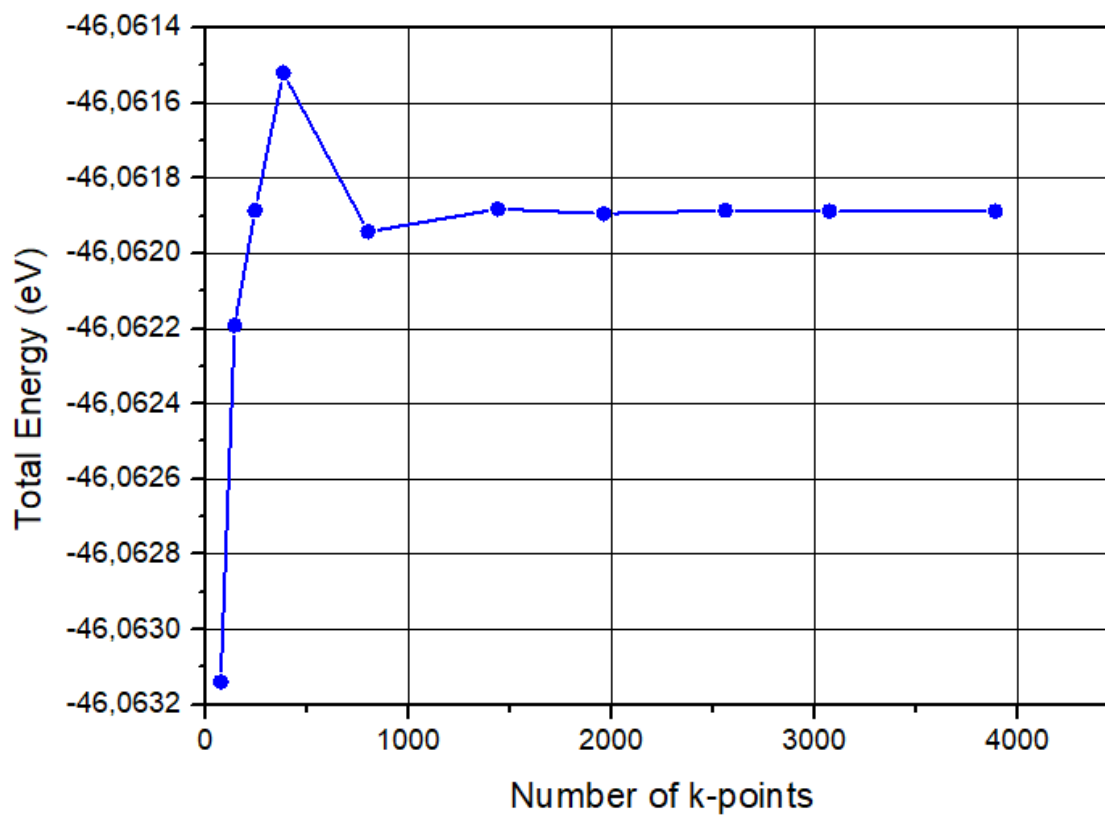
Όπου $\vec{a}_{1..3}$ είναι τα τρία διανύσματα βάσης και $x_{1..3}$ οι τιμές που δίνουμε. Εν συνεχεία το αρχείο POTCAR περιέχει τις πληροφορίες για τα ψευδοδυναμικά που έχουμε ορίσει στο σύστημα. Τέλος, το εκτελέσιμο αρχείο SLURM_V περιέχει τεχνικές πληροφορίες όπως για παράδειγμα χρόνος εκτέλεσης του υπολογισμού, αριθμό επεξεργαστών που χρειάζονται και γενικότερα των πόρων που απαιτεί ο εκάστοτε υπολογισμός. [31]

Έλεγχος σύγκλισης των υπολογισμών

Γενικότερα για τους υπολογισμούς που εκτελούμε είναι επιθυμητό να έχουμε όσο το δυνατόν μικρότερη βάση ιδιοσυναρτήσεων καθώς και μικρό αριθμό σημείων στον αντίστροφο χώρο που ικανοποιούν τα κριτήρια σύγκλισης της ολικής ενέργειας του συστήματος.

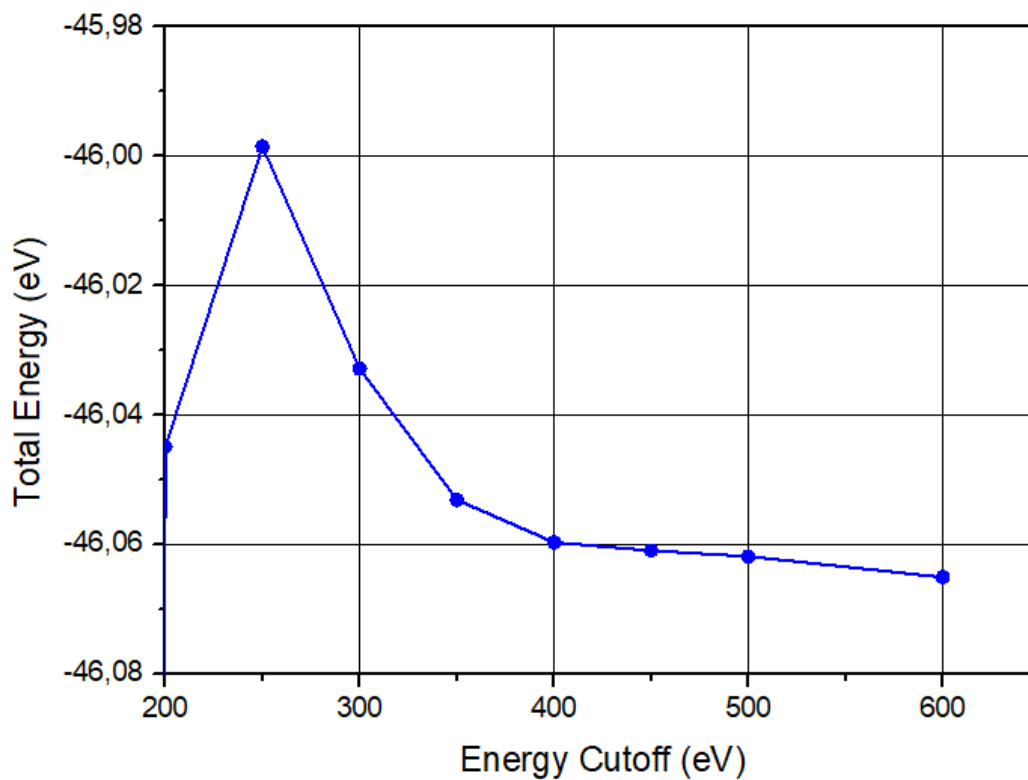
Είναι πολύ σημαντικό να δώσουμε σωστές τιμές στις παραμέτρους του αρχείου INCAR και KPOINTS. Στο πρώτο αρχείο υπάρχει η παράμετρος *ENCUT* η οποία είναι η ενέργεια αποκοπής και θέτει ένα όριο στον αριθμό των επίπεδων κυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση για το σύστημα. Απαιτείται να κάνουμε έναν υπολογισμό σύγκλισης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, της ολικής ενέργειας μεταβάλλοντας τις τιμές της ενέργειας αποκοπής. Εκτελούμε με την ίδια λογική υπολογισμούς σύγκλισης για τα σημεία διακριτού πλέγματος k του αρχείου KPOINTS για την δειγματοληψία της πρώτης ζώνης Brillouin. Άρα, για διαφορετικές τιμές του k εξετάζουμε την σύγκλιση της ολικής ενέργειας. Τα αποτελέσματα σύγκλισης βρίσκονται αντίστοιχα στην [Εικόνα 14](#) και στην [Εικόνα 15](#). Οι υπολογισμοί σύγκλισης εκτελούνται για κάθε υλικό που μελετάμε.

4.6 Κώδικας VASP - Υπολογισμοί



Εικόνα 14: Γραφική παράσταση της ολικής ενέργειας της θεμελιώδους κυψελίδας συναρτήσει της του αριθμού των σημείων k . Η ενέργεια αποκοπής έχει οριστεί σε μια σταθερή τιμή και είναι ίση με $E_{cut} = 500 \text{ eV}$. Η ενέργεια φαίνεται να συγκλίνει μετά από την τιμή 2000.

4.6 Κώδικας VASP - Υπολογισμοί

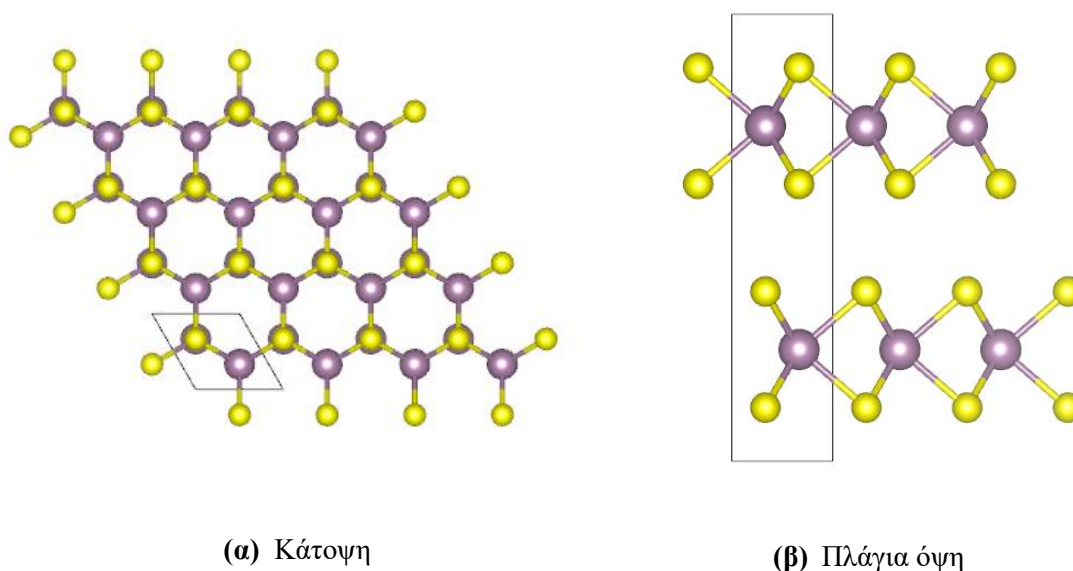


Εικόνα 15: Γραφική παράσταση της ολικής ενέργειας της θεμελιώδους κυψελίδας συναρτήσει της ενέργεια αποκοπής. Ο αριθμός των k-points ήταν σταθερός και ίσος με $N = 16 \times 16 \times 10 = 2560$. Παρατηρούμε ότι μετά την τιμή 500 eV έχουμε πετύχει πολύ σημαντική σύγκλιση της ολικής ενέργειας.

Εύρεση της δομής της θεμελιώδους κυψελίδας

Η πρώτη ενέργεια που καλούμαστε να κάνουμε είναι να βρούμε τις θέσεις ισορροπίας των ιόντων στην θεμελιώδη κυψελίδα. Το αρχείο POSCAR που δίνουμε ως είσοδο περιέχει τις θέσεις των ατόμων που προβλέπουμε από πριν (συνήθως από κάποια άλλη επιστημονική αναφορά). Έπειτα υπολογίζονται οι δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα μέσα στο σύστημα που μας ενδιαφέρει όπως περιγράψαμε στην ενότητα 4.5 έτσι ώστε να βρεθούν οι θέσεις ισορροπίας των ιόντων. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται relaxation και είναι ο πρώτος υπολογισμός που κάνουμε για οποιοδήποτε σύστημα έτσι ώστε να βρούμε την δομή της κυψελίδας και την σωστή θέση των ατόμων.

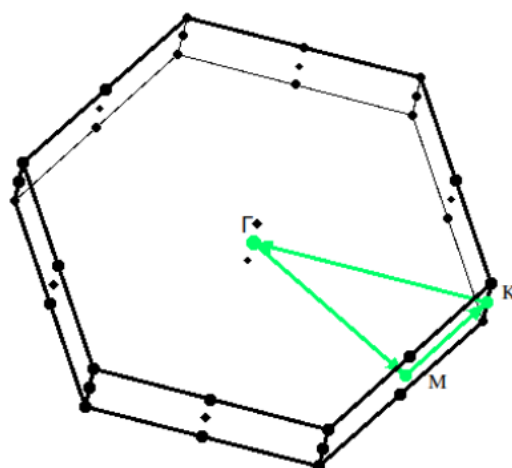
Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η δομή του bulk $2H - MoS_2$ από γωνία κάτοψης και πλάγιας όψης.



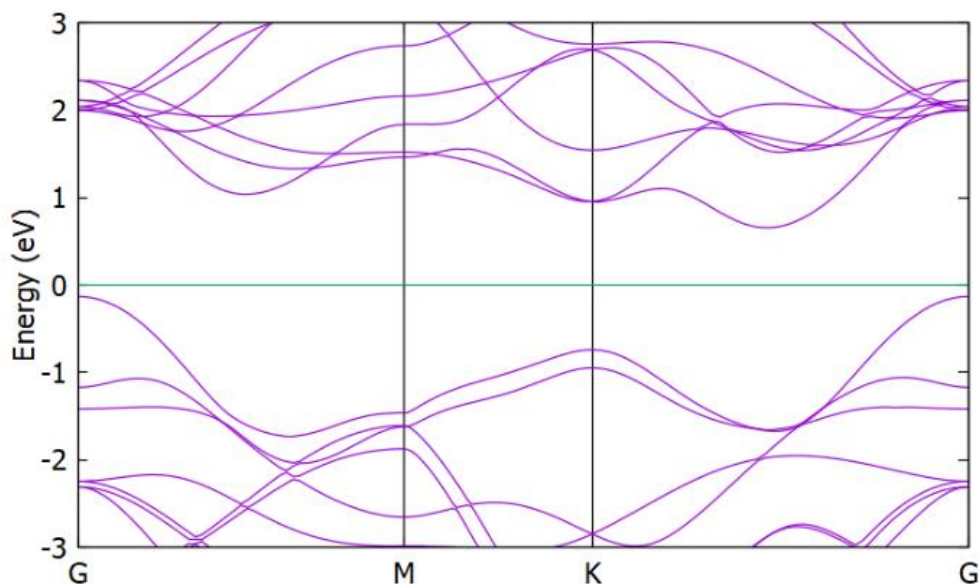
Εικόνα 16: Κάτοψη και πλάγια όψη του bulk $2H - MoS_2$. Στην εικόνα αυτή τα χρώματα αντιστοιχούν στα άτομα ως εξής: Mo: Μωβ (Μολυβδαίνιο) και S: Κίτρινο (Θείο). Και στις δύο εικόνες φαίνεται η θεμελιώδης κυψελίδα. Στην εικόνα **(α)** φαίνεται η εξαγωνική συμμετρία του υλικού ενώ στην εικόνα **(β)** παρατηρούμε τις μονοστιβάδες μεταξύ των φύλλων ατόμων μολυβδαινίου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο φύλλων ατόμων θείου.

Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών

Στην [Εικόνα 18](#) απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του bulk 2H – MoS₂ κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται στην [Εικόνα 17](#).



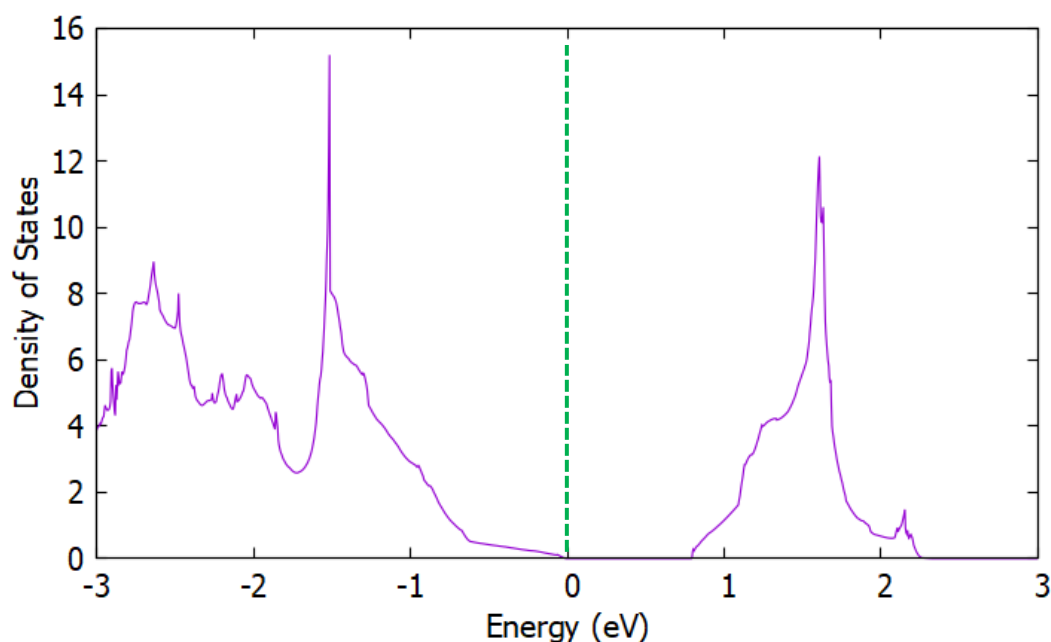
Εικόνα 17: Πρώτη ζώνη Brillouin του bulk MoS₂ – 2H και η διαδρομή των σημείων υψηλής συμμετρίας ΓΜΚΓ που διαλέξαμε για την κατασκευή των ενεργειακών ζωνών.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk MoS₂ – 2H όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Είναι ξεκάθαρο πως πρόκειται για ημιαγωγό έμμεσου χάσματος. Από τους υπολογισμούς προέκυψε πως το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού είναι ίσο με $E_g = 0.784 \text{ eV}$.

Διάγραμμα Πυκνότητας Καταστάσεων

Μέσω του διαγράμματος της πυκνότητας καταστάσεων μπορούμε να επιβεβαιώσουμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό αφού παρουσιάζεται μηδενική πυκνότητα στην ενέργεια Fermi.

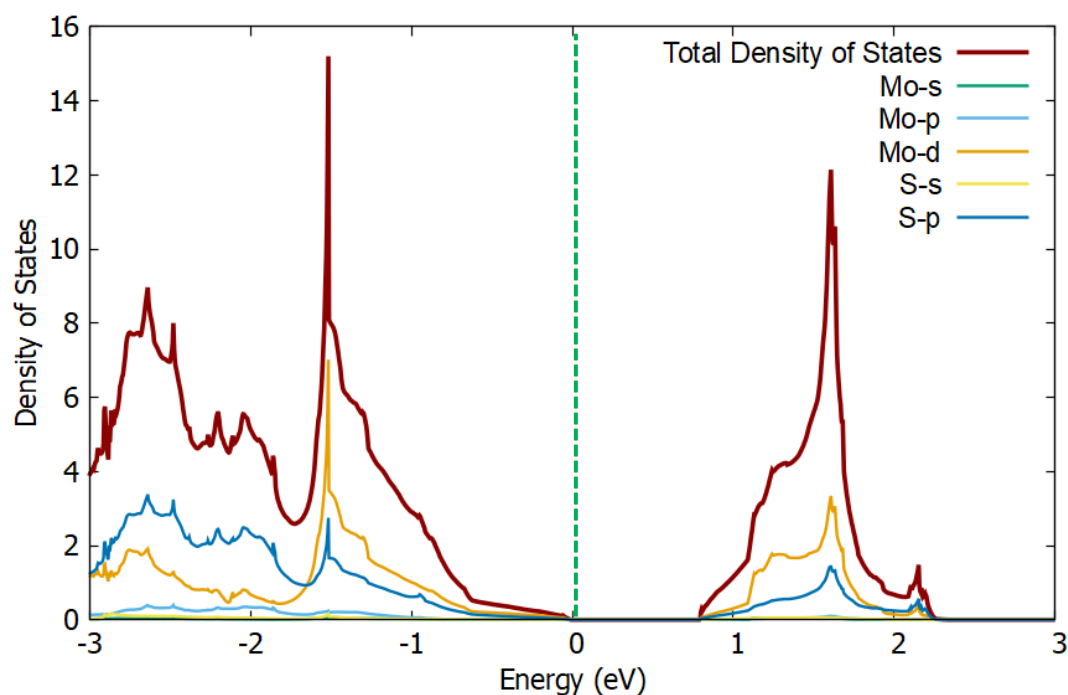


Εικόνα 19: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το bulk 2H – MoS₂ όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Προβολή Πυκνότητας Καταστάσεων (Projected Density of States)

Στην συνέχεια παρουσιάζουμε ένα διάγραμμα το οποίο απεικονίζει την προβολή της πυκνότητας καταστάσεων στα επιμέρους άτομα που απαρτίζουν το σύστημα που μελετάμε και κατ' επέκταση την προβολή στα ατομικά τροχιακά κάθε ατόμου. Ειδικότερα, στην περίπτωση του bulk 2H – MoS₂ έχουμε ένα υλικό που αποτελείται από άτομα μολυβδαινίου (Mo) και άτομα θείου (S). Το μολυβδαίνιο, σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή δομή του έχει τα ατομικά τροχιακά s,p,d που συνεισφέρουν στην τελική πυκνότητα καταστάσεων και το θείο έχει τα τροχιακά s,p.

Στο επόμενο διάγραμμα απεικονίζεται η προβολή της πυκνότητας καταστάσεων του bulk 2H – MoS₂ στα άτομα Mo, S και στα ατομικά τροχιακά τους έτσι ώστε να αποφανθούμε για την συνεισφορά του κάθε ατόμου-τροχιακού στην συνολική πυκνότητα καταστάσεων.



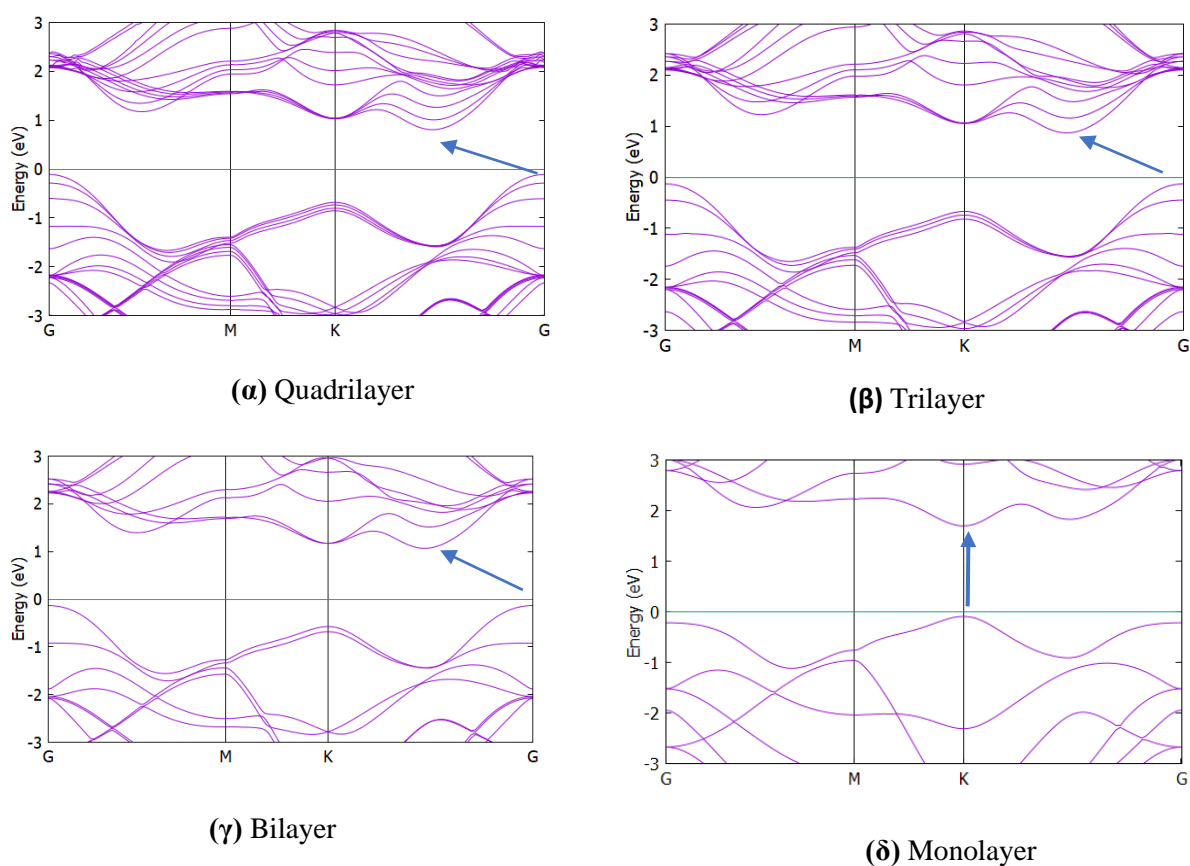
Εικόνα 20: Διάγραμμα ολικής πυκνότητας και προβεβλημένης πυκνότητας καταστάσεων του bulk 2H – MoS₂ στα άτομα Mo και S και στα ατομικά τροχιακά s,p,d όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Πάνω δεξιά αναγράφονται οι ετικέτες που δείχνουν ποιο χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε άτομο-τροχιακό αλλά και το χρώμα της ολικής πυκνότητας καταστάσεων. Η σύμβαση γραφής (π.χ. Mo-s) σημαίνει άτομο-τροχιακό σε κάθε περίπτωση.

Όπως φαίνεται στην [Εικόνα 20](#) την μεγαλύτερη συνεισφορά στην συνολική πυκνότητα καταστάσεων την έχουν τα άτομα μολυβδαινίου και ειδικότερα τα d τροχιακά του ατόμου. Την αμέσως μεγαλύτερη συνεισφορά την δημιουργούν τα p τροχιακά των ατόμων θείου και μετά τα p τροχιακά των ατόμων μολυβδαινίου. Οι υπόλοιπες συνεισφορές (Mo-s, S-s) είναι τόσο μικρές σε σχέση με το συνολικό γράφημα που δεν φαίνονται να συμμετέχουν στην διαμόρφωση της τελικής πυκνότητας καταστάσεων.

Σε παρόμοια δουλειά που έχει δημοσιευθεί [\[32\]](#) επιβεβαιώνεται πως στην ζώνη αγωγιμότητας την μεγαλύτερη συνεισφορά την έχουν τα d τροχιακά των ατόμων μολυβδαινίου.

Διαγράμματα Ενεργειακών Ζωνών σε συνάρτηση με τον πλήθος των στιβάδων

Στην συνέχεια εκτελέστηκαν υπολογισμοί για την ανάδειξη της σχέσης τους αριθμού των στιβάδων (layers) του $2H - MoS_2$ με τις ενεργειακές ζώνες και το χάσμα. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν οι περιπτώσεις μονοστιβάδας (monolayer), δύο στρωμάτων (bilayer), τριών στρωμάτων (trilayer) και τεσσάρων στρωμάτων (quadrilayer). Παρατηρήθηκε πως υπάρχει εξάρτηση των ενεργειακών ζωνών από τον αριθμό στρωμάτων καθώς και της τιμής του ενεργειακού χάσματος η οποία φαίνεται να αυξάνεται όσο μειώνονται τα στρώματα υλικού.



Εικόνα 21: Εξάρτηση των ενεργειακών ζωνών από το πλήθος των στρωμάτων για το $2H - MoS_2$. Το ενεργειακό χάσμα σε κάθε περίπτωση είναι **α):** έμμεσο $E_g = 0.91 eV$, **β):** έμμεσο $E_g = 0.99 eV$, **γ):** έμμεσο $E_g = 1.20 eV$ και **δ):** άμεσο $E_g = 1.78 eV$.

Είναι ξεκάθαρο από την [Εικόνα 21](#) πως όσο μειώνονται τα στρώματα υλικού το ενεργειακό χάσμα από έμμεσο γίνεται άμεσο και η τιμή του αυξάνεται. Αξίζει να θυμηθούμε σε αυτή την φάση το ενεργειακό χάσμα του bulk $MoS_2 - 2H$ το οποίο έχει την τιμή $E_g = 0.784 eV$ και τελικά στην περίπτωση της μονοστιβάδας έχει την τιμή $E_g = 1.78 eV$. Τα αποτελέσματα που βρήκαμε συμφωνούν με αντίστοιχη δουλειά που έχει γίνει στην σχέση μεταξύ των ζωνών και των στιβάδων, όπως φαίνεται και στην

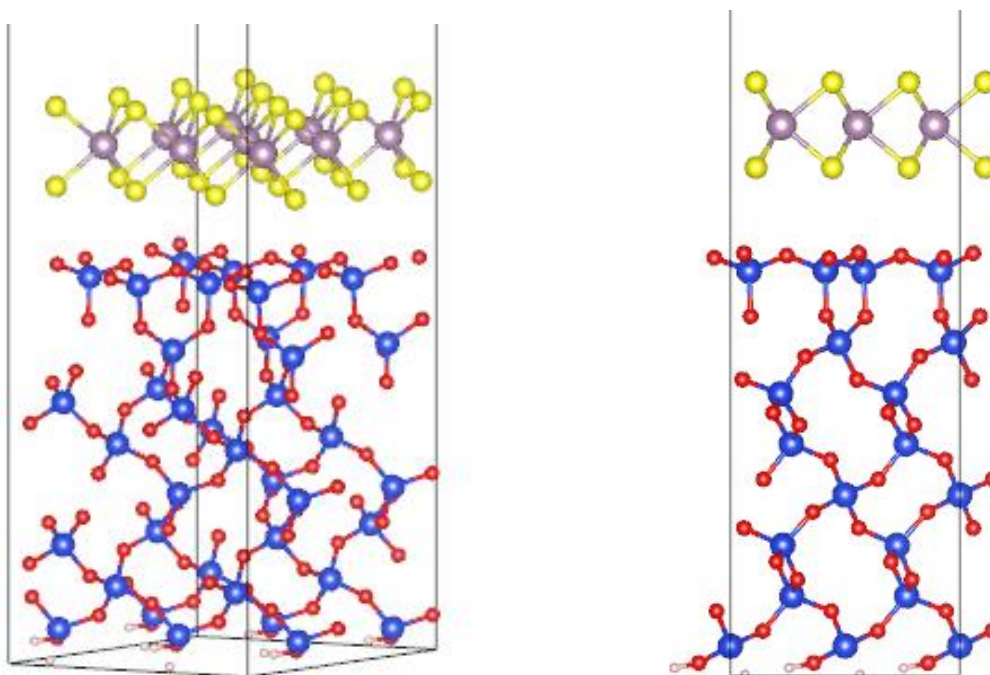
αναφορά [33]. Αυτή η ιδιότητα που εμφανίζει το $2H - MoS_2$ το καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον για εφαρμογές στον κλάδο της ενέργειας. [34].

Υπολογισμός για Monolayer $2H - MoS_2$ πάνω σε υπόστρωμα SiO_2

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε τους υπολογισμούς που εκτελέσαμε για το σύστημα Monolayer $2H-MoS_2$ το οποίο βρίσκεται πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 . Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι α -quartz επιφάνεια (0001) και περιγράφουμε την πιο σταθερή δομή όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [73].

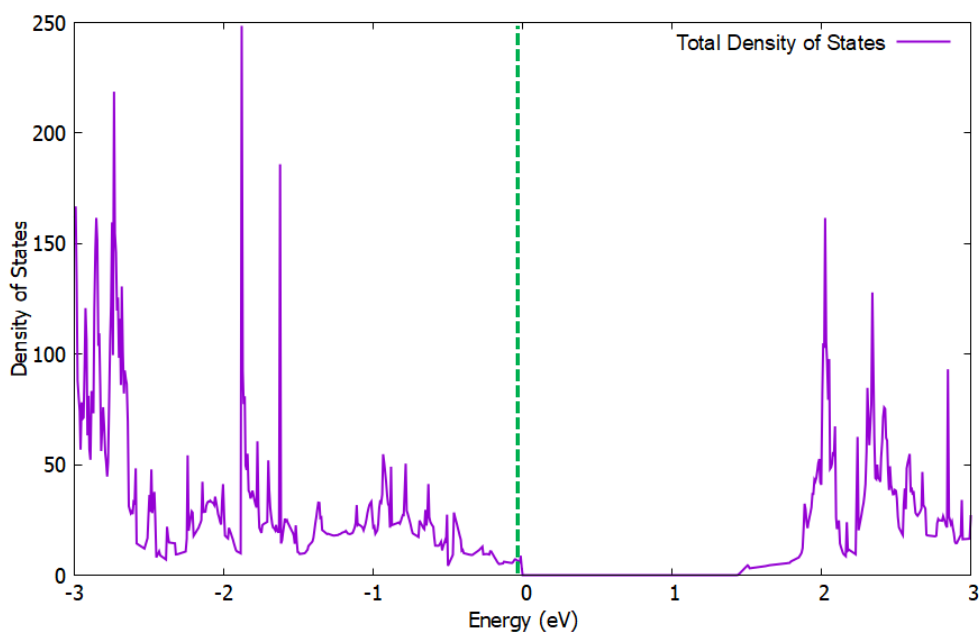
Ο λόγος που κάνουμε αυτή την μοντελοποίηση είναι γιατί στο πειραματικό μέρος της εργασίας εξετάζουμε την εκτύπωση δομών MoS_2 πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 .

Δομή του συστήματος



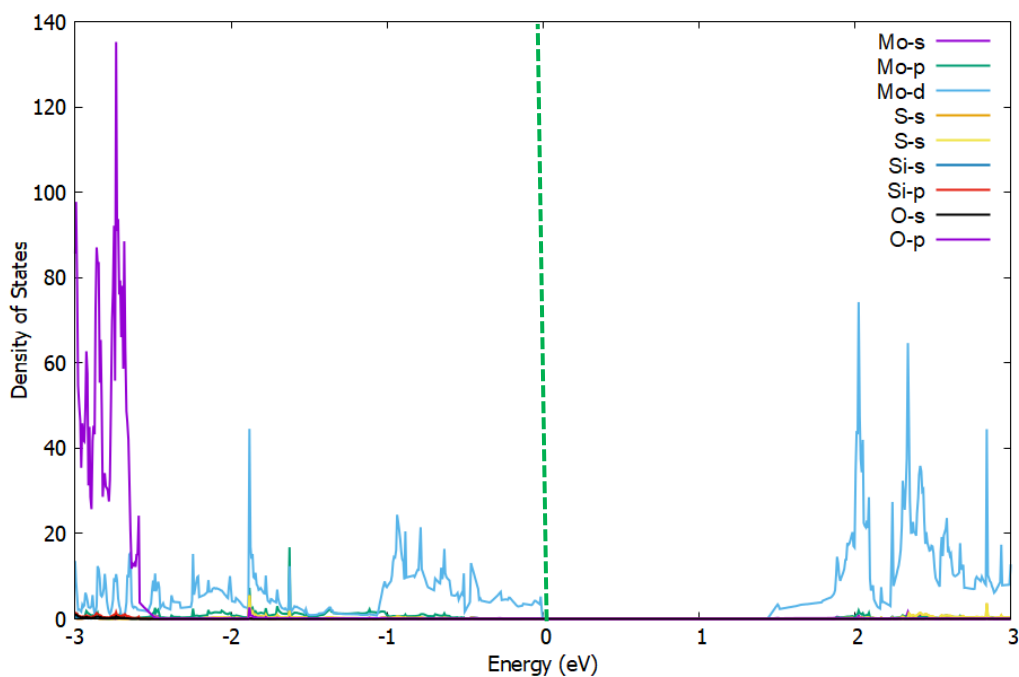
Εικόνα 22: Δομή του συστήματος Monolayer $2H-MoS_2$ πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 . Στην εικόνα αυτή τα χρώματα αντιστοιχούν στα άτομα ως εξής: Mo (μωβ), S (κίτρινο), Si (μπλε), O (κόκκινο) και H (λευκό). Η απόσταση του Monolayer $2H - MoS_2$ από το α -quartz (0001) SiO_2 είναι περίπου 3.16 \AA .

Διάγραμμα Πυκνότητας Καταστάσεων



Εικόνα 23: Διάγραμμα ολικής πυκνότητας καταστάσεων του συστήματος monolayer 2H – MoS₂ πάνω σε υπόστρωμα SiO₂.

Προβολή Πυκνότητας Καταστάσεων (Projected Density of States)

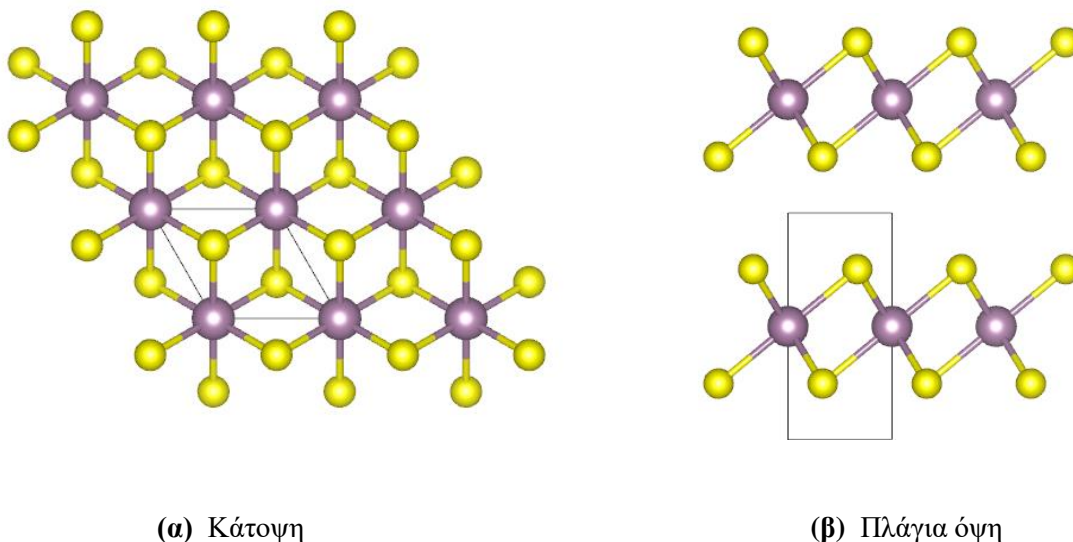


Εικόνα 24: Διάγραμμα προβολής της πυκνότητας καταστάσεων του συστήματος monolayer 2H – MoS₂ πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ πάνω στα άτομα και τα τροχιακά. Είναι εμφανές πως την μεγαλύτερη συμμετοχή στην πυκνότητα καταστάσεων την έχουν τα p τροχιακά των ατόμων οξυγόνου και έπειτα τα d τροχιακά των ατόμων μολυβδαινίου.

Υπολογισμοί για το bulk 1T – MoS₂

Εύρεση της δομής της θεμελιώδους κυψελίδας

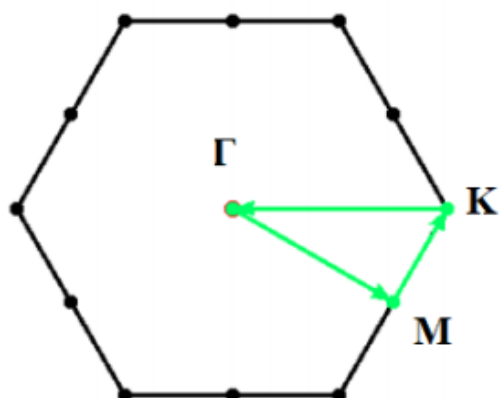
Παρακάτω φαίνονται η κάτοψη και η πλάγια όψη του bulk 1T – MoS₂.



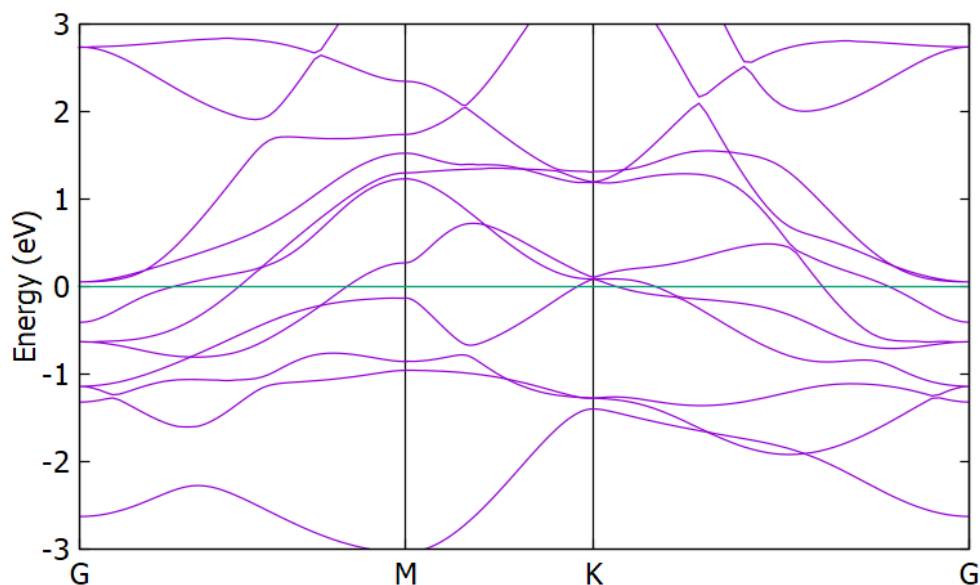
Εικόνα 25: Κάτοψη και πλάγια όψη του bulk 2H – MoS₂. Στην εικόνα αυτή τα χρώματα αντιστοιχούν στα άτομα ως εξής: Mo: Μωβ (Μολυβδαίνιο) και S: Κίτρινο (Θείο). Και στις δύο εικόνες φαίνεται η θεμελιώδης κυψελίδα. Στην εικόνα (α) φαίνεται η οκταεδρική συμμετρία του υλικού ενώ στην εικόνα (β) παρατηρούμε τις μονοστιβάδες μεταξύ των φύλλων ατόμων μολυβδαινίου το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο φύλλων ατόμων θείου.

Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών

Στο παρακάτω διάγραμμα της [Εικόνας 27](#) απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες του bulk 1T – MoS₂ κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας (ΓMKΓ) της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνεται και στην [Εικόνα 26](#).

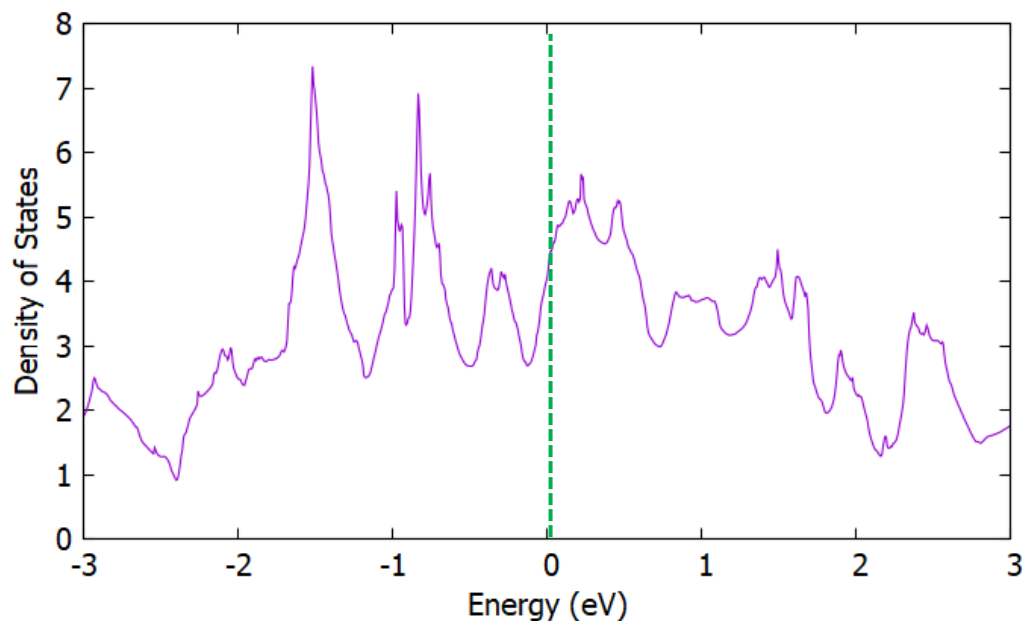


Εικόνα 26: Πρώτη ζώνη Brillouin του bulk 1T – MoS₂ και τα σημεία υψηλής συμμετρίας (ΓMKΓ)



Εικόνα 27: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του bulk MoS₂ – 1T όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Διάγραμμα Πυκνότητας Καταστάσεων



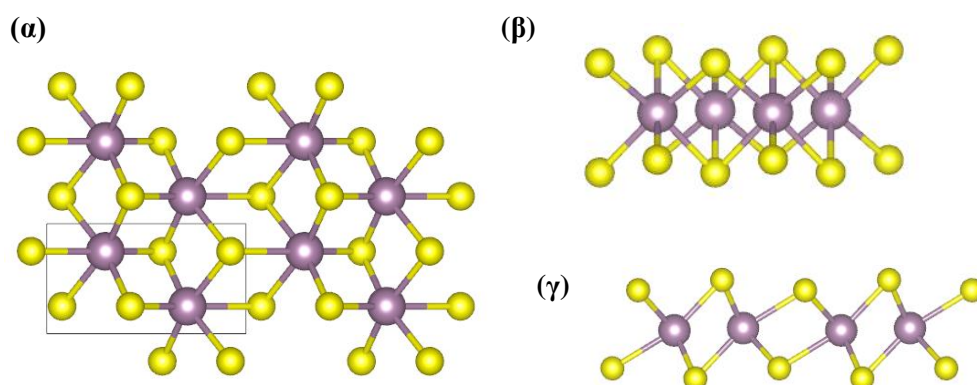
Εικόνα 28: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το bulk 1T – MoS₂ όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Από την [Εικόνα 27](#) φαίνεται πως δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δηλαδή υπάρχει επικάλυψη. Επίσης, από την [Εικόνα 28](#) επιβεβαιώνεται πως στην ενέργεια Fermi υπάρχει μη μηδενική πυκνότητα καταστάσεων. Αυτό σημαίνει πως το 1T – MoS₂ είναι σε μεταλλική φάση.

Υπολογισμοί για την μονοστιβάδα $1T' - MoS_2$

Εύρεση της δομής της θεμελιώδους κυψελίδας

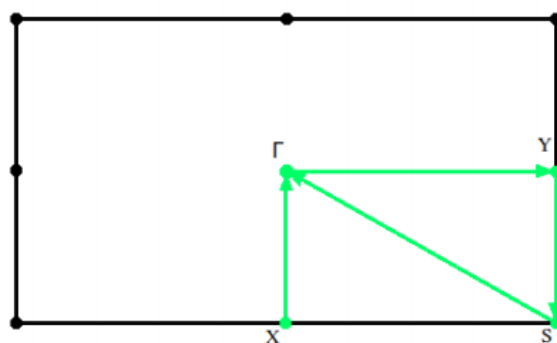
Παρακάτω παρουσιάζονται τρεις διαφορετικές όψεις για την μονοστρωματική φάση $1T' - MoS_2$.



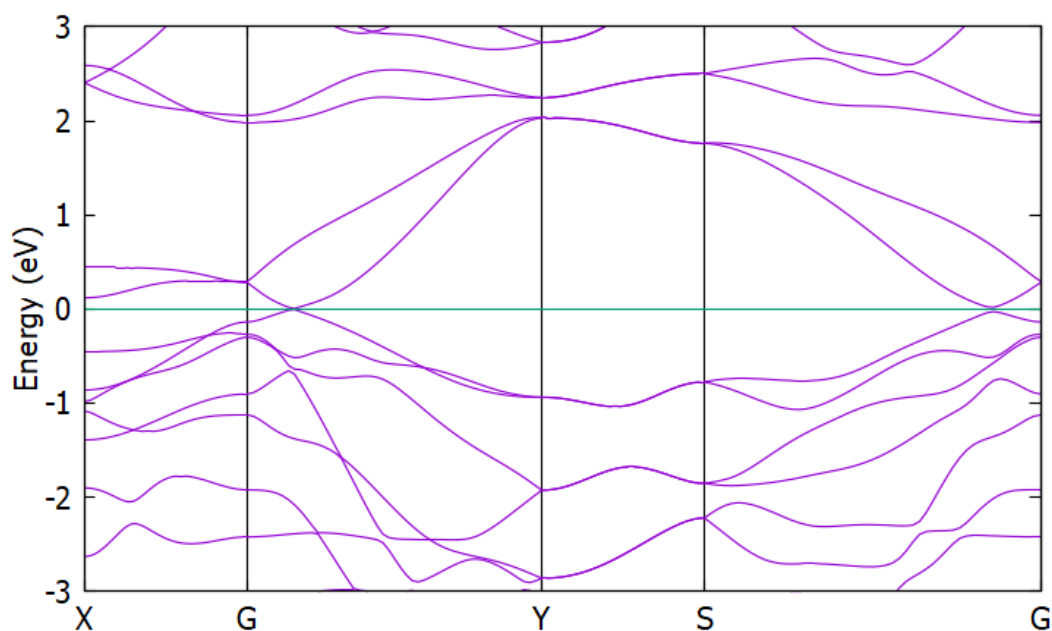
Εικόνα 29: Κάτοψη και πλευρικές όψεις μια μονοστιβάδας του $1T' - MoS_2$ όπου Mo:μωβ και S: Κίτρινο. Από την κάτοψη φαίνεται μια παραμορφωμένη οκταεδρική δομή.

Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες της μονοστιβάδας $1T' - MoS_2$ κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας (XΓYSG) της μη-αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin όπως φαίνονται και στην [Εικόνα 30](#).

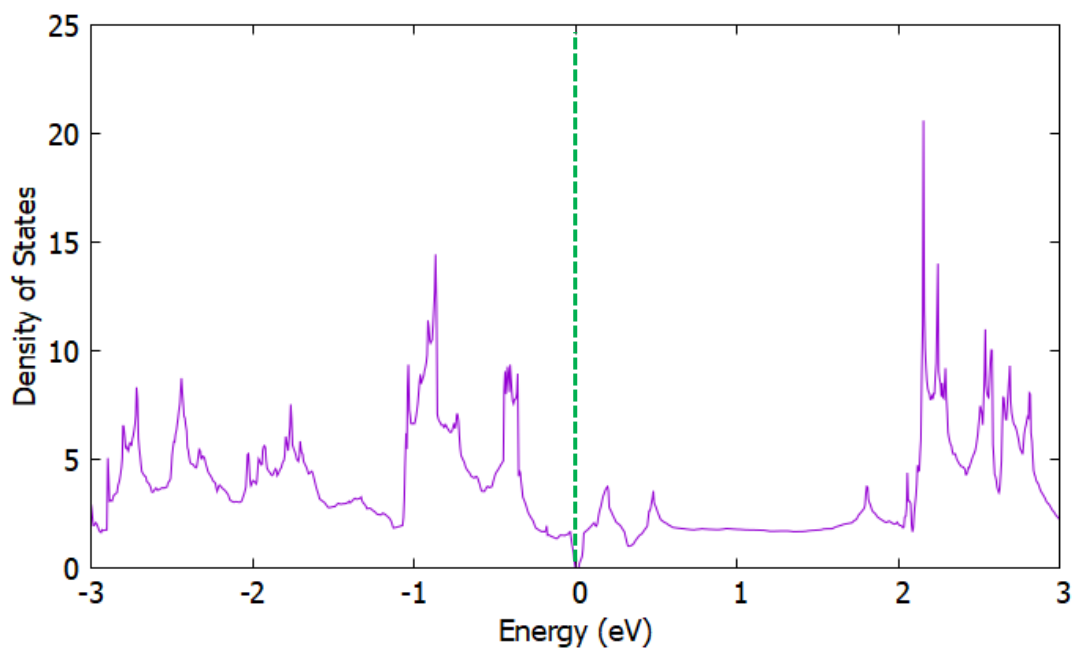


Εικόνα 30: Η πρώτη ζώνη Brillouin του $1T' - MoS_2$ και τα σημεία υψηλής συμμετρίας που επιλέξαμε για την κατασκευή των ενεργειακών ζωνών.



Εικόνα 31: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του $MoS_2 - 1T'$ όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Διάγραμμα Πυκνότητας Καταστάσεων

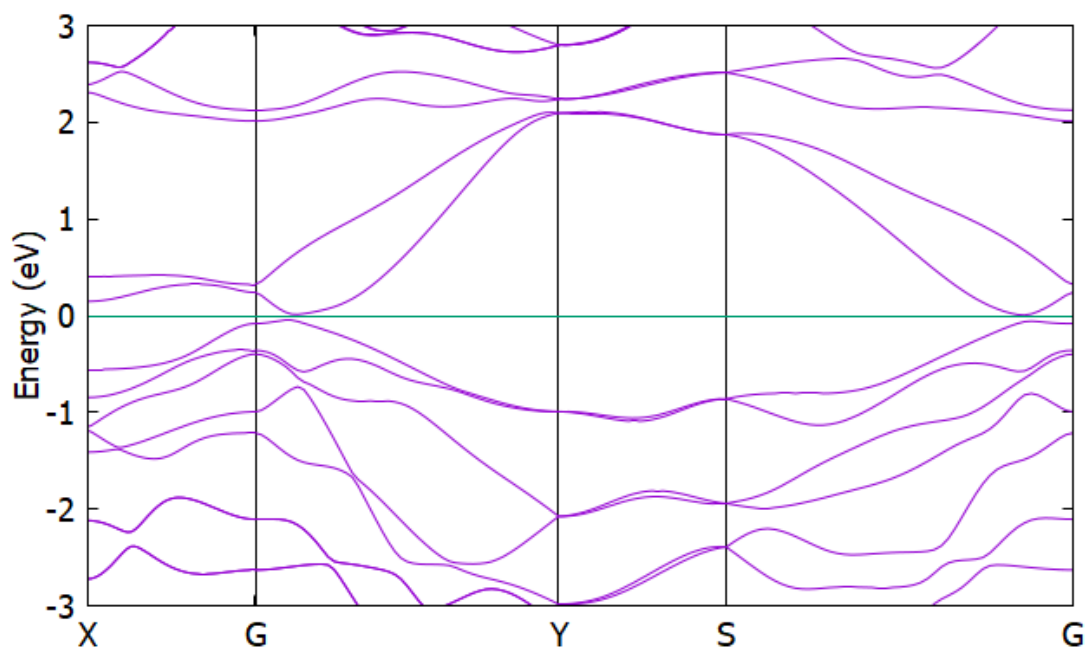


Εικόνα 32: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το $1T' - MoS_2$ όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Από τα προηγούμενα διαγράμματα, ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων καταλαβαίνουμε πως το μονοστρωματικό $1T' - MoS_2$ είναι σε μια ημιμεταλλική φάση αφού υπάρχει πολύ μικρή επικάλυψη της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας. Όμως, από την πυκνότητα καταστάσεων φαίνεται να υπάρχει ένα μικρό διάκενο στην ενέργεια Fermi το οποίο όμως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενεργειακό χάσμα.

Στα επόμενα θα συμπεριλάβουμε και την σύζευξη σπιν-τροχιάς που έως τώρα δεν έχει συμπεριληφθεί σε κανέναν υπολογισμό. Ακολουθώντας την ίδια διαδρομή στην μη-αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin παρουσιάζουμε τα επόμενα διαγράμματα.

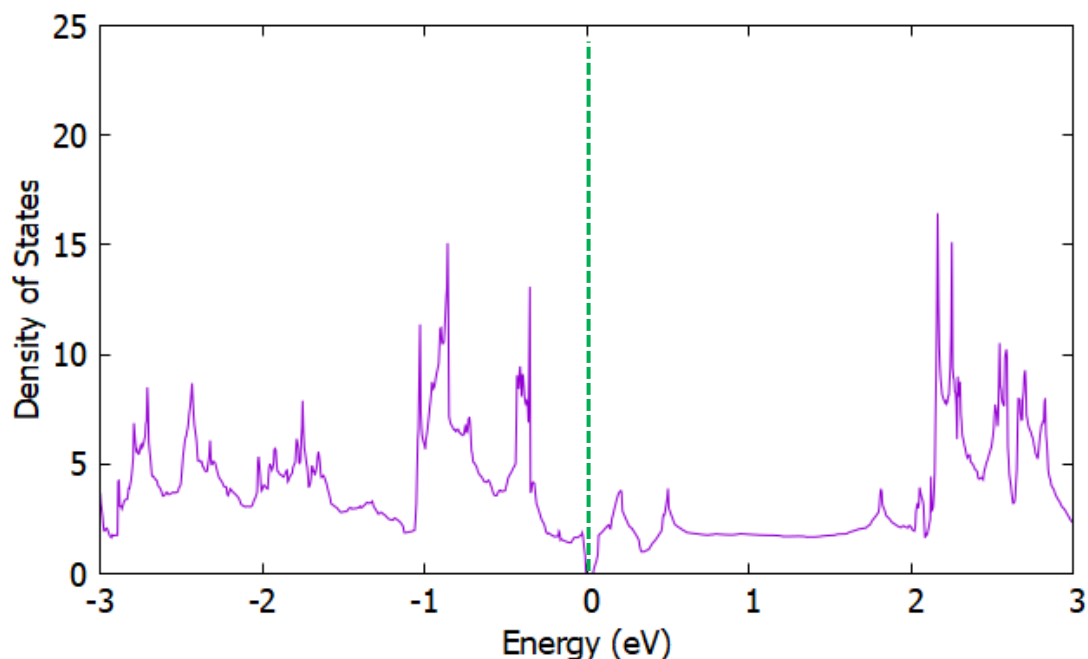
Διάγραμμα Ενεργειακών Ζωνών (με διορθώσεις SOC)



Εικόνα 33: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του $MoS_2 - 1T'$ με σύζευξη σπιν-τροχιάς όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Στο [Παράρτημα](#) της εργασίας γίνεται μια συνοπτική εξήγηση της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς και της διόρθωσης που επιφέρει αυτή η σύζευξη στις ενεργειακές ζώνες του στερεού.

Διάγραμμα Πυκνότητας Καταστάσεων (με διορθώσεις SOC)

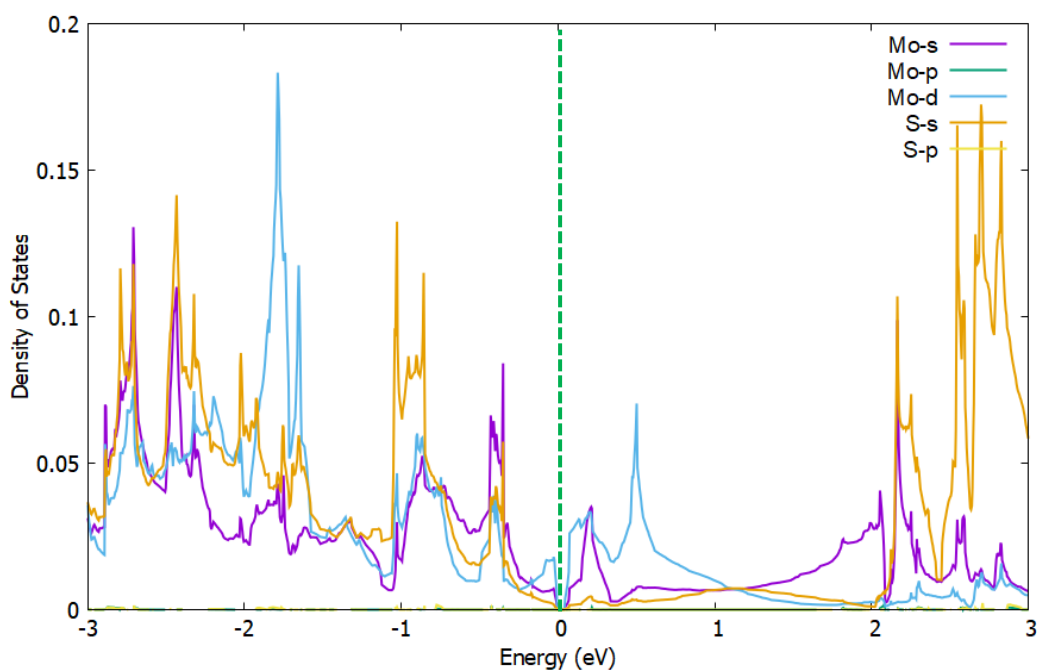


Εικόνα 34: Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για το $1T' - \text{MoS}_2$ με σύζευξη σπιν τροχιάς όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι, όταν δεν συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς η σύζευξη σπιν-τροχιάς τότε δεν έχουμε ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας. Όταν όμως συμπεριλάβουμε την σύζευξη σπιν-τροχιάς τότε παρατηρείται ένα πολύ μικρό «άνοιγμα» στις γραφικές που υποδεικνύει ότι δημιουργήθηκε ενεργειακό χάσμα. Πράγματι στην [Εικόνα 33](#) φαίνεται ένα πολύ μικρό χάσμα το οποίο χαρακτηρίζεται ως έμμεσο. Συγκεκριμένα, από τους υπολογισμούς DFT βρέθηκε πως η τιμή του ενεργειακού χάσματος είναι $E_g = 0.0525 \text{ eV}$.

Προβολή Πυκνότητας Καταστάσεων (Projected Density of States)

Παρόμοια με το σύστημα του bulk $2H - MoS_2$ υπολογίζουμε και σε αυτήν την περίπτωση, δηλαδή του monolayer $1T' - MoS_2$, την προβολή της ολικής πυκνότητας καταστάσεων στα άτομα και τα ατομικά τροχιακά όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στα επόμενα έχουν συμπεριληφθεί οι διορθώσεις σπιν-τροχιάς που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Εικόνα 35: Διάγραμμα προβεβλημένης πυκνότητας καταστάσεων του monolayer $1T' - MoS_2$ στα άτομα Mo και S και στα ατομικά τροχιακά s,p,d όπου το μηδέν της ενέργειας έχει οριστεί ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Πάνω δεξιά αναγράφονται οι ετικέτες που δείχνουν ποιο χρώμα αντιστοιχεί σε κάθε άτομο-τροχιακό. Η σύμβαση γραφής (π.χ. Mo-s) σημαίνει άτομο-τροχιακό σε κάθε περίπτωση.

Στο διάγραμμα αυτό δεν ήταν δυνατόν να συμπεριληφθεί η συνολική πυκνότητα καταστάσεων διότι οι προβεβλημένες καταστάσεις είναι κατά πολύ μικρότερες με αποτέλεσμα να μην είναι ευδιάκριτο το γράφημα. Στην [Εικόνα 35](#) είναι ξεκάθαρο πως την κύρια συνεισφορά στην συνολική πυκνότητα την δίνουν τα άτομα Mo και ειδικότερα τα d τροχιακά των ατόμων αυτών. Αμέσως μετά μεγάλη συνεισφορά έχουν και τα άτομα θείου και μολυβδαινίου και πιο συγκεκριμένα τα s τροχιακά κάθε ατόμου. Την πιο μικρή συνεισφορά, έως και μηδενική την δίνουν τα p τροχιακά των ατόμων θείου τα οποία φαίνεται να μην συμβάλλουν καθόλου στην ολική πυκνότητα καταστάσεων.

4.7 Το Υπερυπολογιστικό Σύστημα ARIS

Το ARIS (Advanced Research Information System) είναι το ισχυρότερο υπερυπολογιστικό σύστημα στην Ελλάδα για επιστημονικές εφαρμογές. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας. Οι υπερυπολογιστές γενικότερα είναι υπολογιστικά συστήματα που αξιοποιούνται σε επιστημονικές εφαρμογές οι οποίες απαιτούν την εκτέλεση πολλών εκατομμυρίων μαθηματικών πράξεων ή την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων. Λόγω αυτών των απαιτήσεων τέτοιου είδους προβλήματα είτε θα χρειάζονταν απαγορευτικά μεγάλο χρόνο για να ολοκληρωθούν σε έναν απλό υπολογιστή γραφείου είτε λόγω περιορισμένων πόρων (π.χ. κεντρική μνήμη, αποθηκευτικός χώρος) δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν καθόλου. Οι υπερυπολογιστές ξεπερνούν τους περιορισμούς αυτούς χρησιμοποιώντας εξειδικευμένο υλικό τελευταίας τεχνολογίας κάθε χρονική στιγμή, εκμεταλλευόμενοι παράλληλα την υπολογιστική ισχύ από πολλαπλές υπολογιστικές μονάδες. Ένας υπερυπολογιστής σήμερα είναι στην πραγματικότητα ένα σύστημα από εκατοντάδες ή και χιλιάδες υπολογιστές (στους οποίους αναφερόμαστε συνήθως ως “κόμβους”) που επικοινωνούν μεταξύ τους χρησιμοποιώντας ένα πολύ γρήγορο δίκτυο και οι οποίοι συνεργατικά μπορούν να επιλύουν προβλήματα με μεγάλη ταχύτητα.

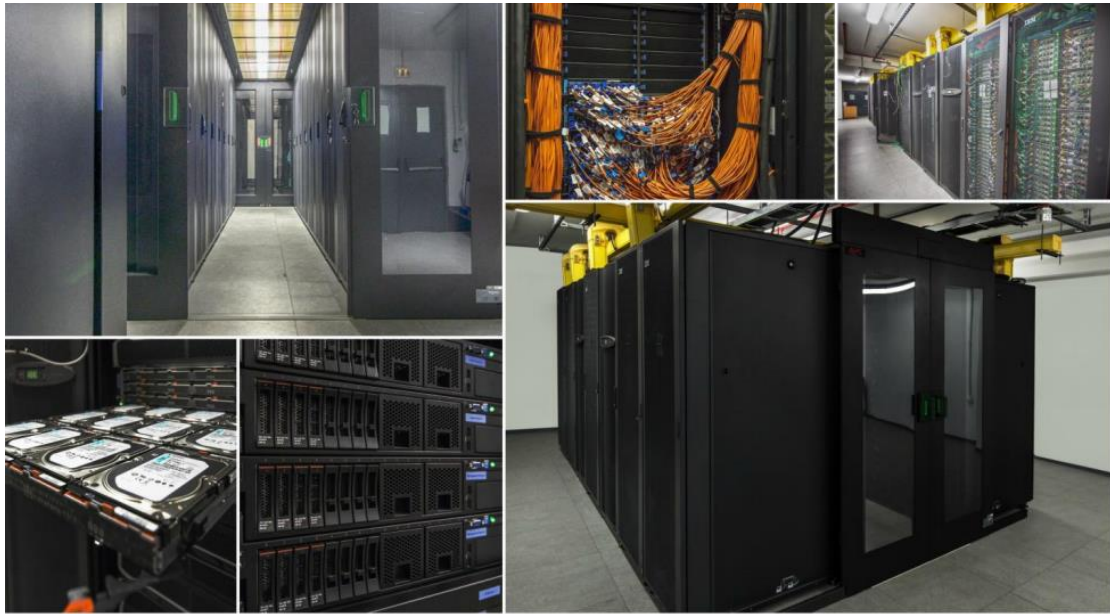
Ένας υπερυπολογιστής είναι ένα πανίσχυρο εργαλείο πραγματοποίησης έρευνας. Σήμερα οι υπερυπολογιστές χρησιμοποιούνται για να επιλύσουν μερικά από τα σημαντικότερα προβλήματα της ανθρωπότητας, όπως η πρόβλεψη του σύμπαντος, η ανακάλυψη νέων φαρμάκων, οι έρευνες για την κλιματική αλλαγή και πολλά άλλα. Για παράδειγμα, στην Ελλάδα το ΕΔΥΤΕ έχει αναπτύξει και λειτουργεί το υπερυπολογιστικό σύστημα ARIS το οποίο αξιοποιείται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως είναι:

- η βιοχημεία (π.χ. για την ανακάλυψη φαρμάκων)
- η χημεία (π.χ. για την σχεδίαση νέων υλικών)
- η φυσική (π.χ. για προσομοίωση φαινομένων)
- η κλιματολογία (π.χ. για μελέτη κλιματολογικών αλλαγών)
- η μετεωρολογία (π.χ. για την πρόγνωση του καιρού)
- η μηχανική (π.χ. για προσομοίωση ροής ρευστών)

Το ARIS (Advanced Research Information System) είναι το ισχυρότερο υπολογιστικό σύστημα στην Ελλάδα για επιστημονικές εφαρμογές. Τέθηκε σε λειτουργία τον Ιούλιο του 2015 από την ΕΔΥΤΕ Α.Ε. προσφέροντας ένα ισχυρό εργαλείο έρευνας στην Ελληνική επιστημονική κοινότητα. Το σύστημα κατά την έναρξη λειτουργίας του συμπεριλήφθηκε στη λίστα με τους 500 ισχυρότερους υπολογιστές του κόσμου (top500.org) και έβαλε την Ελλάδα στο παγκόσμιο χάρτη των συστημάτων υψηλών επιδόσεων. Το υπολογιστικό σύστημα ARIS σήμερα έχει μέγιστη θεωρητική υπολογιστική ισχύ 444 TFlop/s (μπορεί δηλαδή να εκτελεί 535

4.7 Το Υπερυπολογιστικό Σύστημα ARIS

τρισεκατομμύρια μαθηματικές πράξεις το δευτερόλεπτο) και προσφέρει πολλαπλές δυνατότητες επεξεργασίας δεδομένων.



Εικόνα 36: Το υπερυπολογιστικό σύστημα ARIS. [35]

5 Η Μέθοδος Εκτύπωσης LIFT

5.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τις τρέχουσες τεχνολογικές εξελίξεις και ανάγκες, έχει παρατηρηθεί ότι απαιτείται η διατήρηση των ιδιοτήτων σύνθετων υλικών κατά την εκτύπωση τους και μετά από αυτή. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τεχνικές άμεσης εκτύπωσης με ακρίβεια πολύ μικρής κλίμακας. Αυτή η διαδικασία, ιδανικά, πρέπει να είναι απλή και ταχύτατη έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εκτύπωση χαμηλού κόστους και να είναι προσαρμοσμένη στις ανάγκες της βιομηχανίας.

Οι τεχνικές άμεσης εκτύπωσης (Direct-write) χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να εκτυπώνουν ελεύθερα μοτίβα και σχήματα σε αντίθεση με τις τεχνικές εκτύπωσης που χρειάζονται προκαθορισμένα μοτίβα, όπως είναι η λιθογραφία. Αν και οι τεχνικές, όπως η λιθογραφία, έχουν τεράστιο βιομηχανικό αντίκτυπο λόγω του χαμηλού κόστους τους στη μαζική παραγωγή, οι εναλλακτικές τεχνικές άμεσης εκτύπωσης μπορούν να προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως μειωμένο κόστος, μικρό χρόνο εκκίνησης του συστήματος εκτύπωσης, επιτρέποντας έτσι ταχεία δημιουργία πρωτότυπων συσκευών με σχετικά εύκολες διαδικασίες, αλλά και την κατασκευή συσκευών και ηλεκτρονικών μικρού όγκου και μεγέθους.

Η μέθοδος LIFT (Laser Induced Forward Transfer) είναι μια τεχνική άμεσης εκτύπωσης χωρίς επαφή που επιτρέπει την εναπόθεση μικρών όγκων υλικού (ακόμη και $< pL$) σχηματίζοντας δομές υψηλής διακριτικής ικανότητας σε καθορισμένες περιοχές κάνοντας χρήση ενός ευρύτατου φάσματος υλικών χωρίς τη χρήση μάσκας ή καλουπιών. Η μέθοδος LIFT έχει αρκετά κοινά με την μέθοδο inkjet, ωστόσο δεν πάσχει από φράξιμο ακροφυσίων και δεν έχει προβλήματα συμβατότητας με διάφορα υλικά. Έτσι, αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν την εκτύπωση στερεών αλλά και υγρών υλικών με διαφορετικές τιμές ιξώδους.

Η πρώτη δημοσίευση που αφορούσε την μέθοδο LIFT έγινε από τον Braudy [36] στην οποία μια εστιασμένη ακτίνα λέιζερ Αργού σε συνεχή λειτουργία (488nm, 7 και 20mW) χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά διαφορετικών μελανιών για εκτύπωση γραμμών σε ένα υπόστρωμα με και χωρίς κενό αέρα. Σε αυτό σημείο, η διαδικασία ονομάστηκε Laser Writing (LW) και χρησιμοποιήθηκε ως μια νέα μέθοδος εναπόθεσης για την άμεση εκτύπωση στεγνών μελανιών σε υπόστρωμα για τη βιομηχανία γραφικών [37-39]. Αυτές οι ομάδες σταμάτησαν μελετών αυτή τη διαδικασία και η δουλειά τους ξεχάστηκε μέχρι τα τέλη του 1990, όταν άρχισε να αναφέρεται ξανά η μέθοδος.

Το 1986, ο Bohandy καθώς και άλλοι επιστήμονες χρησιμοποιώντας ένα παλμικό λέιζερ (Excimer Laser), μπόρεσαν να μεταφέρουν χαλκό σε υπόστρωμα πυριτίου με αποτέλεσμα την εκτύπωση συνεχών γραμμών. Στην δημοσίευση τους αποδείξανε πως το πάχος της γραμμής μεταβαλλόταν σε συνάρτηση με την ενέργεια του λέιζερ. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως όσο αυξανόταν η ενέργεια, το πάχος της γραμμής επίσης μεγάλωνε [40,41]. Αυτό θεωρείται ορόσημο για την μέθοδο LIFT. Αν και το 1988 Ο Bohandy παρουσίασε μια νέα εργασία χρησιμοποιώντας λέιζερ Nd: YAG

5.1 Εισαγωγή

μήκους κύματος 532nm, επιτρέποντας τη μεταφορά ταινιών χαλκού και αργύρου στον αέρα, όπου η ορολογία LIFT χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά [42]. Αυτή η εργασία παρουσιάζει μια πειραματική διάταξη η οποία είναι σχεδόν σαν αυτήν που χρησιμοποιείται και σήμερα με ελάχιστες διαφορές. Βέβαια, η πειραματική διάταξη εξαρτάται άμεσα από την εφαρμογή την οποία θέλουμε να έχει. Επίσης, διαπιστώθηκε πως η βέλτιστη μεταφορά υλικού συμβαίνει στο κατώφλι ενέργειας του συστήματος.

Όλες οι διαδικασίες που αναπτύχθηκαν είχαν ως στόχο να προσπεράσουν τα εμπόδια που είχανε όλες οι υπόλοιπες ανεπτυγμένες μέθοδοι εκείνη την περίοδο, όπως για παράδειγμα την εκτύπωση πολύ ευαίσθητων υλικών χωρίς την απώλεια της ποιότητας τους και της λειτουργικότητάς τους. Επιπρόσθετα, η μέθοδος LIFT στοχεύει στην βελτίωση της χωρικής ακρίβειας κατά την εκτύπωση.

Αν και η τεχνική LIFT έχει θεωρηθεί αρκετά ελπιδοφόρα τεχνική σε διαφορετικά τεχνολογικά πεδία, η χαρακτηριστική της διαμόρφωση για μεταφορά και το κόστος των συστημάτων έως και πριν από λίγα χρόνια εμπόδιζε τη βιομηχανική της ανάπτυξη. Τα τελευταία χρόνια όμως αυτή η κατάσταση αλλάζει και αρκετές εταιρείες όπως η Orbotek, η BASF, η Roietis, η Innofluence κ.α., καθώς και πρότυπα ιδρυτήρια όπως το Fraunhofer ILT ασχολούνται με την πραγματική βιομηχανική ενσωμάτωση της τεχνικής και την ένταξη της σε παραγωγικές γραμμές.

5.2 Η Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής LIFT

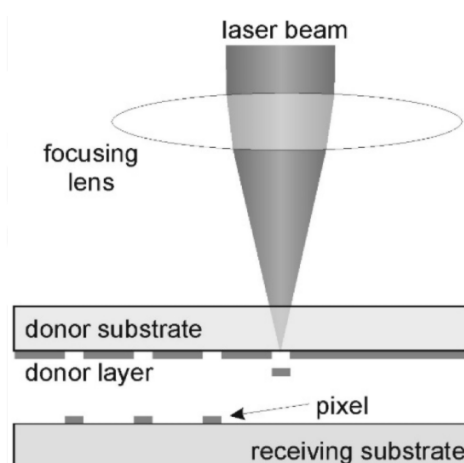
Η τεχνική LIFT αποτελείται από έναν σύνθετο μηχανισμό αλληλεπίδρασης λέιζερ-ύλης, ο οποίος περιλαμβάνει μετατροπή ενέργειας και μεταβάσεις φάσης. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές της διαδικασίας LIFT [43], αλλά οι περισσότερες από αυτές μοιράζονται μια κοινή διαδικασία και μεθοδολογία. Τα κύρια μέρη που δομούν την διαδικασία είναι:

- **Δότης (Donor):** Ο δότης απαρτίζεται από διαφορετικά στοιχεία. Είναι ένα υπόστρωμα διαφανές στο λέιζερ. Όταν χρησιμοποιείται λέιζερ NIR (Near Infrared) ή ορατού μήκους κύματος (VIS) το γυαλί είναι η πιο κοινή επιλογή για υπόστρωμα, ενώ σε υπεριώδεις χρησιμοποιείται ο χαλαζίας (quartz) και το διοξείδιο του πυριτίου. Επίσης, για υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα διαφανή υλικά όπως για παράδειγμα τα εύκαμπτα οργανικά υποστρώματα. Επιπρόσθετα, μια λεπτή μεμβράνη του υλικού που είναι για μεταφορά η οποία επικαλύπτεται στο διαφανές υπόστρωμα. Απλώνεται με διάφορες απλές μεθόδους όπως για παράδειγμα η επικάλυψη με περιστροφή (spin coating), ή απλά με επιφανειακή τάση στην περίπτωση ορισμένων υγρών. Το πάχος αυτής της μεμβράνης, που είναι βασική παράμετρος της διαδικασίας, συνήθως κυμαίνεται στο εύρος 0.1-100μm. Τέλος, έχουμε ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος και του δότη το οποίο τοποθετείται μερικές φορές για να αποφευχθεί η άμεση αλληλεπίδραση του λέιζερ με το, προς μεταφορά, υλικό.

5.2 Η πειραματική διάταξη της τεχνικής LIFT

- **Υπόστρωμα (Acceptor):** Υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται ο δότης. Οι ιδιότητες της επιφάνειας παίζουν σημαντικό ρόλο για το τελικό σχήμα του μεταφερόμενου υλικού. Έπειτα από την διαδικασία σχηματίζεται μια μικρο-δομή στο υπόστρωμα της οποίας το σχήμα και οι ιδιότητες εξαρτώνται από τις παραμέτρους εκτύπωσης.
- **Κενό:** Απόσταση μεταξύ της ελεύθερης επιφάνειας της μεμβράνης δότη και του αποδέκτη. Αυτές οι επιφάνειες διατηρούνται παράλληλες. Αυτή είναι επίσης μια βασική παράμετρος της τεχνικής LIFT και συνήθως η απόσταση τους βρίσκεται στο εύρος 0.1-1000 μm .
- **Λείζερ:** Οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει με τη χρήση παλμών μικρής διάρκειας (ns) ή παλμών εξαιρετικά μικρής διάρκειας (ps ή fs) αν και ορισμένες παραλλαγές της τεχνικής LIFT χρησιμοποιούν μεγάλους παλμούς (από μs σε cw). Οι μικρότεροι παλμοί είναι πάντα επιθυμητοί για τη μείωση των θερμικών φαινομένων καθώς και για να παράγουμε όσο το δυνατόν μικρότερες δομές [44]. Το μήκος κύματος επιλέγεται ανάλογα με το υλικό αλληλεπίδρασης (ενδιάμεσο στρώμα ή υλικό προς μεταφορά) αλλά το UV είναι το πιο συνηθισμένο. Η ενέργεια παλμού και το μέγεθος δέσμης λέιζερ είναι βασικές παράμετροι για τη διαδικασία. Ωστόσο, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι η πυκνότητα ενέργειας (fluence) του laser (που είναι η ενέργεια του παλμού προς τη επιφάνεια που ακτινοβολείται) είναι στην πραγματικότητα η βασικότερη παράμετρος [45].

Παρακάτω παρουσιάζεται μια εικόνα από τυπική διάταξη της τεχνικής LIFT:

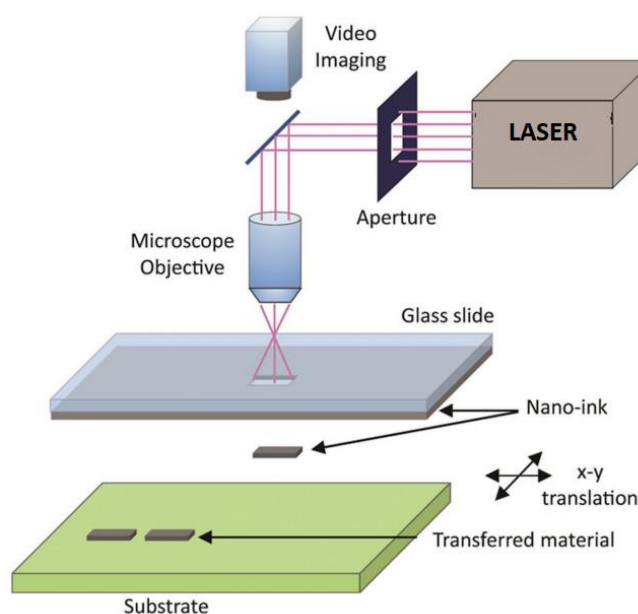


Εικόνα 38: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT. [45]

5.2 Η πειραματική διάταξη της τεχνικής LIFT

Ο παλμός λέιζερ, αφού εστιαστεί κατάλληλα μέσω οπτικών στοιχείων, αλληλεπιδρά με τον δότη (συνήθως συμβαίνει πολύ κοντά στη διεπαφή αλλά με μερικά υλικά μπορεί να πραγματοποιηθεί απορρόφηση από τον δότη) και υπόκειται σε αλλαγή φάσης με αποτέλεσμα να ωθεί μέρος του υλικού προς το υπόστρωμα-δέκτη. Υπάρχει ένα κατώφλι ενέργειας για το οποίο η διαδικασία αυτή είναι επιτυχημένη. Οι τιμές έντασης (fluence) που ξεπερνούν για λίγο το κατώφλι έχουν ως αποτέλεσμα την εκτύπωση μικρών ογκομετρικών pixel. Καθώς η ένταση αυξάνεται, μεταφέρονται μεγαλύτερες ποσότητες υλικού. Για μια επιτυχημένη, ομαλή και υψηλής απόθεσης διαδικασία οι παράμετροι της τεχνικής LIFT πρέπει να ελέγχονται και να βελτιστοποιούνται ειδικά.

Είναι δυνατή η σάρωση της δέσμης λέιζερ πάνω από το δείγμα (συνήθως με γαλβανόμετρο) ή μετακινώντας τα υποστρώματα δότη και δέκτη επιτρέποντας έτσι την εκτύπωση σύνθετων μοτίβων και σχημάτων. Οι επαναλαμβανόμενες εκτυπώσεις στο ίδιο σημείο μπορούν να συμβάλλουν στην αύξηση του πάχους της μεμβράνης που μεταφέρεται ή στην δημιουργία τρισδιάστατων δομών[46,48]. Αυτή η μέθοδος είναι επίσης κατάλληλη για εκτύπωση δομών με πολλά στρώματα (multilayered) απλώς αλλάζοντας τον δότη. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές εκτύπωσης που υπάρχουν οι οποίες βασίζονται σε ακροφύσια όπως η εκτύπωση inkjet, η τεχνική LIFT επιτρέπει την εκτύπωση δομών χωρίς επαφή, χωρίς ακροφύσια, έχει άμεση εγγραφή και δεν χρειάζεται μάσκα για την μεταφορά πολύπλοκων υλικών [49].



Εικόνα 39: Σχηματικό της διάταξης LIFT που υποδεικνύει τα κύρια μέρη του συστήματος. [50]

5.2 Η πειραματική διάταξη της τεχνικής LIFT

Η **Εικόνα 39** μας δείχνει τα κύρια μέρη που απαρτίζουν ένα σύστημα LIFT. Πιο συγκεκριμένα, περιέχει μια διάταξη laser, ο τύπος του οποίου καθορίζεται από την εφαρμογή που θέλουμε να έχει η τεχνική. Έπειτα, η δέσμη λέιζερ ταξιδεύει μέσα από ένα σύστημα οπτικών στοιχείων και τελικά οδηγείται στον αντικειμενικό φακό όπου εστιάζεται στην επιφάνεια του δότη ο οποίος αποτελείται από το μελάνι και το γυαλί που εναποτίθεται πάνω. Η επιφάνεια που περιέχει την επιστροφή του μελανιού έχει φορά προς τον αποδέκτη, ενώ η επιφάνεια του γυαλιού έχει φορά προς τον αντικειμενικό φακό. Τέλος, ο αποδέκτης, που είναι η επιφάνεια στην οποία θέλουμε να εκτυπώσουμε τις δομές, είναι το υπόστρωμα το οποίο βρίσκεται ακριβώς κάτω από τον δότη και λαμβάνει τις δομές που μεταφέρονται με το laser.

5.3 Βασικές Κατηγορίες Τεχνικής LIFT

Στην μέθοδο LIFT οι μηχανισμοί και η φυσική διαδικασία εξαρτώνται πλήρως από την φύση του υλικού που θέλουμε να μεταφέρουμε. Δηλαδή, έχει κεντρική σημασία η φάση στην οποία βρίσκεται το υλικό. Ειδικότερα, το υλικό του δότη μπορεί να είναι είτε σε υγρή είτε στερεή φάση. Ανάλογα με την φάση του υλικού η φυσική διαδικασία που κρύβεται πίσω από την τεχνική είναι διαφορετική. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό του δότη προκαλεί αλλαγή στην φάση του. Η τεχνική εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα υλικών διαφορετικής φάσης, από νευτώνειά υγρά έως και στερεά υλικά. Άρα, η εκτύπωση είναι μια διαδικασία που αφορά είτε την μεταφορά ρευστού είτε την αποσύνθεση ενός στερεού. Η διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την στερεή φάση του υλικού ονομάζεται Solid LIFT, ενώ όταν το υλικό είναι ρευστό ονομάζεται Liquid LIFT.

5.3.1 Solid LIFT

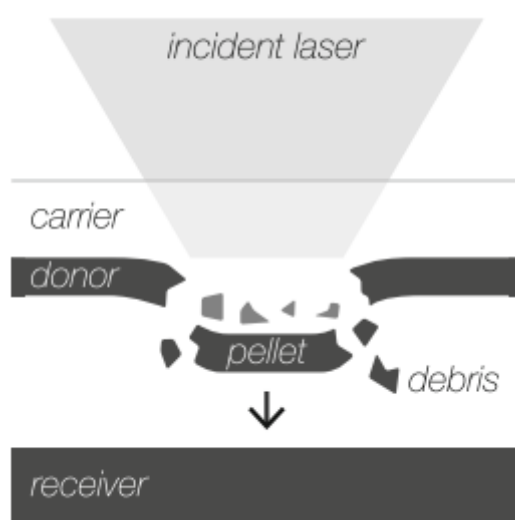
Στην διαδικασία του Solid LIFT ο δότης είναι σε στερεή φάση και κατά την διαδικασία της μεταφοράς το υλικό είναι στερεό. Αυτή η διαδικασία είναι χρήσιμη για εφαρμογές που θέλουμε μικρές αλλαγές στο υλικό που μεταφέρεται.

Κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό δημιουργείται θερμότητα, χωρίς να λιώνει το υλικό, με αποτέλεσμα οι θερμικές τάσεις που δημιουργούνται να επάγουν πίεση στην διεπαφή. Έπειτα, ένας μικρός όγκος του δότη καταρρέει με αποτέλεσμα να επιταχυνθεί προς τα κάτω. Κατά την διαδικασία, πέρα μεταφερόμενη μικρο-δομή λόγω της κατάρρευσης του υλικού θα υπάρχουν και κομμάτια του υλικού μικρότερα σε μέγεθος (debris), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στην **Εικόνα 40** τα οποία θα είναι τα ‘συντρίμμια’ της διαδικασίας. Τα χαρακτηριστικά του υλικού που μεταφέρεται καθορίζονται από τις παραμέτρους του laser. Πιο συγκεκριμένα, το σχήμα και το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της κηλίδας του laser. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι για μεγάλες ενέργειες του laser το υλικό μπορεί να λιώσει και να αλλάξει φάση.

5.3 Βασικές Κατηγορίες της Τεχνικής LIFT

Προκειμένου, να πετύχουμε Solid LIFT θα πρέπει να οριστούν οι παράμετροι έτσι ώστε το υλικό να παραμείνει σε στερεή φάση.

Το μεταφερόμενο κομμάτι συνήθως εκτοξεύεται με τόσο μεγάλη ταχύτητα που μόλις χτυπήσει τον αποδέκτη μπορεί να σπάσει και αποσυντεθεί (μερικές φορές αυτό μπορεί να συμβεί ακόμη και κατά τη διάρκεια της πτώσης) και να τροποποιηθεί το σχήμα του τελικού εναποτιθέμενου υλικού. Επομένως, η διαδικασία πρέπει να γίνει πολύ κοντά στο όριο μεταφοράς (threshold) ώστε να έχει το laser όσο το δυνατόν λιγότερη ενέργεια για να μειωθούν αυτά τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα.

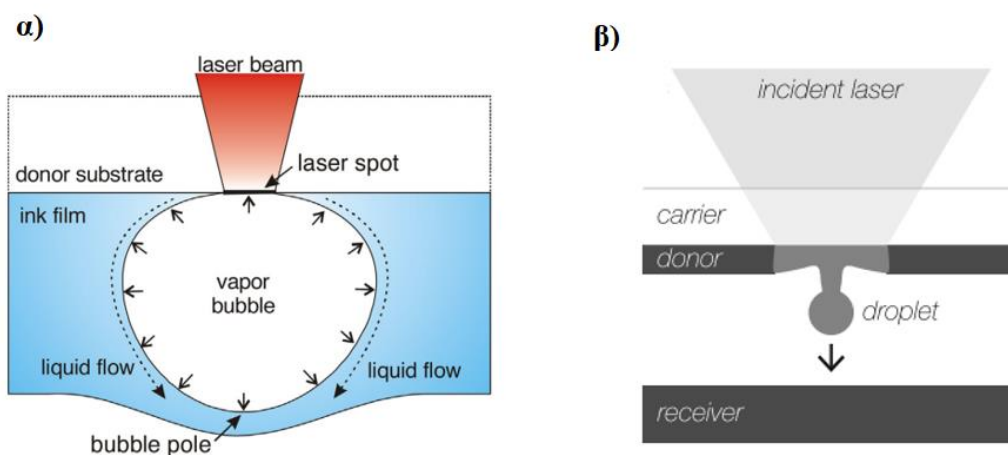


Εικόνα 40: Μηχανισμός της τεχνικής Solid LIFT. [51]

5.3.2 Liquid LIFT

Στην περίπτωση της τεχνικής liquid LIFT, ο δότης είναι σε υγρή φάση. Η ακτινοβολία απορροφάται από το ρευστό και εξατμίζεται τοπικά το υλικό δημιουργώντας μια φούσκα πίεσης όπου η τιμή της πίεσης είναι μεγαλύτερη από αυτήν του υπολοίπου υγρού. Η φούσκα επεκτείνεται αυξάνοντας τον όγκο της και μειώνοντας την πίεση. Η ανάπτυξη της φυσαλίδας είναι ταχύτερη προς την κατεύθυνση της ελεύθερης επιφάνειας όπου υπάρχει λιγότερο υγρό σε κίνηση. Όταν η πίεση της φυσαλίδας είναι χαμηλότερη από την πίεση του περιβάλλοντος τότε η επέκταση αντιστρέφεται μέχρι να καταρρεύσει. Η επιβράδυνση είναι μεγαλύτερη στο άκρο κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια, οι σχετικά αρνητικές πιέσεις είναι ισχυρότερες εκεί και το υγρό από το περιβάλλον τραβιέται προς την επιφάνεια. Αυτό το υγρό ρέει προς τα κάτω και οδηγεί στο σχηματισμό δύο πιδάκων, ένας που ρέει μακριά από τη φυσαλίδα και ένας άλλος που ρέει προς την φούσκα.

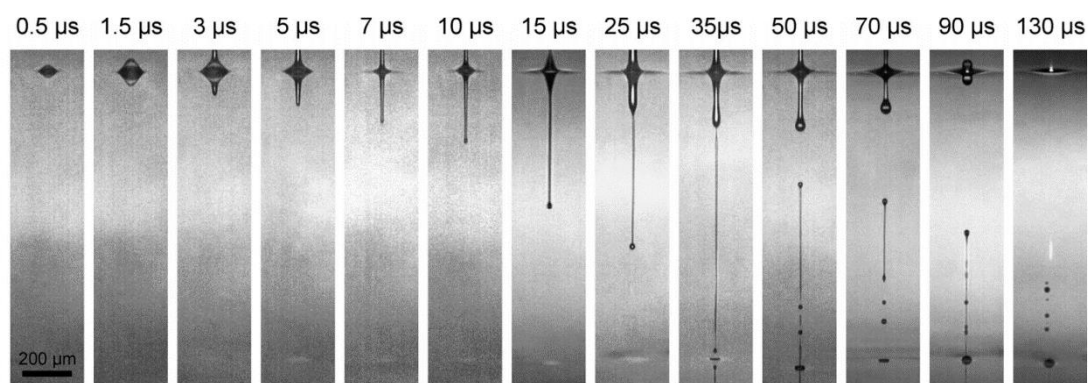
5.3 Βασικές Κατηγορίες της Τεχνικής LIFT



Εικόνα 41: α) Διαδικασία παραγωγής της φυσαλίδας υπερ-πίεσης με στόχο την εκτόξευση της προς τα κάτω. Πρώτα απορροφάται η ακτινοβολία από το υλικό και δημιουργείται αέριο κοντά στην διεπαφή το οποίο ωθεί με πίεση το υγρό που βρίσκεται γύρω. **β)** Έπειτα από την διαδικασία της απορρόφησης δημιουργείται ένα droplet το οποίο ταξιδεύει προς τα κάτω με στόχο να εκτυπωθεί στο υπόστρωμα. [52]

Η μεταφορά της φυσαλίδας και η πορεία που κάνει μέχρι να φτάσει στο υπόστρωμα εξαρτάται άμεσα από τις παραμέτρους του λέιζερ. Σε χαμηλές ενέργειες λέιζερ, η πίεση φυσαλίδων σχηματίζει μια προεξοχή χωρίς αρκετή ενέργεια και υποχωρεί χωρίς μεταφορά υγρού. Σε υψηλές ενέργειες η πίεση της φυσαλίδας είναι αρκετά υψηλή για να ξεπεραστεί η επιφανειακή τάση και εκτοξεύονται πολλά σταγονίδια με υψηλή ταχύτητα. Σε ενδιάμεσες ενέργειες, μπορεί να ξεπεράσει τις δυνάμεις που δημιουργούνται από το ιξώδες του υγρού και την επιφανειακή τάση και ένα λεπτό στρώμα υγρού εκτοξεύεται και συνεχίζει να διαδίδεται προς το υπόστρωμα δέκτη, με ταχύτητα εκτόξευσης στο φάσμα ταχυτήτων $10 - 250 \text{ m/s}$. Το τζετ που επάγεται επεκτείνεται και λεπταίνει μέχρι τελικά να διαχωριστεί από το σώμα του τζετ η σταγόνα λόγω της αστάθειας Rayleigh-Plateau [53]. Η τελική σταγόνα που σχηματίζεται μπορεί να διαιρεθεί και σε περισσότερες μικρότερες σταγόνες οι οποίες όμως μετά την εναπόθεση τους στο υπόστρωμα ξαναγίνονται ένα.

5.3 Βασικές Κατηγορίες της Τεχνικής LIFT



Εικόνα 42: Χρονική εξέλιξη της φυσαλίδας και της πορείας της μέχρι τον αποδέκτη. Ο δότης (υγρή φάση) είναι ένα μίγμα νερού και γλυκερόλης καθώς το υπόστρωμα του αποδέκτη είναι γυαλί. [50]

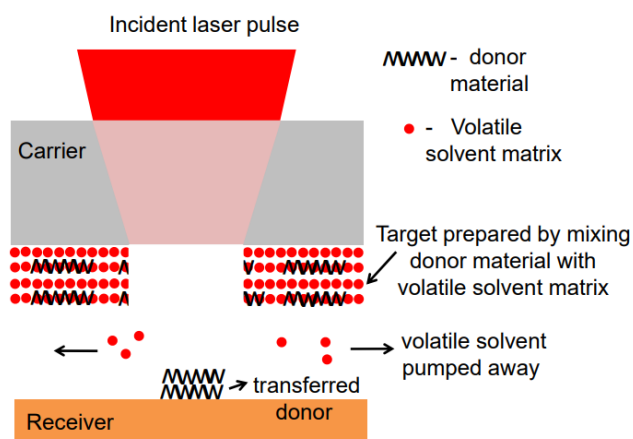
5.4 Παραλλαγές της Τεχνικής LIFT

Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Write

Η τεχνική αυτή της οποίας η συντομογραφία είναι MAPLE-DW, συνδυάζει τις βασικές τεχνικές MAPLE και LIFT. Στην τεχνική MAPLE το υλικό που θέλουμε να εκτυπώσουμε, είναι διαλυμένο ή ανακατεμένο σε μορφή σωματιδίων μέσα σε ένα άλλο υλικό που λειτουργεί ως διαλύτης και έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το υλικό που θέλουμε να εκτυπώσουμε. Έτσι, όταν η ακτινοβολία θερμάνει το διάλυμα πρώτα θα εξατμιστεί ο διαλύτης και θα ελευθερωθεί το υλικό που μας ενδιαφέρει με αρκετή ενέργεια ώστε να εναποτεθεί στο υπόστρωμα του αποδέκτη χωρίς να καταστραφεί. Αυτή η τεχνική επιτρέπει την εναπόθεση περίπλοκων μορίων και δομών χωρίς την καταστροφή τους.

Στην τεχνική αυτή, το διάλυμα, που περιέχει τον διαλύτη και το υλικό προς εκτύπωση, τοποθετείται στο υπόστρωμα του δότη. Η διάταξη είναι παρόμοια με αυτή της συμβατικής τεχνικής LIFT με την διαφορά ότι το λέιζερ εξατμίζει μόνο τον διαλύτη και ωθεί μικρές ποσότητες υλικού προς το υπόστρωμα του αποδέκτη. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε την θέρμανση του υλικού που θέλουμε να μεταφέρουμε και αυτό είναι σημαντικό επειδή καταφέρνουμε να μην έχουμε σημαντικές αλλοιώσεις. Η τεχνική MAPLE-DW έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την εκτύπωση πολλών υλικών όπως μέταλλα [54], οργανικά υλικά [55] και βιοϋλικά [56].

5.4 Παραλλαγές της Τεχνικής LIFT

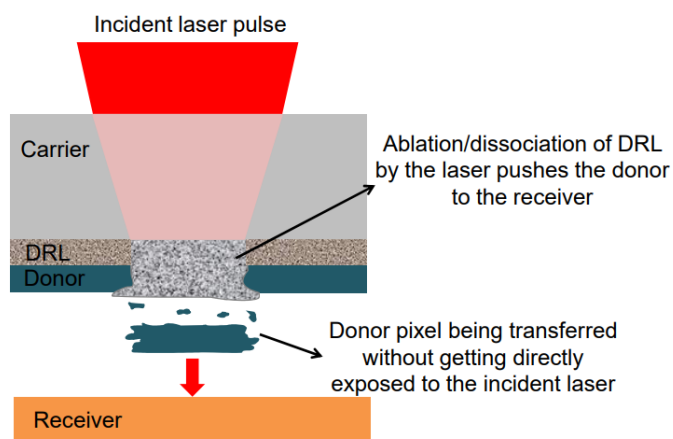


Εικόνα 43: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής MAPLE-DW. [57]

Dynamic Release Layer (DRL)-LIFT

Στην τεχνική DRL, χρησιμοποιείται μια μεμβράνη η οποία θυσιάζεται «θυσιάζεται» με στόχο να μην καταστραφεί το υλικό που θέλουμε να εκτυπώσουμε από την ακτινοβολία του λέιζερ. Τοποθετείται μεταξύ του διαφανούς φορέα-δότη και του υλικού προς εναπόθεση και απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία με αποτέλεσμα να εξατμιστεί από τις θερμική ενέργεια. Η εξάτμιση αυτή, δημιουργεί την απαραίτητη ώθηση έτσι ώστε να επιταχυνθεί το υλικό προς το υπόστρωμα του αποδέκτη, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 44.

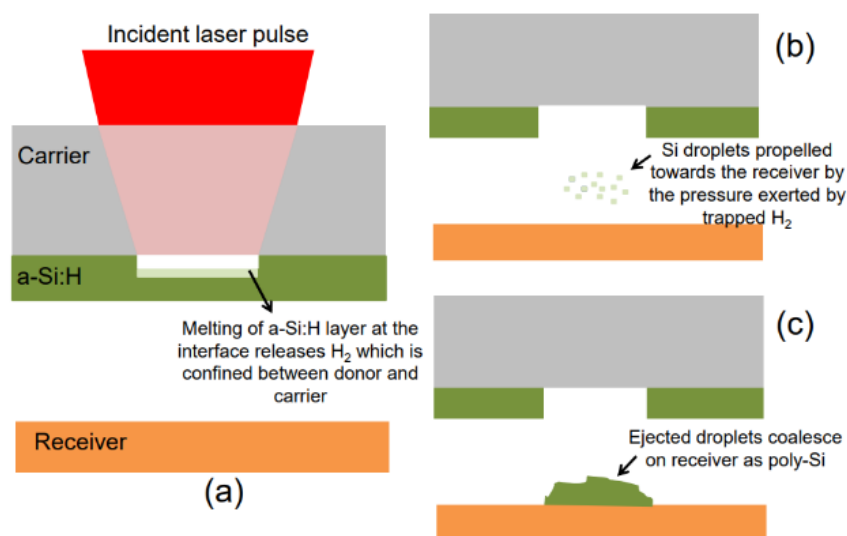
Η τεχνική αυτή αποτρέπει την αλληλεπίδραση του λέιζερ με το υλικό με στόχο να μην καταστραφεί ή αλλοιωθεί. Επιπρόσθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για υλικά τα οποία εμφανίζουν χαμηλή απορρόφηση στο μήκος κύματος του λέιζερ της διάταξης LIFT. Στις περισσότερες περιπτώσεις για στρώμα απορρόφησης, στην τεχνική DRL, χρησιμοποιούνται λεπτές στρώσεις μετάλλου καθώς και οξείδια του μετάλλου [58].



Εικόνα 44: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής DRL-LIFT. [57]

Hydrogen Assisted LIFT

Σε αυτή την τεχνική, ο δότης περιλαμβάνει ένα λεπτό στρώμα υδρογονοποιημένου άμορφου πυριτίου (a-Si:H). Ο μηχανισμός μεταφοράς περιλαμβάνει την θέρμανση του στρώματος αυτού, μέχρι να λιώσει, με αποτέλεσμα να αντιδράσει το υδρογόνο στην μεταβολή της θερμοκρασίας και να παράξει ώθηση ώστε να ασκήσει πίεση στο υλικό που θέλουμε να εκτυπώσουμε. Το πυρίτιο (Si) κατά την διαδικασία αυτή λιώνει και μετατρέπεται σε σταγονίδια (droplets) και συμπυκνώνεται όταν φτάσει στο υπόστρωμα του αποδέκτη σαν πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (poly-Si).

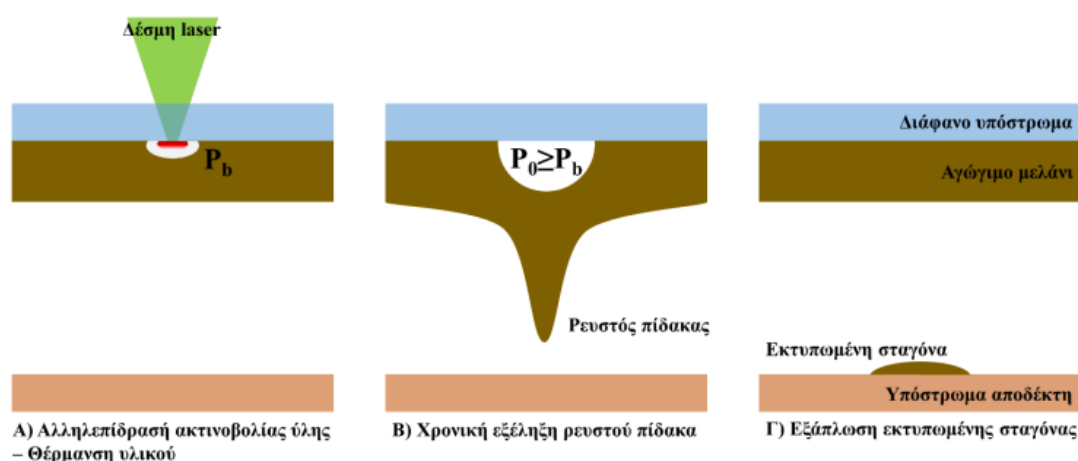


Εικόνα 45: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής HA-LIFT. [57]

Πέρα από τις παραλλαγές που αναφέρθηκαν πιο πάνω, υπάρχουν και πολλές ακόμη οι οποίες δεν θα αναλυθούν στη παρούσα εργασία. Μερικές από αυτές είναι οι τεχνικές LITI (Laser Induced Thermal Imaging) καθώς και η τεχνική BLAST (Ballistic Laser-Assisted Solid Transfer). [57]

5.5 Εκτύπωση Μελανιών με LIFT

Επειδή στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε συγκεκριμένα με την εκτύπωση αγώγιμων μελανιών είναι κομβικής σημασίας να παρουσιαστούν τα στάδια των φυσικών φαινομένων που απαρτίζουν την διαδικασία. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα η διαδικασία χωρίζεται σε τρία στάδια τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια εκτενώς.



Εικόνα 48: Στάδια της εκτύπωσης μιας σταγόνας με την τεχνική LIFT. **A)** Πρώτα έχουμε της αλληλεπίδρασης της δέσης laser με το υλικό. **B)** Έπειτα δημιουργείται ένας θύλακας υψηλής πίεσης λόγω της τοπικής θέρμανσης του ρευστού. **Γ)** Τέλος, ακολουθεί η εξάπλωση της σταγόνας που προσπίπτει στο υπόστρωμα. [60]

Η διαδικασία της εκτύπωσης μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 48**. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η ακτινοβολία, με την δέσμη laser, του υποστρώματος. Η συγκεκριμένη φάση αποτελεί ένα φαινόμενο αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν αυτήν την φάση σχετίζονται αρχικά με τις οπτικές ιδιότητες των υλικών και τις επιμέρους παραμέτρους ακτινοβολίας, ενώ στη συνέχεια οι θερμικές ιδιότητες των υλικών προσδιορίζουν το τελικό αποτέλεσμα της ακτινοβολίας. Στο δεύτερο στάδιο της εκτύπωσης έχουμε την μεταφορά υλικού από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη μέσω του σχηματισμού ενός ρευστού πίδακα όπου οι ρευστομηχανικές ιδιότητες του αγώγιμου μελανιού καθορίζουν το αποτέλεσμα της εκτύπωσης. Στην τελευταία φάση της εκτύπωσης, ο πίδακας έχει καταλήξει στην μεταφορά μίας ποσότητας υλικού στο υπόστρωμα αποδέκτη, με τη μορφή μίας σταγόνας, η οποία εξαπλώνεται πάνω στη επιφάνεια του αποδέκτη, με τις ρευστομηχανικές ιδιότητες του μελανιού και τις ιδιότητες διαβροχής της επιφάνειας να καθορίζουν την εξέλιξη της σταγόνας, η οποία καταλήγει σε μία κατάστασή ισορροπίας με συγκεκριμένο μέγεθος και σχήμα, πριν αρχίσει να εξατμίζεται ο διαλύτης του μελανιού.

5.5.1 Αλληλεπίδραση Η/Μ Ακτινοβολίας και Ύλης

Για την περιγραφή της αλληλεπίδραση της Η/Μ ακτινοβολίας laser με την ύλη θα αναλύσουμε τις έννοιες της απορρόφησης ενέργειας και της μεταφοράς θερμότητας μέσω θερμικής αγωγιμότητας.

Απορρόφηση Ενέργειας

Όπως προκύπτει από την θεωρία αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας με την ύλη, η ενεργειακή σύζευξη στο υλικό στόχο καθορίζεται από τις οπτικές ιδιότητες του υλικού, για παράδειγμα το πραγματικό n και φανταστικό μέρος (k , συντελεστής απόσβεσης) του μιγαδικού δείκτη διάθλασης του υλικού $n_c = n - ik$, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser και την θερμοκρασία του υλικού. Το βάθος οπτικής απορρόφησης στο υλικό ορίζεται ως:

$$d_{abs} = \frac{1}{\alpha} = \lambda(4\pi k) \quad (5.1)$$

και το αντίστροφο του συντελεστή οπτικής απορρόφησης α του υλικού.

Όσον αφορά την μεταφορά θερμότητας μέσω θερμικής αγωγιμότητας έχουμε ότι το βάθος της θερμικής διάχυσης μέσα στο υλικό ισούται με:

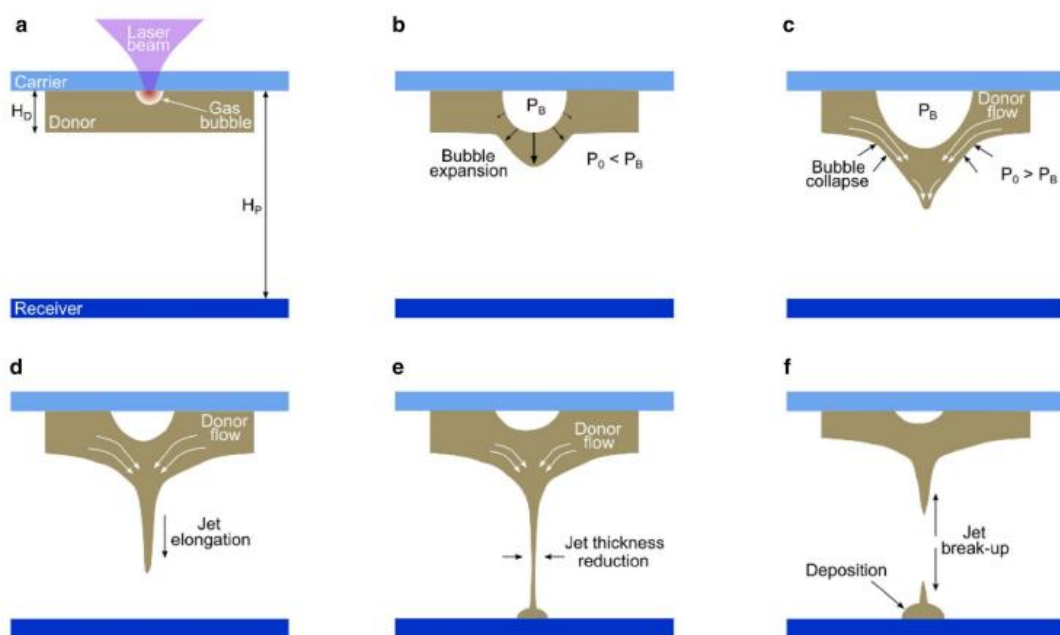
$$d_{th} = \sqrt{\kappa t_{pulse}} \quad (5.2)$$

,όπου κ ο συντελεστής θερμικής διάχυσης, οποίος ισούται με $\kappa = K/\rho C_p$ και t_{pulse} η χρονική διάρκεια του παλμού. Στις περιπτώσεις όπου το βάθος θερμικής διάχυσης είναι πολύ μικρότερο από το πάχος του υλικού ($d_{th} \ll d$, όπου ισχύει και $d_{abs} \ll d$) το υλικό στόχος μπορεί να θεωρηθεί ημιάπειρο φιλμ. Αν ισχύει $d_{abs} / d_{th} \ll 1$, η απορρόφηση της δέσμης laser μπορεί να θεωρηθεί ως ένα επιδερμικό φαινόμενο, η οποία είναι μία ισχύουσα προσέγγιση για τις περιπτώσεις μετάλλων που ακτινοβολούνται με παλμούς laser χρονικής διάρκειας μεγαλύτερης των ns. Μη λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα πλάσματος, η απόδοση της ενεργειακής σύζευξης του υλικού με την δέσμη laser καθορίζεται, σε μεγάλο βαθμό, από την ανακλαστικότητα της επιφάνειας του υλικού. Αν το υλικό απορροφάει ασθενέστερα στο μήκος κύματος της δέσμης laser με αποτέλεσμα $d_{abs} / d_{th} \gg 1$, η ακτινοβολία διεισδύει βαθύτερα μέσα στο υλικό, προκαλώντας την ανάπτυξη ομαλότερων θερμικών βαθμίδων μέσα σε αυτό και καταλήγοντας έτσι σε πιο ομοιόμορφα θερμοκρασιακά προφίλ.

5.5.2 Δημιουργία και Εξέλιξη υγρού πίδακα

Για την εξήγηση της δημιουργίας πίδακα υγρού κατά την ακτινοβολήση του υποστρώματος δότη με ένα παλμό Laser, είναι απαραίτητο να γίνει μία θεωρητική προσέγγιση της δυναμικής του θύλακα αερίων που δημιουργείται στην διεπαφή μεταξύ του διάφανου υποστρώματος και του υγρού. Κατά την απορρόφηση του παλμού του laser από το υπόστρωμα-δότη, παρατηρείται τοπική εξάτμιση στρώματος από το υλικό μεταφοράς, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας τοπικά, πάνω από το σημείο βρασμού του υλικού, οδηγώντας στην δημιουργία θύλακα αερίων/φουσαλίδας. Η εσωτερική πίεση του θύλακα αερίων είναι πολύ μεγαλύτερη της εξωτερικής πίεσης του περιβάλλοντος (ατμοσφαιρική) και της επιφανειακής τάσης του υγρού, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του θύλακα. Καθώς η επέκταση της φουσαλίδας από την πλευρά του στερεού δεν είναι δυνατή, παρατηρείται επιμήκυνση του πίδακα, μετατοπίζοντας το υλικό προς το υπόστρωμα του αποδέκτη.

Παρακάτω παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας jet formation προκειμένου να εκτυπωθεί μια σταγόνα μελανιού στο υπόστρωμα του αποδέκτη.



Εικόνα 49: Σχηματικό διάγραμμα των σταδίων που απαρτίζουν την διαδικασία της δημιουργίας και προώθησης του υγρού πίδακα. Όπου H_D και H_P είναι το πάχος του δότη και η απόσταση δότη-αποδέκτη αντίστοιχα. **a)** Δημιουργία φουσαλίδας υψηλής πίεσης λόγω της απορροφούμενης ενέργειας. **b)** Επέκταση της φουσαλίδας λόγω των διαφορετικών πιέσεων μέσα και έξω από αυτήν ($P_B > P_0$). **c)** Κατάρρευση της φουσαλίδας και δημιουργία πίδακα (jet). **d)** επιμήκυνση του πίδακα προς τα κάτω. **e)** επαφή με το υπόστρωμα και τέλος **f)** η εναπόθεση στο υπόστρωμα. [62]

Η δυναμική εξέλιξη της φυσαλίδας περιγράφεται σύμφωνα με την εξίσωση Rayleigh-Plesset [63]:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{1}{\rho}(p_i - p_\infty - \frac{2\gamma}{R} - \frac{4\mu}{R}\dot{R}) \quad (5.9)$$

όπου $R(t)$ είναι η ακτίνα της φυσαλίδας, $p_i(t)$ είναι η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας, $p_\infty(t)$ είναι η πίεση του περιβάλλοντος χώρου, γ η επιφανειακή τάση του υγρού και μ το ιξώδες του. Σε αυτήν την εξίσωση, στο αριστερό μέρος βρίσκονται οι αδρανειακές δυνάμεις και εξισώνονται με την εσωτερική πίεση της φυσαλίδας, η οποία εξαναγκάζει την φυσαλίδα να διογκωθεί, ενώ σε αυτήν την διόγκωση αντιστέκονται η εξωτερική πίεση, η επιφανειακή τάση του υγρού και το ιξώδες του

Όταν η φυσαλίδα δημιουργηθεί κοντά σε ένα σύνορο, όπως στην περίπτωση του LIFT όπου δημιουργείται στην διεπιφάνεια του διάφανου υποστρώματος και του υγρού, η διόγκωσή της δεν είναι συμμετρική στο χώρο και δημιουργούνται έτσι οι προϋποθέσεις για τον σχηματισμό πίδακα προς την ελεύθερη επιφάνεια.

Κατά την διόγκωση της φυσαλίδας προς μία εξισορρόπηση της εσωτερικής πίεσης με την εξωτερική, η διόγκωση συμβαίνει προς την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού. Την στιγμή που η εσωτερική πίεση εξισορροπείται με την εξωτερική, η φυσαλίδα συνεχίζει να διογκώνεται, λόγω αδράνειας, μειώνοντας έτσι περαιτέρω την πίεση σε τιμές μικρότερες της εξωτερικής. Στον πόλο της φυσαλίδας που βρίσκεται στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα, παρατηρείται υδροστατική υψηλή πίεση η οποία είναι υπεύθυνη για τη ταυτόχρονη δημιουργία δύο συμμετρικών πιδάκων, τον εξωτερικό που κατευθύνεται προς το στρώμα αέρα και τον εσωτερικό που επεκτείνεται στο εσωτερικό της φυσαλίδας και οδηγεί στην κατάρρευση της. Ο εξωτερικός πίδακας κατευθύνεται προς τα έξω απομακρύνοντας υλικό από τον δότη, ενώ ο εσωτερικός πίδακας κατευθύνεται προς το σύνορο, εδώ το διάφανο υπόστρωμα του δότη, διαμορφώνοντας το σχήμα της φυσαλίδας σε δακτύλιο και δημιουργώντας έτσι τις συνθήκες για δευτερεύουσα διόγκωση, που στην περίπτωση λεπτόρρευστων υγρών καταλήγει σε ένα κυλινδρικό πίδακα γύρω από τον αρχικό, ο οποίος κατευθύνεται απομακρυνόμενος από τον δότη.

5.5.3 Πρόσκρουση και εξάπλωση της σταγόνας στο υπόστρωμα του αποδέκτη

Η πρόσκρουση μίας σταγόνας πάνω σε μία στεγνή, χωρίς πόρους επιφάνεια, προκαλεί διάφορα σενάρια εξέλιξης ανάλογα με τις ιδιότητες του υγρού και της επιφάνειας. Τα υγρά διαφοροποιούνται ως προς την πυκνότητα, το ιξώδες, την ελαστικότητα και την επιφανειακή τάση. Η ταχύτητα και το μέγεθος της σταγόνας παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου. Η στερεά επιφάνεια μπορεί να είναι τραχιά ή λεία, υδροφοβική ή υδρόφιλη, χημικά ομοιόμορφη ή ανομοιόμορφη, επίπεδη ή όχι και ευθεία ή με κλίση.

5.5 Εκτύπωση Μελανιών με LIFT

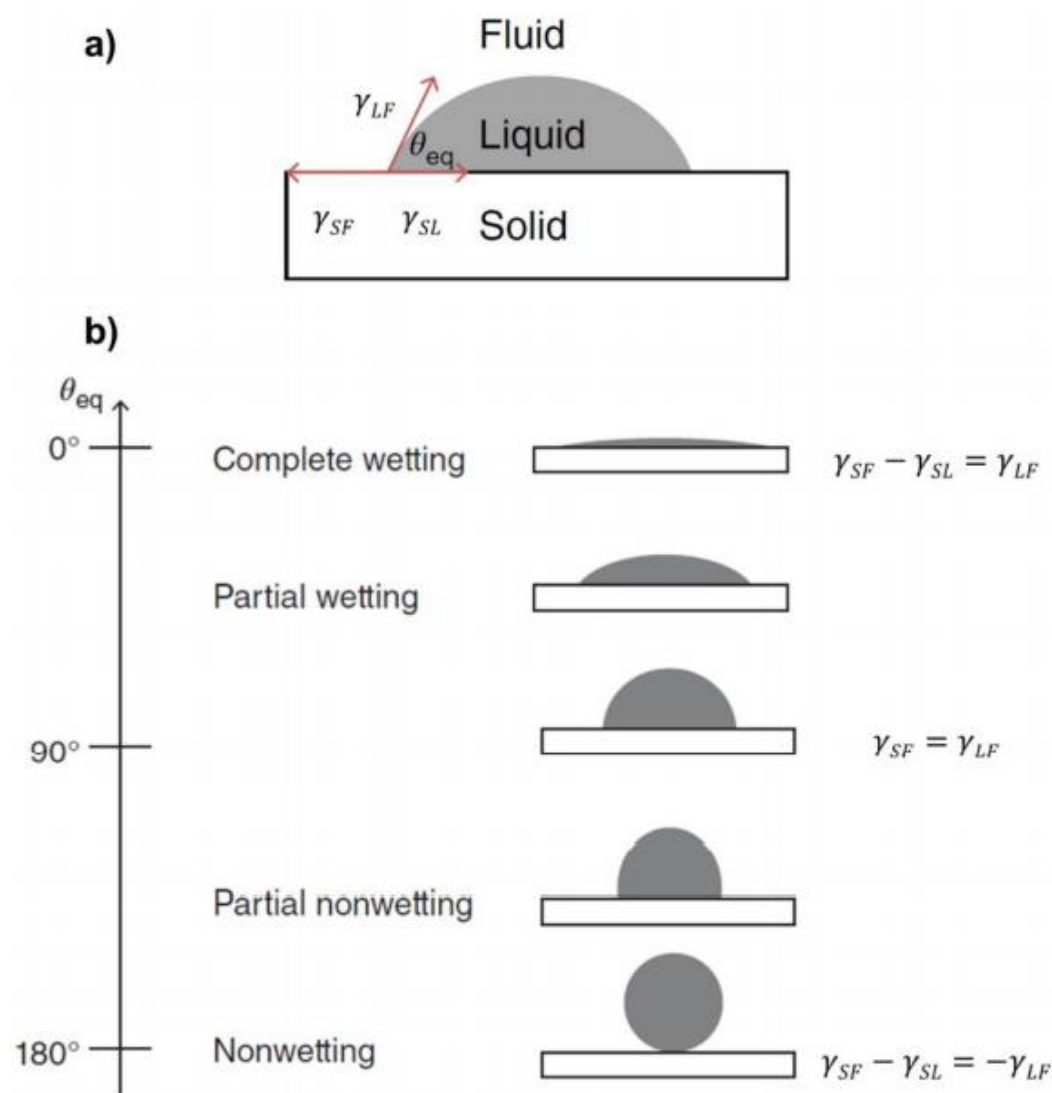
Την έκταση της εξάπλωσης της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια την καθορίζει η γωνία επαφής κατά την ισορροπία (θ_{eq}), η οποία ορίζεται ως η γωνία μεταξύ της διεπαφής του υγρού/αερίου καθώς αυτή συναντάει την στερεά επιφάνεια. Η υγρή σταγόνα ισορροπεί σε ένα σχήμα, το οποίο ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης επιφάνειας της σταγόνας σε απουσία της βαρύτητας. Ο Gibbs απέδειξε ότι η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας απαιτεί ελαχιστοποίηση του αθροίσματος (ψ) των τριών ενεργειών που συνεισφέρουν μέσω των τριών διεπαφών:

$$\psi = \gamma_{LF}A_{LF} + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SF}A_{SF} \quad (5.11)$$

όπου γ η επιφανειακή τάση, A η επιφάνεια, και οι ονομασίες LF, SL, SF αναφέρονται στις διεπιφάνειες, του συστήματος των τριών υλικών (LF: Liquid-Fluid, SL: Solid-Liquid, SF: Solid-Fluid). Για μία επίπεδη και ομοιόμορφη επιφάνεια, η ελαχιστοποίηση αποδίδει όταν:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} \quad (5.12)$$

Η συμπεριφορά διαβροχής μίας υγρής σταγόνας ανάλογα με την γωνία επαφής απεικονίζεται γραφικά στην [Εικόνα 50](#).



Εικόνα 50: **a)** Μία υγρή σταγόνα πάνω σε στερεό με την ιδανική γωνία επαφής θ_{eq} . **b)** Η συμπεριφορά της υγρής σταγόνας ανάλογα με την τιμή της γωνίας επαφής θ_{eq} . [64]

Σε μία ιδανική περίπτωση όπου ένα υγρό διαβρέχει ομοιόμορφα ένα επίπεδο στερεό, υπάρχει μόνο μία τιμή ισορροπίας της γωνίας επαφής (θ_{eq}). Αλλά, στην πραγματικότητα, ένας αριθμός από σταθερές γωνίες μπορούν να μετρηθούν. Δύο σχετικά επαναλήψιμες γωνίες εμφανίζονται, η μεγαλύτερη η οποία ονομάζεται advancing contact angle (θ_a), και η μικρότερη, η οποία ονομάζεται receding contact angle (θ_r). Η διαφορά μεταξύ των δύο γωνιών συχνά ονομάζεται υστέρηση της γωνίας επαφής.

6 Πειραματική Διάταξη για εκτύπωση MoS₂ σε υπόστρωμα SiO₂

6.1 Διάταξη Εκτύπωσης με φορά ίδια με της βαρύτητας

Σε αυτό το σύστημα τοποθετήθηκε ένα laser βιομηχανικής κλάσης από την εταιρία InnoLas το NANIO-20V-100. Πρόκειται για ένα diode pumped Nd:YAG laser στα 532 nm, με μέγιστη ισχύ εξόδου στα 20 W, συχνότητα λειτουργίας από single pulse έως 500 kHz, ενέργεια παλμού 200 μJ στα 100 kHz, διάρκεια παλμού 40 ns στα 100 kHz και Γκαουσιανό προφίλ δέσμης ($M^2 < 1.4$, TEM₀₀).

Η δέσμη από την έξοδο του laser οδηγείται με σύστημα καθρεπτών μέσα από σύστημα εξασθένησης (πολωτή/πλακιδίου $\lambda/2$) για την ρύθμιση της τελικής ενέργειας παλμού και μέσα από τηλεσκοπική διάταξη για την μεγέθυνση της δέσμης, στην κεφαλή του γαλβανομετρικού συστήματος. Η δέσμη φτάνει στην είσοδο της κεφαλής σάρωσης με διάμετρο ~ 14 mm, η οποία είναι η βέλτιστη τιμή για την συγκεκριμένη κεφαλή.

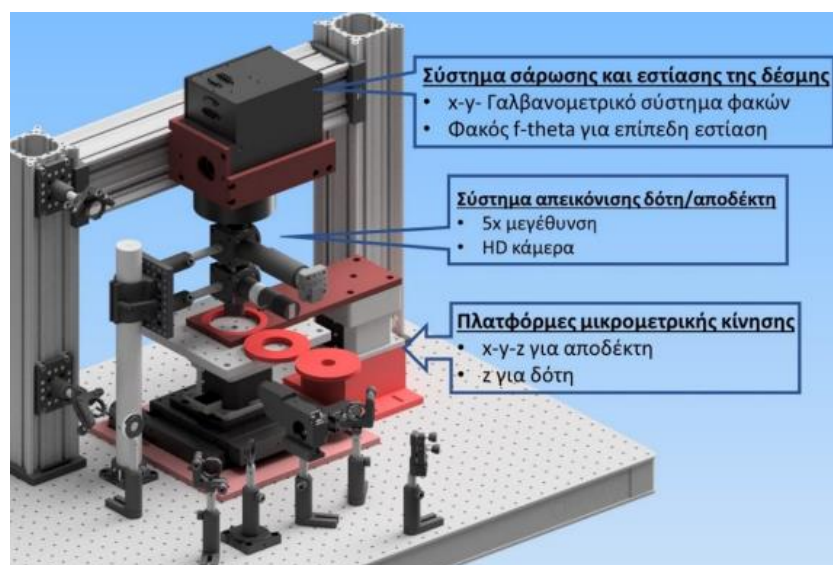
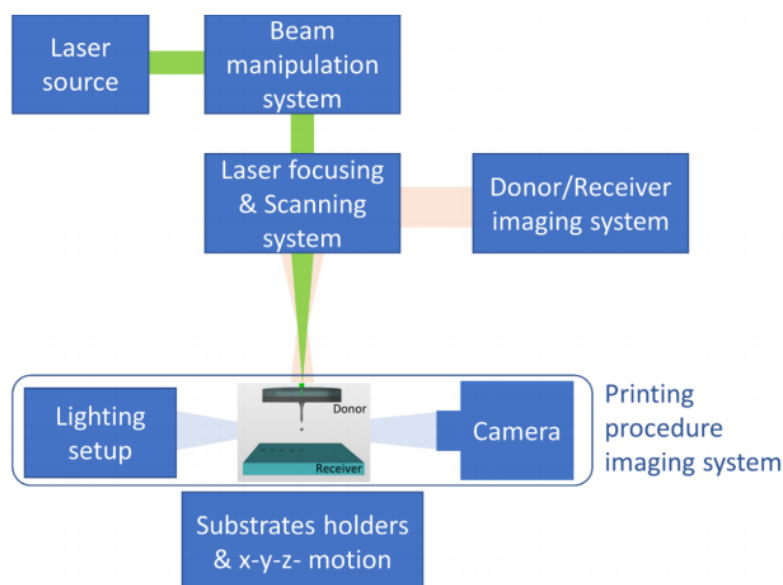
Η κεφαλή σάρωσης της δέσμης είναι αγορασμένη από την εταιρεία SCANLAB και πρόκειται για το μοντέλο intelliSCAN 14. Το συγκεκριμένο μοντέλο έχει συνδυαστεί με κατάλληλο φακό f-theta εστιακής απόστασης 160 mm, κάτι που οδηγεί σε μέγεθος δέσμης στην εστία έως ~ 20 μm και μέγιστη ταχύτητα σάρωσης της δέσμης 5 m/s. Ο φακός εστίασης πρέπει να είναι τύπου f-theta για να εξασφαλιστεί η επίπεδη εστίαση σε μία επιφάνεια εργασίας 80x80 mm².

Με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά το σύστημα αυτό μας δίνει την δυνατότητα να δουλεύουμε με single pulse mode, για την μελέτη της εκτύπωσης μέσω του συστήματος καταγραφής με την κάμερα υψηλής ταχύτητας, έως και τα 10 kHz με σχετική άνεση, αφού σε αυτήν την συχνότητα το μέγιστο βήμα μεταξύ διαδοχικών παλμών είναι 500 μm. Παράλληλα, είναι δυνατή η επεξεργασία των τυπωμένων υλικών με laser με πολύ πυκνή σάρωση και μεγάλες συχνότητες λειτουργίας, για να επιτευχθεί πυροσυσσωμάτωση σε μικρές σχετικά τιμές ισχύος.

Σε αυτό το σύστημα, εφόσον η σάρωση των δειγμάτων πραγματοποιείται με την σάρωση της δέσμης από την κεφαλή σάρωσης, ο δότης και ο αποδέκτης τοποθετήθηκαν σε πλατφόρμες κίνησης με μόνο στόχο την διευκόλυνση της ευθυγράμμισης ή και της χαρτογράφησης των δειγμάτων. Ο δειγματοφορέας του δότη τοποθετήθηκε πάνω σε έναν μικρομηχανικό κινητήρα κάθετης μετατόπισης από την Standa (8MVT100-25-1), για να έχουμε την δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους της δέσμης, αλλάζοντας την θέση στον κατακόρυφο άξονα, εκμεταλλευόμενοι και το γεγονός της γκαουσιανής δέσμης και της απουσία μάσκας διαμόρφωσης του σχήματος της δέσμης πριν τον f-theta. Ο σχεδιασμός αυτού του δειγματοφορέα δότη έδινε την δυνατότητα χρήσης υποστρωμάτων δοτών κυκλικού σχήματος και διαμέτρων 25, 50, 80 mm αντίστοιχα ώστε να ταιριάζει με τη μέγιστη επιφάνεια σάρωσης της κεφαλής. Ο δειγματοφορέας του υποστρώματος αποδέκτη τοποθετήθηκε πάνω σε ένα σύστημα κίνησης στις τρεις διαστάσεις, αγορασμένο από την Standa (8-0050 - 3-axis), παρέχοντας έτσι την δυνατότητα της ανεξάρτητης κίνησης του αποδέκτη τόσο ως προς

6.1 Διάταξη Εκτύπωσης με φορά ίδια με της βαρύτητας

τον δότη αλλά και ως προς την δέσμη, διευκολύνοντας έτσι την ευθυγράμμιση του. Παράλληλα, ο κάθετος άξονας κίνησης παρείχε την δυνατότητα ρύθμισης του κενού μεταξύ δότη και αποδέκτη.



Εικόνα 51: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μικροεναπόθεσης υλικών με χρήση laser που βρίσκεται στο εργαστήριο του τομέα Φυσικής. Το σύστημα εκτύπωσης με γαλβανομετρικούς καθρέπτες επίπεδης σάρωσης και φορά εκτύπωσης ίδια με της βαρύτητας. Τριδιάστατη απεικόνιση του συστήματος. [60]

Οπτικά Συστήματα

Η δέσμη οδηγείται μέσα από ένα σύστημα φακών που δρα ως τηλεσκόπιο, ενός αποκλίνοντος ($f = -100$ mm) και ενός συγκλίνοντος ($f = +200$ mm) φακού σε απόσταση μεταξύ τους ίση με 100 mm, μεγεθύνοντας την διάμετρο της δέσμης κατά 2 φορές. Στη συνέχεια, η μεγεθυμένη δέσμη οδηγείται μέσω μιας σειράς κατόπτρων πάνω σε μια μεταβλητή μάσκα ώστε να επιλεγθεί μια ομοιογενής περιοχή της δέσμης (όσον αφορά στην ενέργεια).

Η προβολή του ανοίγματος της μεταβλητής μάσκας γίνεται μέσω ενός συγκλίνοντος φακού ($f = +50$ mm), δηλαδή του αντικειμενικού φακού. Η δέσμη προβάλλεται στο σημείο απεικόνισης στη επιφάνεια του δότη (διαφανούς φορέα/υλικού προς εναπόθεση) σύμφωνα με τη σχέση:

$$S = f \frac{M + 1}{M} \quad (6.1)$$

Όπου f η εστιακή απόσταση του φακού και M ο παράγοντας μεγέθυνσης/σμίκρυνσης:

$$M = \frac{\text{Image size } (D_2)}{\text{Object size } (D_1)} \quad (6.2)$$

Η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού με το υπόστρωμα δότη προσδιορίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$S' = M * S \quad (6.3)$$

Τέλος, ένας εξασθενητής (attenuator) της δέσμης προσαρμοσμένος σε περιστροφική βάση, παρείχε τη δυνατότητα να ρυθμίζεται η πυκνότητα ενέργειας.

6.2 Σύστημα καταγραφής με κάμερα υψηλής ταχύτητας

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγράψουμε ξεχωριστά και με λίγο μεγαλύτερη λεπτομέρεια το σύστημα απεικόνισης της εκτύπωσης με την κάμερα υψηλής ταχύτητας καθώς μεγάλο μέρος της μελέτης της τεχνικής LIFT πραγματοποιήθηκε με την καταγραφή του φαινομένου με αυτό το σύστημα. Στην [Εικόνα 52](#) απεικονίζεται η διάταξη εκτύπωσης, η θέση και η κατεύθυνση με την οποία τοποθετείται το σύστημα καταγραφής της εκτύπωσης. Ο στόχος είναι η καταγραφή της εξέλιξης του πίδακα από την δημιουργία του στο υπόστρωμα δότη μέχρι την κατάληξή του σε εκτυπωμένη σταγόνα πάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στη μικρή απόσταση μεταξύ δότη/αποδέκτη που σε κανονικές συνθήκες εκτύπωσης είναι μικρότερη ή ίση με 100 μm .

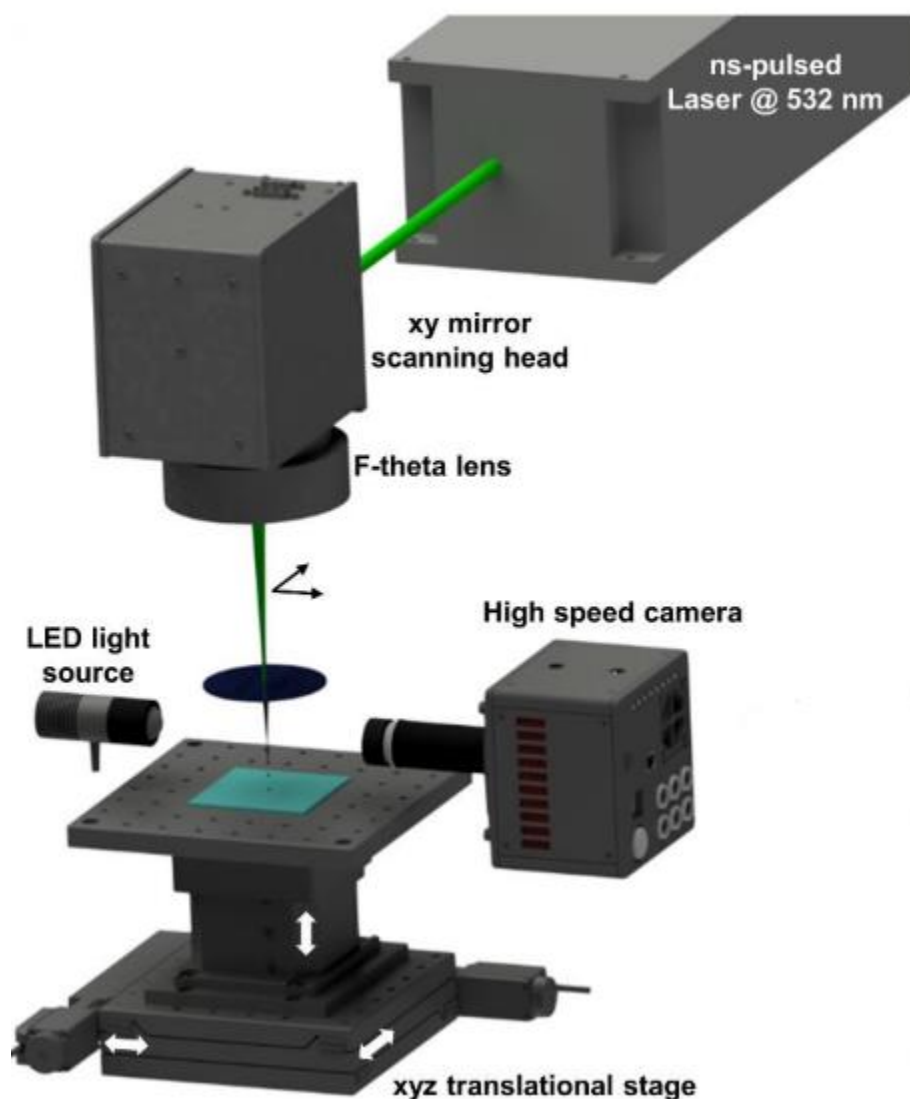
Για να μπορέσουμε να απεικονίσουμε αυτό το φαινόμενο, το οποίο εκτυλίσσεται σε ένα μικρό κενό μερικών εκατοντάδων μm μεταξύ δότη - αποδέκτη, αρχικά είναι απαραίτητο ένα σύστημα φακών σε διάταξη μικροσκοπίου με την κατάλληλη μεγέθυνση κάθε φορά, ώστε να είναι ευδιάκριτο το φαινόμενο, αλλά ταυτόχρονα η μεγέθυνση να είναι ανάλογη της επιτρεπόμενης ανάλυσης που μπορεί να έχει η εικόνα, καθώς αυτή μειώνεται με την αύξηση της ταχύτητας της κάμερας, λόγω πεπερασμένου προσωρινού αποθηκευτικού χώρου της τελευταίας.

Η χρήση κάμερας υψηλής ταχύτητας είναι απαραίτητη, όπως αναφέρθηκε ήδη, εξαιτίας των μεγάλων ταχυτήτων που αναπτύσσει ο πίδακας και της μικρής απόστασης που έχει να διανύσει. Η κάμερα που επιλέχθηκε για την διάταξη αυτή ήταν της εταιρείας Photron από την σειρά FASTCAM Mini και ειδικότερα το μοντέλο AX100. Το συγκεκριμένο μοντέλο παρείχε την δυνατότητα λειτουργίας σε ταχύτητες καταγραφή έως και 540 kfps με αναλύσεις οι οποίες θα επέτρεπαν την καταγραφή της διαδικασίας της εκτύπωσης. Ταυτόχρονα η κάμερα παρείχε την δυνατότητα χρήσης υπερταχέος κλείστρου, όπου για λειτουργία έως και 300 kfps μπορούσε να μείνει ανοιχτό μόνο για 1 μs , κάτι που έδινε αρκετά ευδιάκριτα στιγμιότυπα ειδικά στις ταχύτητες κοντά στο κάτω όριο εκτύπωσης.

Άλλο ένα κρίσιμο στοιχείο της συγκεκριμένης διάταξης είναι ο φωτισμός του φαινομένου σε συνδυασμό με την ευαισθησία του αισθητήρα. Η υιοθέτηση της μέγιστης ταχύτητας κλείστρου με την οποία αυτό μένει ανοιχτό μόνο για 1 μs , μειώνει αρκετά τον αριθμό των φωτονίων που καταφέρνουν να περάσουν και να καταγραφούν από τον αισθητήρα με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η καταγραφή του φαινομένου. Επιπρόσθετα, οι μικρές αποστάσεις δότη/αποδέκτη ενισχύουν το πρόβλημα αυτό, καθώς ισχυρά φώτα παρέχουν δέσμες μεγάλων διαμέτρων πολλών εκατοστών, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό να μην περνάει ποτέ από το μικρό κενό δότη/αποδέκτη και ο φωτισμός να είναι ανεπαρκής. Σε αυτό το πρόβλημα δίνει λύση, κατ' αρχήν, η καλή ευαισθησία του αισθητήρα της κάμερας (ISO 40000), καθώς χρειάζονται πολύ λιγότερα ηλεκτρόνια να διεγερθούν ανά pixel για να ανταποκριθεί ο αισθητήρας. Επιπρόσθετα για να γίνει εφικτή η καταγραφή του φαινομένου μέσα στο μικρό κενό δότη/αποδέκτη, οδηγήσαμε το φως ενός LED υψηλής ισχύος (840 mW) να περάσει μέσα από το κενό δότη/αποδέκτη, εστιάζοντας την δέσμη με ένα σύστημα φακών με μεγάλη εστιακή απόσταση, προσέχοντας το φαινόμενο να λαμβάνει χώρα

6.2 Σύστημα καταγραφής με κάμερα υψηλής ταχύτητας

μετά την εστία του συστήματος ώστε να φωτίζονται επαρκώς τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη. Με αυτό το τρόπο, καταφέρνουμε να εκμεταλλευτούμε μεγαλύτερο ποσοστό της δέσμης και να μπορεί να πραγματοποιηθεί η καταγραφή του φαινομένου. Το φαινόμενο παρεμβάλλεται μεταξύ του φωτός και της κάμερας με αποτέλεσμα στην κάμερα να καταγράφεται η σκιά του πίδακα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.



Εικόνα 52: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης εκτύπωσης και του συστήματος απεικόνισης της διαδικασίας εκτύπωσης με την κάμερα υψηλής ταχύτητας. [60]

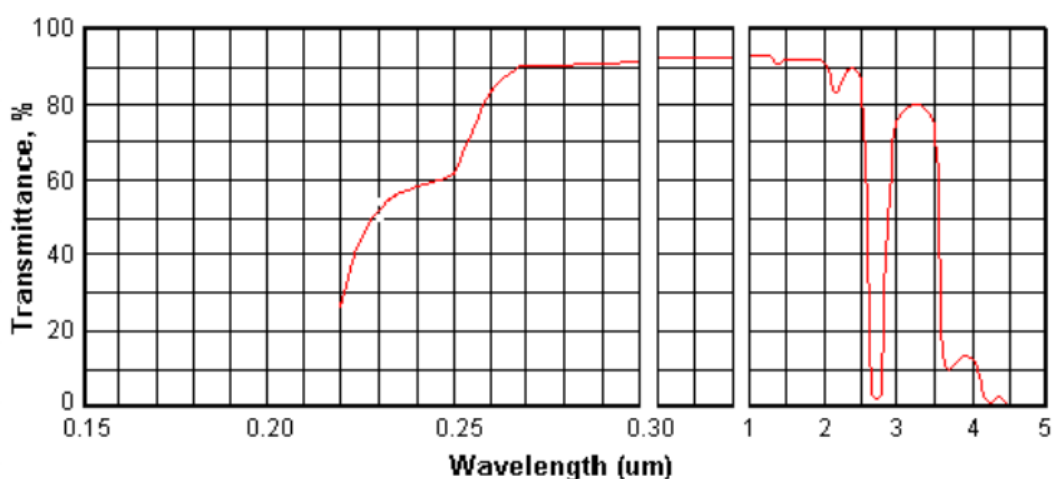
7 Πειραματική Διαδικασία εκτύπωσης MoS₂ σε υπόστρωμα SiO₂

7.1 Εισαγωγή

Στην διάθεση μας είχαμε μελάνι MoS₂ το οποίο μέσω της μεθόδου LIFT θέλαμε να εκτυπώσουμε σε υπόστρωμα SiO₂. Πιο συγκεκριμένα ο διαφανής φορέας-δότης ονομάζεται και Fused Quartz Window, διαμέτρου 80mm και πάχους 3mm, και επιστρώσαμε πάνω σε αυτό υγρό MoS₂ πάχους περίπου 10 μm. Το Fused Quartz Window είναι πιο σκληρό από το συνηθισμένο γυαλί με σταθερότητα υψηλής θερμοκρασίας έως 1050°C και υψηλή αντοχή σε θερμικό σοκ. Το Fused Quartz διαθέτει επίσης χημική αντοχή και η ανθεκτικότητά του το καθιστά υλικό οικονομικής τιμής. Το quartz window είναι διαφανές στην ακτινοβολία για μήκη κύματος από 260 nm έως λίγο πάνω από 2 μm όπως φαίνεται και στην [Εικόνα 53](#) παρακάτω και είναι μια καλή επιλογή για βιομηχανικές και οπτικές εφαρμογές. Μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγάλες διαμέτρους και πάχη και σε προσαρμοσμένες επιλογές. Η UQG Optics διαθέτει μια σειρά τυπικών μεγεθών και πάχους. Χρησιμοποιείται σε όλες τις βιομηχανίες, συνήθως σε λαμπτήρες, όργανα, προβολείς και προστασία ευαίσθητου εξοπλισμού. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες τεχνικές πληροφορίες για το Fused Quartz Window καθώς και για το μελάνι MoS₂ που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την πειραματική διαδικασία. [65]

Τεχνικές πληροφορίες για Fused Quartz Window

Παρακάτω παρατίθενται οι τεχνικές πληροφορίες για το διαφανή φορέα-δότη που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο. Δεδομένου ότι χρησιμοποιήσαμε Laser μήκους κύματος στα 532nm, η τιμή του συντελεστή διάδοσης για αυτό το μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι περίπου 90%.



Εικόνα 53: Φάσμα διάδοσης H/M ακτινοβολίας για το Fused Quartz Window όπως δίνεται από το φύλλο δεδομένων του κατασκευαστή. [65]

7.1 Εισαγωγή

Επίσης δίνονται και οι πληροφορίες για την σύσταση του υλικού καθώς και για τις μηχανικές, θερμικές, διηλεκτρικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του.

Chemical Impurities													
Typical mean value (ppm)													
Al	Co	Ca	B	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Ti	OH
18	0.01	0.4	0.03	0.02	0.2	0.6	0.4	0.02	0.06	0.8	0.02	1.2	200

Physical Properties	
Density	2.20g/cm ³
Hardness	580 KHN 100
Tensile Strength	4.8x10 ⁷ Pa (N/mm ²)
Compressive Strength	> 1.1x10 ⁹ Pa
Coefficient of Thermal Expansion	5.5x10 ⁻⁷ cm/cm.°C (20°C-320°C)
Thermal Conductivity	1.4 W/m.°C
Specific Heat	670 J/kg.°C
Softening Point	1700°C
Annealing Point	1215°C
Electrical Resistance	7x10 ⁷ ohm.cm (350°C)
Dielectric Constant	3.74 (10 GHz)
Dielectric Strength	3.7 x 10 ⁷ V.m ⁻¹
Dielectric Loss Factor	0.0002 (10 GHz)

Πίνακας 1: Μηχανικές, θερμικές, διηλεκτρικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. [65]

Εφόσον δώσαμε τις πληροφορίες για το διαφανή φορέα-δότη που χρησιμοποιήσαμε παρακάτω στον [Πίνακα 2](#) δίνονται αναλυτικά οι πληροφορίες που σχετίζονται με το μελάνι MoS₂ που μας ενδιαφέρει να εκτυπώσουμε.

7.1 Εισαγωγή

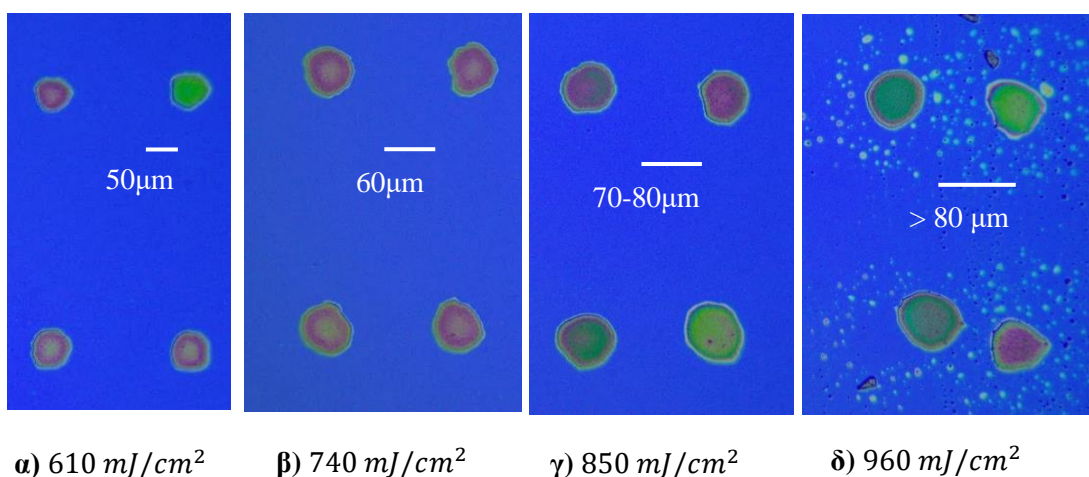
Τεχνικές πληροφορίες για το μελάνι MoS₂

Properties	
Related Categories	Carbon Nanomaterials , Graphene and 2D Materials Ink , Graphene and Graphene Oxide , Inks for Printing Applications , Materials Science , More...
Quality Level	100
description	Resistivity: 10-100 kΩcm (thermally annealed 400 °C for 3 hours in Ar/H₂ environment, film thickness >150 nm)
form	dispersion
composition	Solid content, 3.0-3.85%
color	green
particle size	≤0.4 μm
surface tension	30-35 dyn/cm
viscosity	4-11 mPa.s(25 °C) (shear viscoisty at 1000 s⁻¹, 25 °C)
bp	213-218 °C (Terpineol)
density	0.9-1.1 g/mL at 25 °C

Πίνακας 2: Ιδιότητες μελανιού MoS₂ όπως έχουν δοθεί από τον κατασκευαστή. [66]

7.2 Εξάρτηση μεγέθους της σταγόνας από την ένταση του laser

Η ένταση του laser ρυθμίζεται μέσω των οπτικών συστημάτων εξασθένισης το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να ρυθμίζουμε την ένταση μέσω της περιστροφής ενός πολωτικού φακού. Ειδικότερα, ξεκινήσαμε από πυκνότητα ενέργειας ίση με 610 mJ/cm^2 και καταλήξαμε σε 960 mJ/cm^2 . Για την εκτέλεση αυτού του πειράματος οι παράμετροι του laser είχαν ρυθμιστεί ως εξής: Διάρκεια παλμού 20ns, φακός f-theta 170mm, και ο δότης τοποθετήθηκε στην εστιακή απόσταση του φακού κατά τον κατακόρυφο άξονα z, με διάμετρο laser στην εστία ίση με 40 μm . Πρέπει επίσης να σημειωθεί πως η απόσταση του δότη και του αποδέκτη ήταν ρυθμισμένη στα 300 μm . Έπειτα, με την χρήση μικροσκοπίου και ύστερα από μεγέθυνση 10x καταγράψαμε για κάθε ενέργεια τα μορφολογικά στοιχεία των εκτυπωμένων σταγόνων. Παρακάτω ακολουθούν οι εικόνες των μετρήσεων του μικροσκοπίου για κάθε τιμή της ενέργειας.



Εικόνα 54: Δομές σταγόνων για 300 μm απόσταση δότη – αποδέκτη σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του Laser.

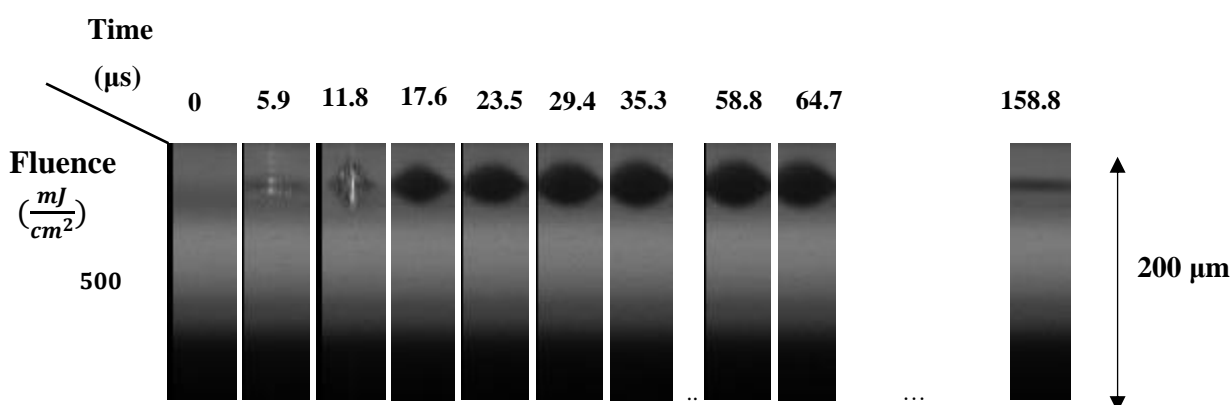
Είναι ξεκάθαρο από την [Εικόνα 54](#) πως όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser τόσο αυξάνεται και η διάμετρος των εκτυπωμένων δομών. Επίσης, φαίνεται πως όταν φτάσει μια υψηλή τιμή η πυκνότητα ενέργειας παρατηρούνται ατέλειες και ανομοιομορφίες στην δομή που εκτυπώσαμε και υπάρχει μεγάλος διασκορπισμός της σταγόνας σε τυχαίες κατευθύνσεις.

7.3 Καταγραφή με κάμερα υψηλής ταχύτητας (High Speed Camera)

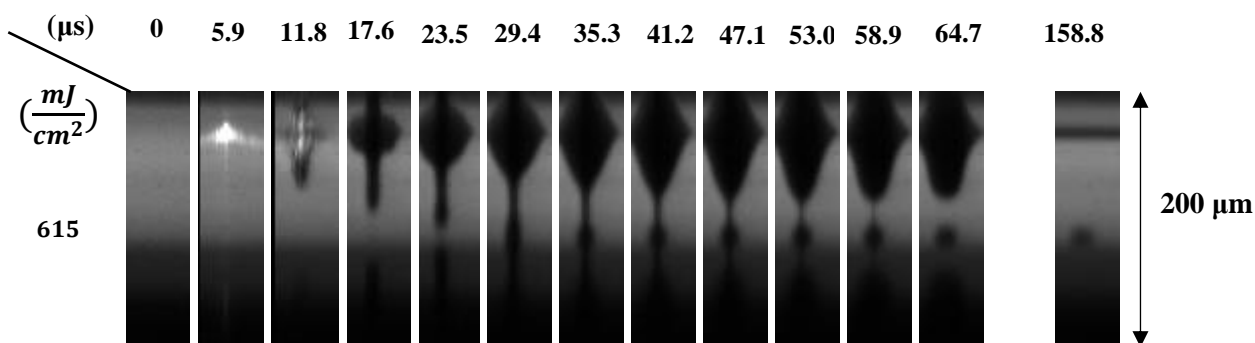
Στην συνέχεια τοποθετήσαμε την κάμερα υψηλής ταχύτητας για να καταγράψουμε την ροή του υγρού πίδακα, να παρατηρήσουμε την ενέργεια κατωφλίου του laser, να υπολογίσουμε την μέση ταχύτητα της ροής μέσω των στιγμιότυπων της κάμερας και τέλος να υπολογίσουμε τον όγκο της κάθε σταγόνας σε κάθε περίπτωση αλλά και την γωνία επαφής (contact angle) που έχει αναλυθεί στην [Παράγραφο 5.5.3](#).

Πραγματοποιήσαμε το πείραμα για δύο διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ του δότη και του αποδέκτη. Συγκεκριμένα, λάβαμε μετρήσεις για 200 μm απόσταση, όπου μεταβάλλαμε την πυκνότητα ενέργειας από 500 έως 1100 mJ/cm^2 και για 300 μm απόσταση, όπου μεταβάλλαμε πυκνότητα ενέργειας από 406 έως 960 mJ/cm^2 . Η κάμερα καταγράφει 170.000fps.

7.3.1 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200 μm

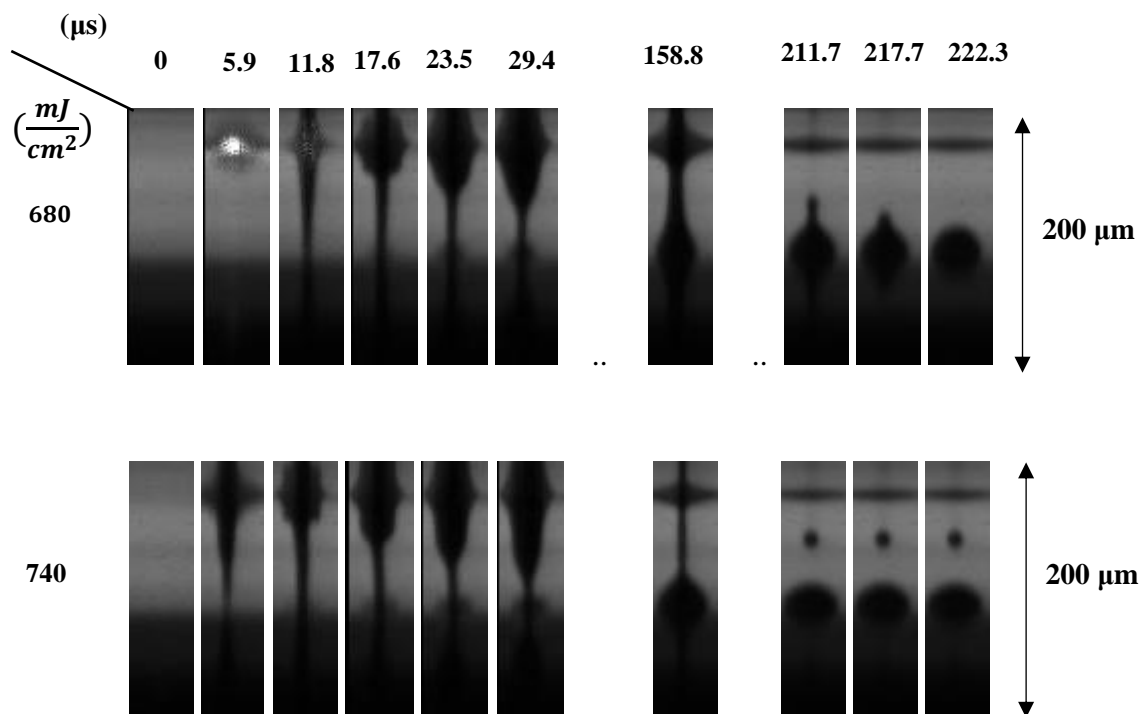


Εικόνα 55: Εξέλιξη ροής για πυκνότητα ενέργειας 500 mJ/cm^2 . Από τον χρόνο 35.5 μs έως 58.8 μs και από 64.7 μs έως τον χρόνο 158.8 μs έχουν παραλειφθεί οι εικόνες διότι δεν δίνουν κάποια επιπλέον πληροφορία. Είναι εμφανές πως η ενέργεια του laser δεν επαρκεί για την δημιουργία υγρού πίδακα.



Εικόνα 56: Εξέλιξη ροής για πυκνότητα ενέργειας 615 mJ/cm^2 . Αυτό είναι το ενεργειακό κατώφλι του laser ώστε να παραχθεί πίδακας.

7.3 Καταγραφή με κάμερα υψηλής ταχύτητας (High Speed Camera)



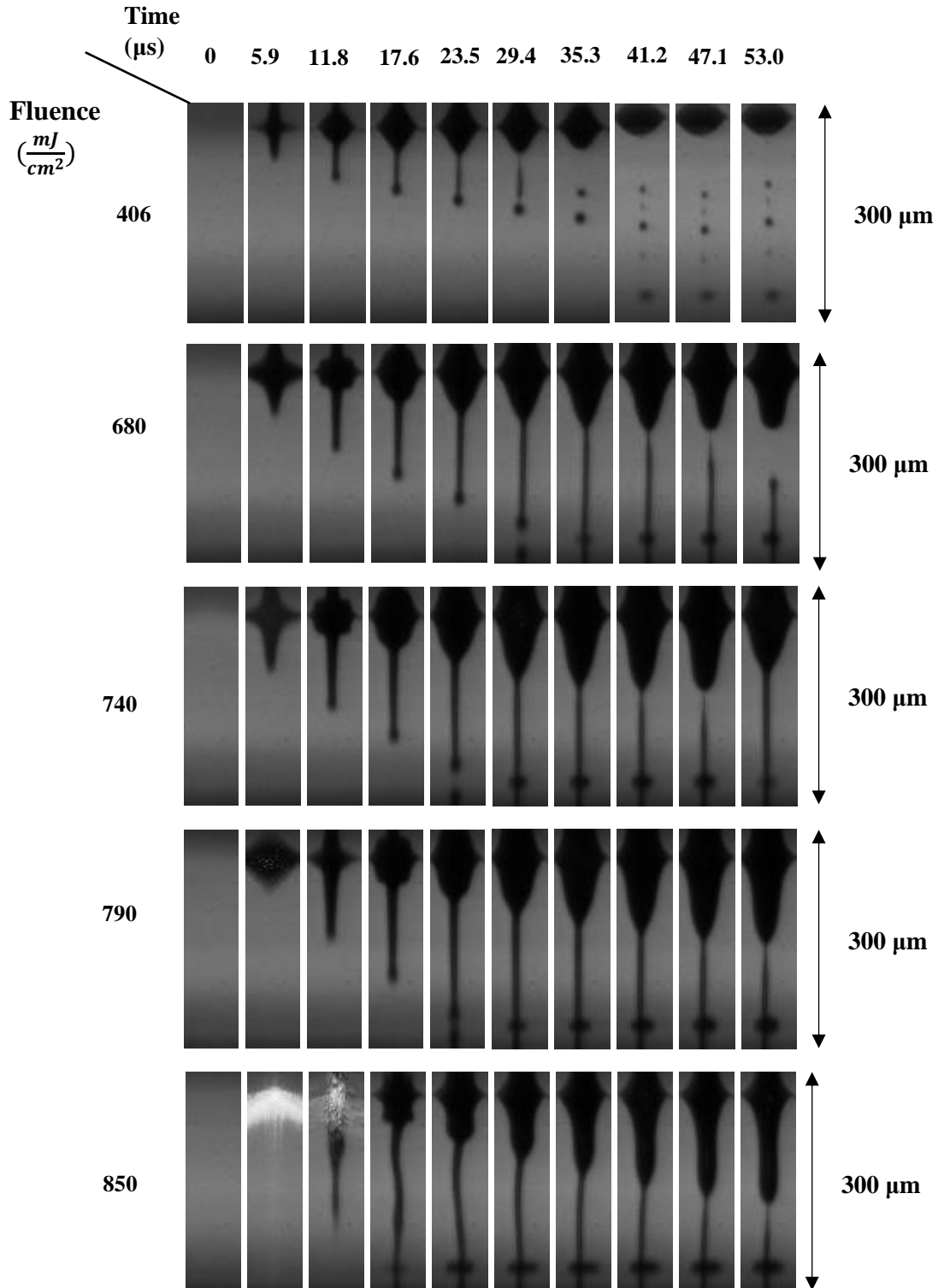
Εικόνα 57: Εξέλιξη της ροής για πυκνότητες ενέργειας 680 mJ/cm^2 και 740 mJ/cm^2

Συμπεράσματα

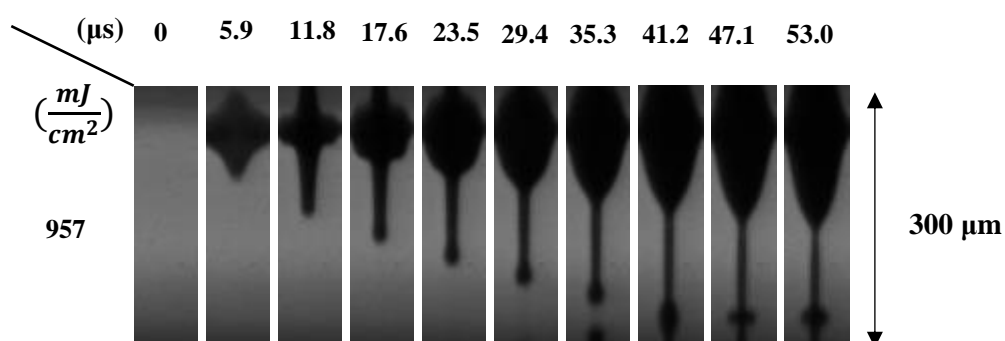
Συνολικά, βρήκαμε μέσω των καταγραφών την ενέργεια κατωφλίου (threshold) του laser για την οποία δημιουργείται πίδακας. Έπειτα, με την αύξηση της ενέργειας παρατηρήθηκε πως η ροή επιταχύνεται και ότι η σταγόνα σχηματίζεται σε μεταγενέστερο χρόνο σε σχέση με τις μικρότερες ενέργειες. Για παράδειγμα στην [Εικόνα 56](#), την χρονική στιγμή $158. \mu\text{s}$ έχει ήδη αποκοπεί η σταγόνα από τον πίδακα και έχει προσκρούσει στο υπόστρωμα. Ενώ στην [Εικόνα 57](#), όπου έχουμε μεγαλύτερη ενέργεια, παρατηρούμε ότι την χρονική στιγμή $158.8 \mu\text{s}$ η ροή ακόμη δεν έχει διαχωριστεί μέχρι την χρονική στιγμή $217.7 \mu\text{s}$ όπου πλέον η σταγόνα έχει αποκοπεί και βρίσκεται πάνω στο υπόστρωμα. Ο λόγος για τον οποίον συμβαίνει αυτό είναι πως η μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας του laser θα έχει ως αποτέλεσμα να μεταφερθεί μεγαλύτερη ποσότητα όγκου υγρού.

7.3 Καταγραφή με κάμερα υψηλής ταχύτητας (High Speed Camera)

7.3.2 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 300 μm



7.3 Καταγραφή με κάμερα υψηλής ταχύτητας (High Speed Camera)



Εικόνα 58: Εξέλιξη της ροής για πυκνότητες ενέργειας στο εύρος 406 έως 957 mJ/cm^2 .

Συμπεράσματα

Στην περίπτωση όπου η απόσταση ήταν ρυθμισμένη στα $300 \mu\text{m}$ το κατώφλι ενέργειας βρέθηκε να είναι στην τιμή 406 mJ/cm^2 . Από τα γραφήματα ροής φαίνεται η εξάρτηση της δημιουργίας του πίδακα από την ενέργεια του laser αλλά και η ταχύτητα της ροής. Για την ανάλυση των στιγμιότυπων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό PFV4 (Photron FASTCAM Viewer).

7.4 Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής

Από την ανάλυση των εικόνων της ροής που καταγράψαμε με την κάμερα μπορούμε να υπολογίσουμε την ταχύτητα των ροών σε συνάρτηση με την ενέργεια του laser. Με την χρήση του ελεύθερου λογισμικού IMAGEJ υπολογίστηκε η ταχύτητα της ροής σε κάθε καρέ και τελικά μετρήθηκε και η μέση ταχύτητα.

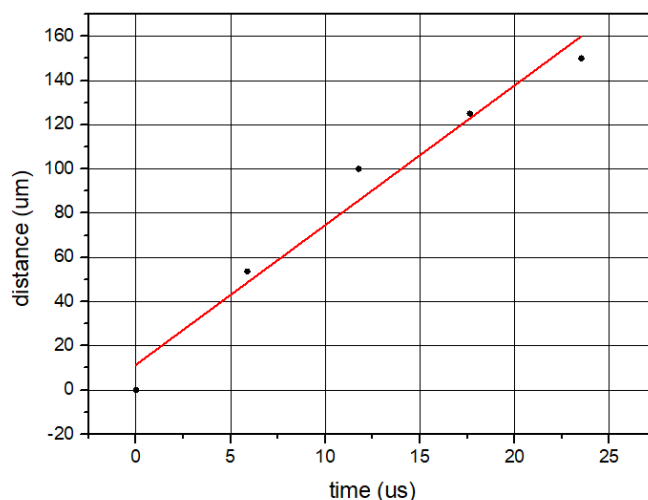
7.4.1 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200 μm

Παρακάτω δίνεται ο Πίνακας 3 με τις μετρήσεις που γίνανε στα συγκεκριμένα διαστήματα και υπολογίζεται κάθε φορά η στιγμιαία ταχύτητα.

Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0.00	0.00	0
5.88	53.57	9.11
11.77	100.00	7.89
17.65	125.00	4.25
23.53	150.00	4.25

Πίνακας 3: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για για πυκνότητα ενέργειας $850 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Με χρήση του παραπάνω πίνακα θα χαράξουμε την γραφική που συνδέει τα μεγέθη απόστασης και χρόνου έτσι ώστε να βρούμε την μέση ταχύτητα. Ο τρόπος με τον οποίο βρίσκουμε την μέση ταχύτητα είναι με την χρήση του λογισμικού Origin όπου κάνουμε fitting της ευθείας με σκοπό να βρούμε την κλίση της γραφικής η οποία συμπίπτει με την μέση ταχύτητα της ροής.

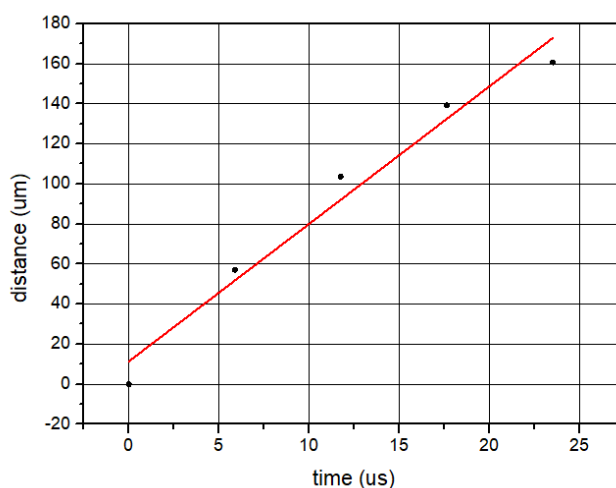


Εικόνα 59: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας $850 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 6.31 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 6.31 m/s .

7.4 Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής

Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0.00	0.00	0
5.88	57.14	9.71
11.77	103.57	7.89
17.65	139.29	6.07
23.53	160.71	3.64

Πίνακας 4: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για πυκνότητα ενέργειας $900 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.



Εικόνα 60: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας $900 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 6.86 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 6.86 m/s .

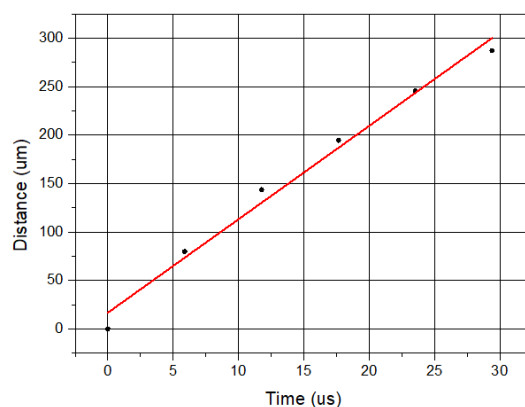
7.4.2 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα $300 \mu\text{m}$

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως και πριν.

Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0.00	0.00	0
5.88	86.60	14.72
11.77	151.55	11.04
17.65	201.03	8.41
23.53	247.42	7.89
29.41	290.72	7.36

Πίνακας 5: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για πυκνότητα ενέργειας $680 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

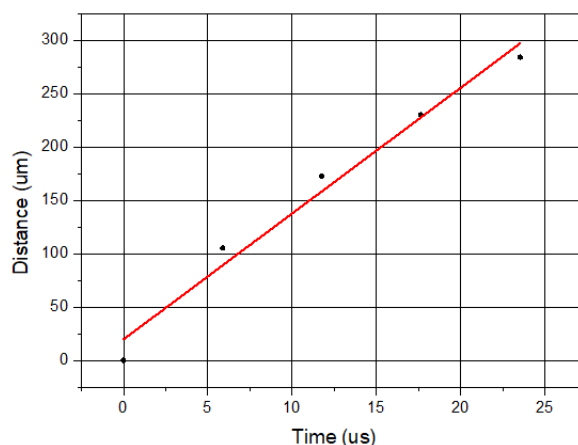
7.4 Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής



Εικόνα 61: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας 680 mJ/cm^2 . μοιρών. Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 9.64 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 9.64 m/s .

Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0.00	0.00	0
5.88	105.32	17.91
11.77	172.34	11.39
17.65	229.79	9.77
23.53	284.04	9.22

Πίνακας 6: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για πυκνότητα ενέργειας 740 mJ/cm^2 .

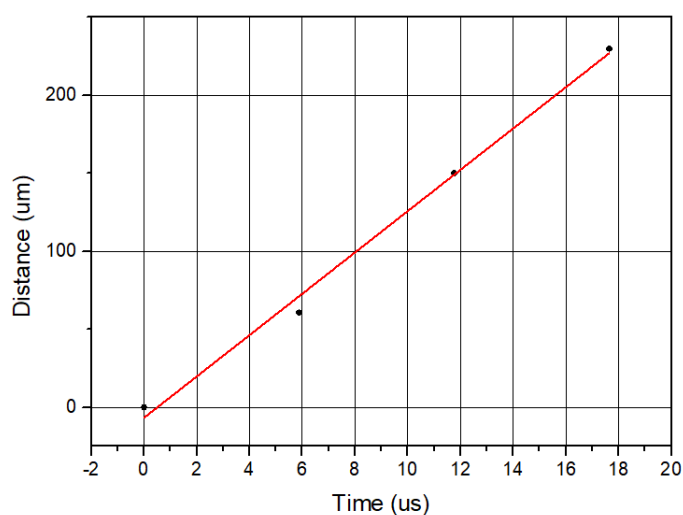


Εικόνα 62: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας 740 mJ/cm^2 . Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 11.77 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 11.77 m/s .

7.4 Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής

Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0.00	0.00	0
5.88	60.64	10.31
11.77	150.00	15.19
17.65	229.79	13.57

Πίνακας 7: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για πυκνότητα ενέργειας 790 mJ/cm^2 .

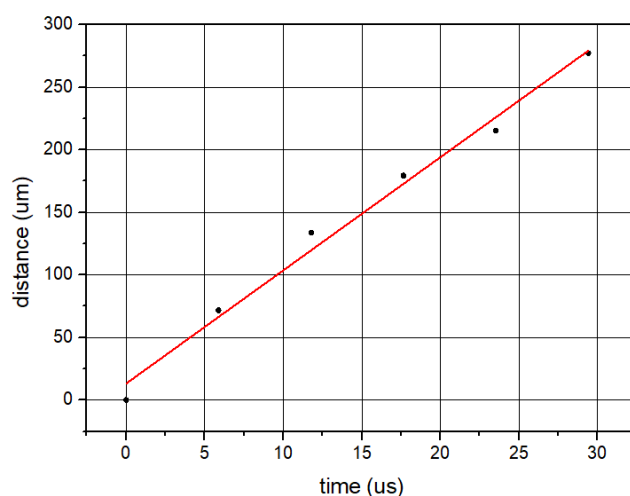


Εικόνα 63: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας 790 mJ/cm^2 . Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 13.23 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 13.23 m/s .

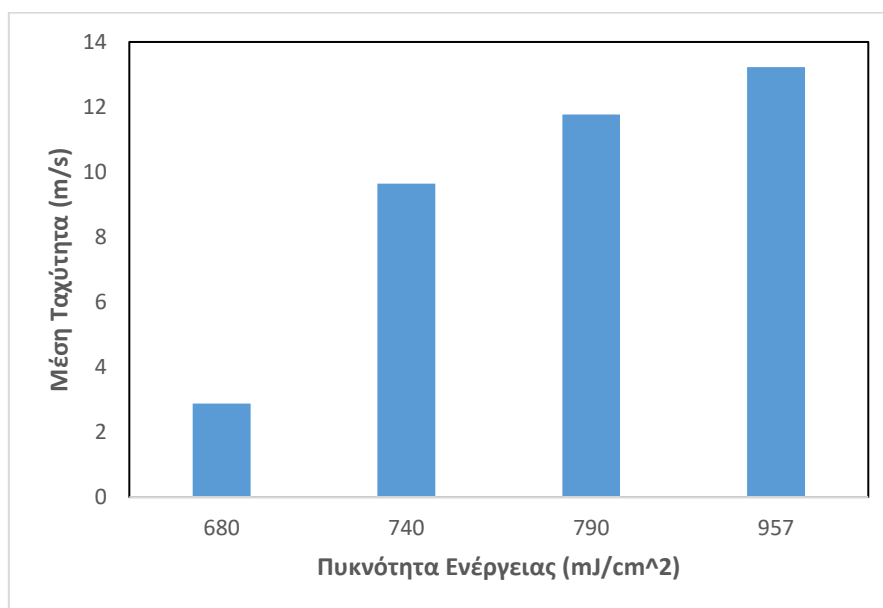
Χρόνος (μsec)	Απόσταση (μm)	Στιγμιαία Ταχύτητα (m/s)
0	0	0
5.88	71.74	12.20
11.77	133.7	10.54
17.65	179.35	7.76
23.53	215.22	6.10
29.41	277.17	10.54

Πίνακας 8: Τιμές χρόνου, απόστασης και στιγμιαίας ταχύτητας της ροής για πυκνότητα ενέργειας 957 mJ/cm^2

7.4 Υπολογισμός μέσης ταχύτητας της ροής



Εικόνα 64: Γραφική παράσταση για πυκνότητα ενέργειας 957 mJ/cm^2 Η κλίση σύμφωνα με το πρόγραμμα Origin υπολογίστηκε 9.04 m/s . Επομένως η μέση ταχύτητα της ροής ανέρχεται στα 9.04 .



Εικόνα 65: Γραφική παράσταση εξάρτησης της μέσης ταχύτητας της ροής από την ενέργεια του laser.

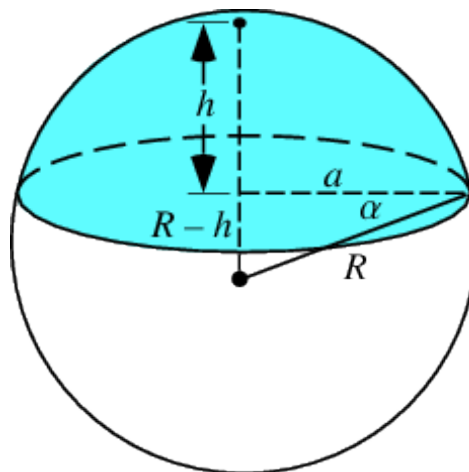
Από την [Εικόνα 65](#) φαίνεται πως όσο αυξάνεται η ενέργεια του laser τόσο αυξάνεται και η μέση ταχύτητα της ροής.

7.5 Υπολογισμός του όγκου και της γωνίας επαφής της σταγόνας

Υπολογίζουμε τον όγκο και την γωνία επαφής (contact angle) της σταγόνας με την βοήθεια του λογισμικού IMAGEJ που μας επιτρέπει να μετρήσουμε μέσω των εικόνων από την κάμερα υψηλής ταχύτητας τις παραμέτρους που χρειαζόμαστε. Επίσης, οι παράμετροι που βρίσκουμε υπεισέρχονται στον επόμενο τύπο υπολογισμού του όγκου.

$$V_{cap} = \frac{1}{6}\pi h(3a^2 + h^2) \quad (7.1)$$

Οι παράμετροι φαίνονται και στην [Εικόνα 67](#).

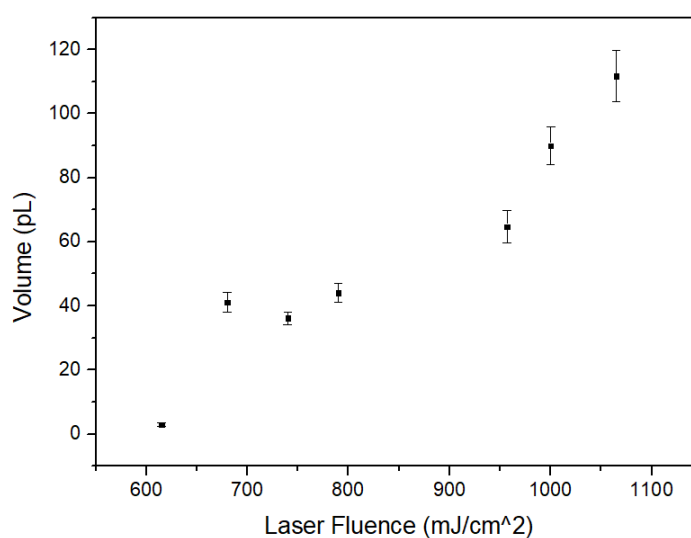


Εικόνα 67: Σχηματική αναπαράσταση προσομοίωσης της σταγόνας για να υπολογιστεί ο όγκος της όταν βρίσκεται πάνω στο υπόστρωμα.

7.5 Υπολογισμός του όγκου και της γωνίας επαφής της σταγόνας

7.5.1 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 200 μm

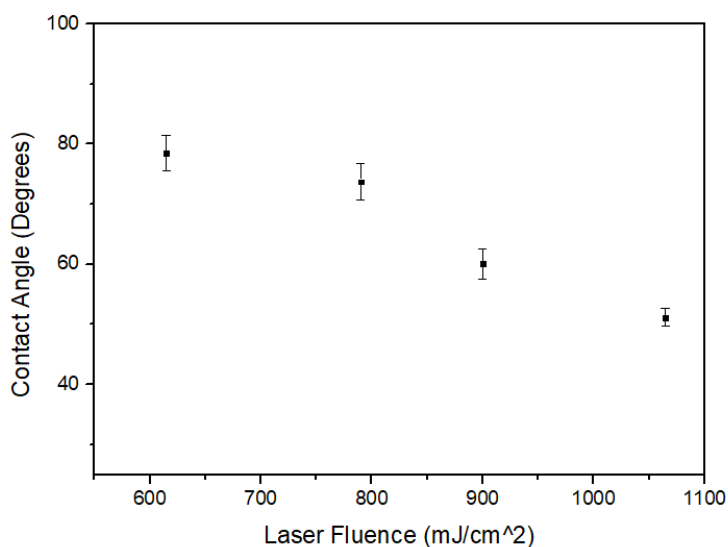
Αφού υπολογίσαμε με το λογισμικό IMAGEJ τις παράμετρος a και h , μέσω της εξίσωσης (7.1) υπολογίσαμε τον όγκο της σταγόνας που βρίσκεται πάνω στο υπόστρωμα και παρουσιάζουμε την γραφική εξάρτηση του όγκου από την ενέργεια του laser.



Εικόνα 66: Γραφική που υποδεικνύει την εξάρτηση του όγκου από την πυκνότητα ενέργειας laser που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση.

Εύκολα γίνεται αντιληπτό πως όσο αυξάνεται η ενέργεια, τόσο αυξάνεται και ο όγκος της σταγόνας. Στην επόμενη γραφική παρουσιάζουμε τις γωνίες επαφής της σταγόνας σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας του laser.

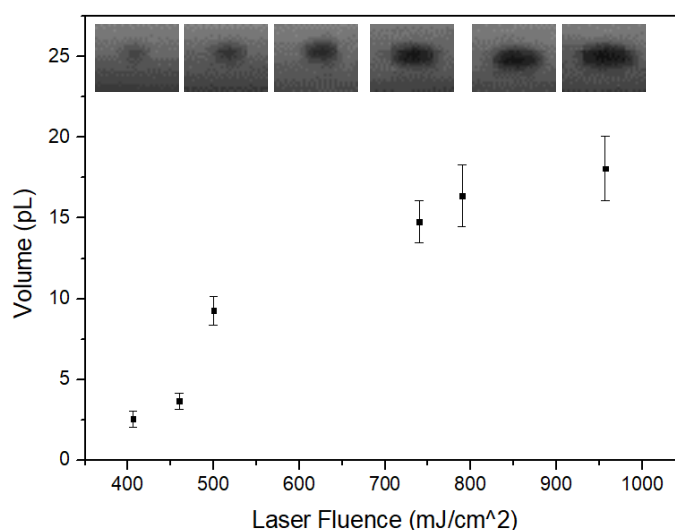
7.5 Υπολογισμός του όγκου και της γωνίας επαφής της σταγόνας



Εικόνα 67: Εξάρτηση της γωνίας επαφής από την ενέργεια laser που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση.

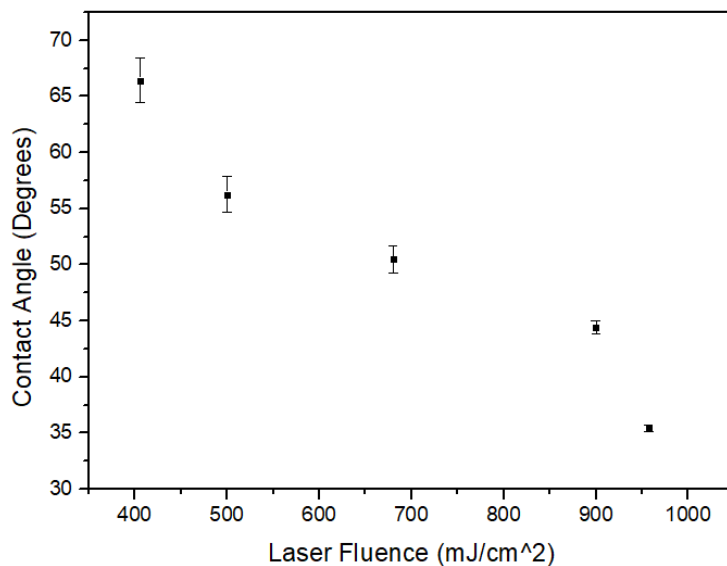
7.5.2 Απόσταση δότη-αποδέκτη στα 300μm

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία για την περίπτωση όπου η απόσταση του δότη από το υπόστρωμα είναι στα 300μm.



Εικόνα 68: Εξάρτηση του όγκου από την ενέργεια laser που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση όπου φαίνονται στο γράφημα και οι εικόνες τις οποίες αναλύσαμε και είναι ξεκάθαρο πως ο όγκος αυξάνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια του laser.

7.5 Υπολογισμός του όγκου και της γωνίας επαφής της σταγόνας

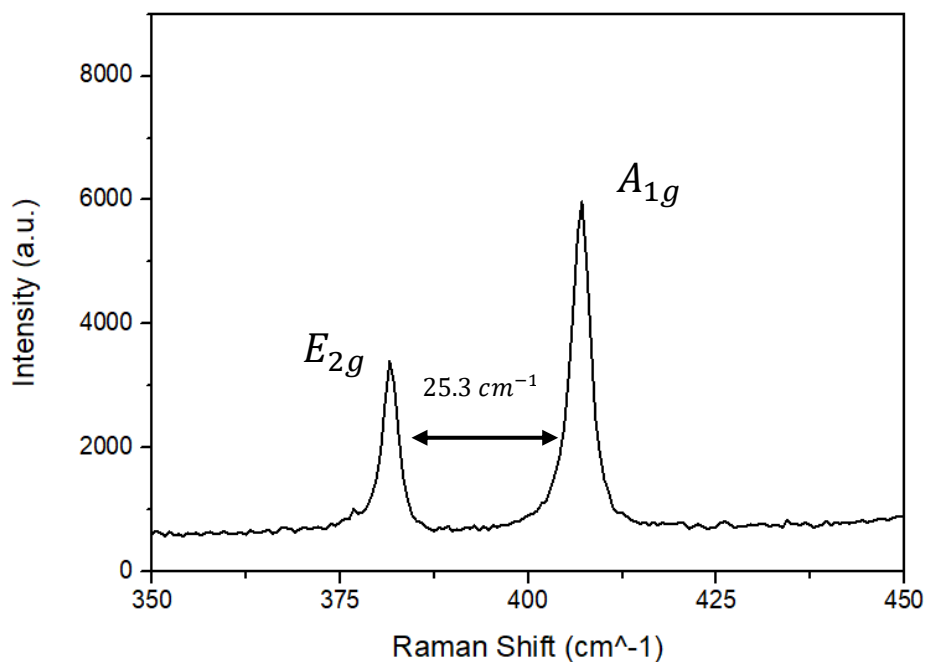


Εικόνα 69: Γραφική εξάρτηση της γωνίας επαφής από την ενέργεια laser που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση.

Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται η ίδια εξάρτηση ανάμεσα στον όγκο της σταγόνας και στην ενέργεια του laser. Η κύρια διαφορά είναι πως στην περίπτωση της απόστασης δότης-αποδέκτη στα 200μm ο όγκος της σταγόνας εμφανίζει πολύ μεγαλύτερες τιμές από ότι στην περίπτωση όπου η απόσταση είναι στα 300μm.

7.6 Φασματοσκοπία Raman

Μετά από την εκτύπωση, προχωρήσαμε σε φασματοσκοπία Raman προκειμένου να καταλάβουμε εάν το υλικό είναι σε δισδιάστατη μορφή ή σε bulk μορφή. Την φασματοσκοπία την κάναμε με χρήση laser μήκους κύματος στα 532nm.

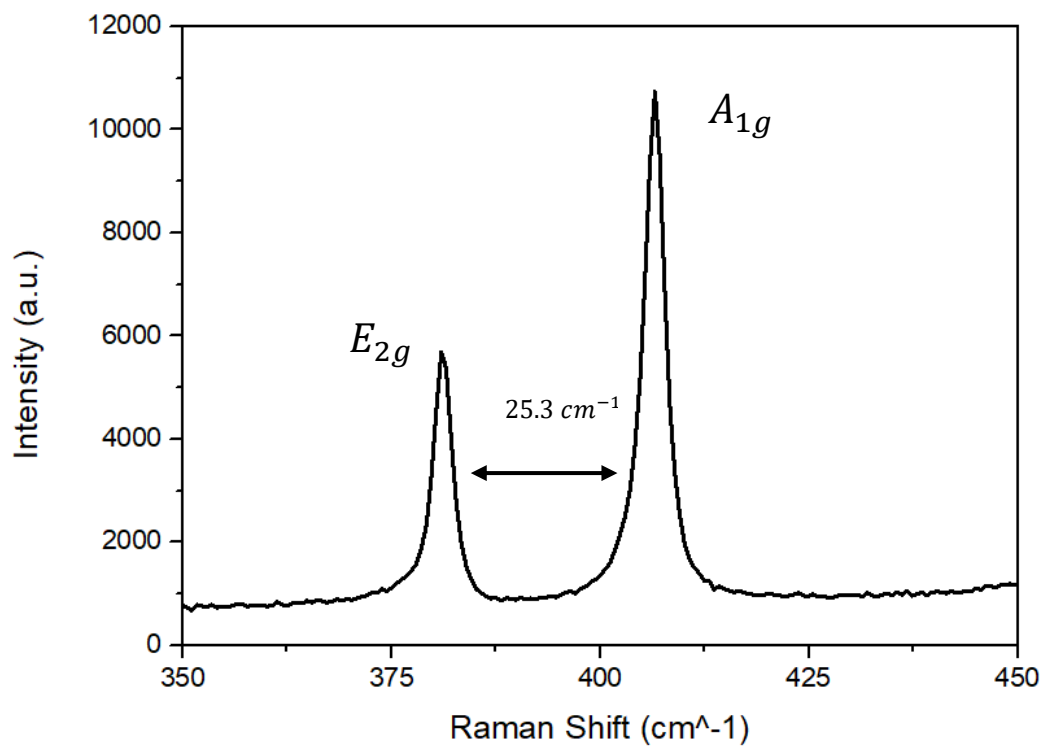


Εικόνα 70: Φασματοσκοπία Raman εκτυπωμένης δομής για πυκνότητα ενέργειας laser στα 850 mJ/cm².

Με την βοήθεια του προγράμματος Origin προσεγγίσαμε την γραφική αυτή με μια βέλτιστη καμπύλη έτσι ώστε να βρούμε με ακρίβεια τις τιμές στον οριζόντιο άξονα που αντιστοιχούν στις κορυφές E_{2g} και A_{1g} αντίστοιχα. Αφού βρέθηκαν οι τιμές αυτές υπολογίσαμε πως η απόσταση των κορυφών είναι 25.3 cm⁻¹. Βάση αυτής της τιμής από την βιβλιογραφία ξέρουμε πως πρόκειται για bulk περίπτωση [67].

Επιχειρήσαμε να ακτινοβολήσουμε κατ' επανάληψη το δείγμα με laser και μετά με φασματοσκοπία Raman να εξετάσουμε εάν έχουν μειωθεί τα στρώματα υλικού ώστε να καταφέρουμε μελλοντικά να δημιουργήσουμε δισδιάστατη δομή (2D – MoS₂) για εφαρμογές σε τρανζίστορ.

7.6 Φασματοσκοπία Raman

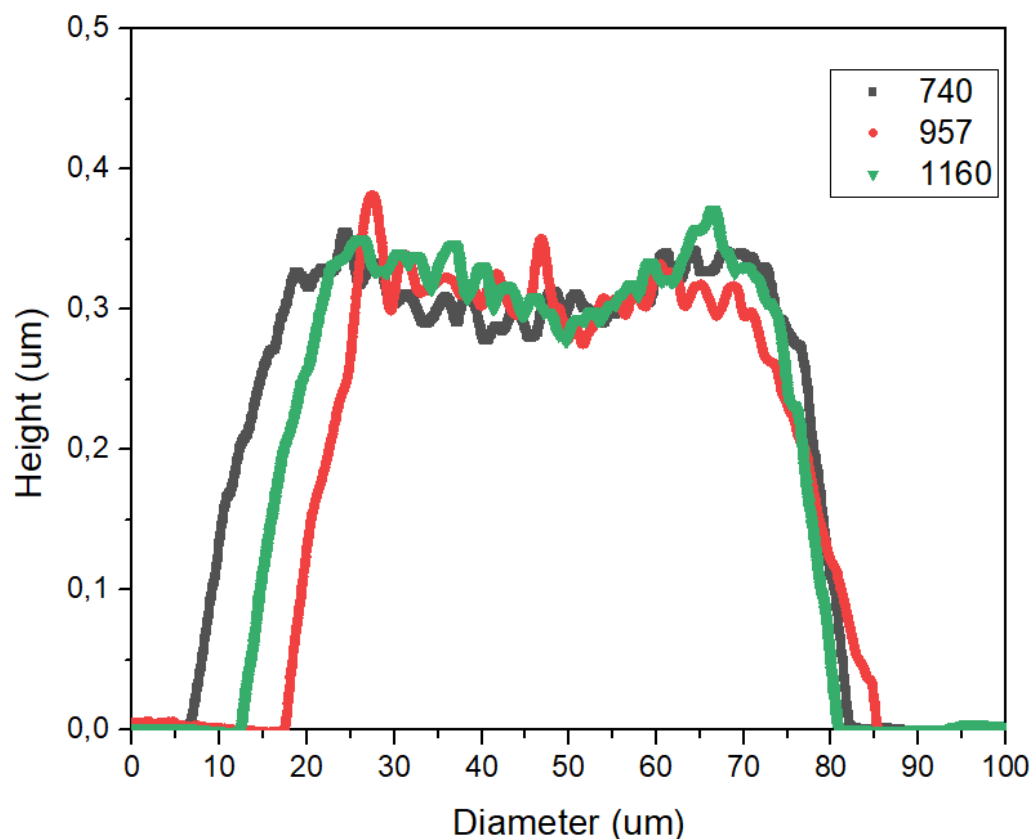


Εικόνα 71: Φασματοσκοπία Raman εκτυπωμένης δομής για πυκνότητα ενέργειας laser στα 1270 mJ/cm².

Όπως φαίνεται η ακτινοβολία δεν άλλαξε καθόλου την απόσταση των δύο κορυφών με αποτέλεσμα να μην έχουμε μείωση στρωμάτων υλικού. Οπότε και πάλι έχουμε bulk μορφή MoS₂.

7.7 Μετρήσεις Profilometer

Το προφιλόμετρο είναι ένα όργανο μέτρησης που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του προφίλ μιας επιφάνειας, προκειμένου να βρεθεί η τραχύτητά του. Γενικότερα χρησιμοποιείται για να αναλυθεί η τοπογραφία μιας δομής.

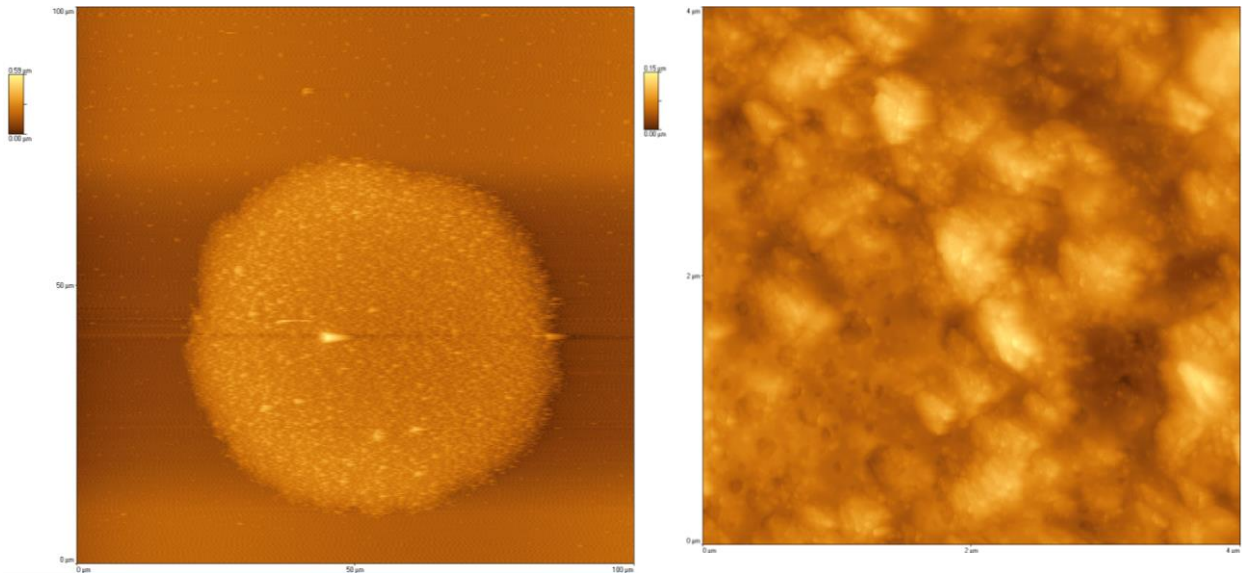


Εικόνα 72: Γραφική παράσταση που δείχνει την τραχύτητα της επιφάνειας της δομής που έχουμε εκτυπώσει η οποία έχει ακτινοβοληθεί δεύτερη φορά. Οι πυκνότητες ενέργειας που μελετάμε είναι οι: 740 mJ/cm², 957 mJ/cm² και 1160 mJ/cm²

Όπως φαίνεται και από την [Εικόνα 72](#) και στις τρεις περιπτώσεις πυκνότητας ενέργειας εμφανίζεται ένα «βαθούλωμα» στην μέση της διαμέτρου. Αυτό έχει δύο πιθανές εξηγήσεις. Η πρώτη εξήγηση έχει να κάνει με το ότι η δέσμη του laser, που ακτινοβολούμε το δείγμα, έχει γκαουσιανό προφίλ με αποτέλεσμα να εστιάζεται στο κέντρο το μεγαλύτερο ποσό της ενέργειας και να παρουσιάζεται μια λέπτυνση. Η δεύτερη εξήγηση έχει να κάνει με το γνωστό ως «coffee ring effect» φαινόμενο κατά το οποίο τα flakes έλκονται στην περιφέρεια της σταγόνας. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε σταγόνες μελανιών που εναποτίθενται μέσω τεχνικών άμεσης εκτύπωσης όπως το Inkjet, και έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δακτυλίου στη περίμετρο τους όπως σε μια σταγόνα καφέ.[\[72\]](#)

7.8 Μετρήσεις AFM (Atomic Force Microscopy)

Στη συνέχεια, έγινε μορφολογικός χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων σταγόνων μέσω του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM).



Εικόνα 73: Εικόνες AFM της επιφάνειας της εκτυπωμένης δομής MoS₂ πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ για πυκνότητα ενέργειας ίση με 740 mJ/cm². Στην δεξιά εικόνα η ύπαρξη τριγώνων έχει να κάνει με τα flakes MoS₂ που έχουν εκτυπωθεί στο υπόστρωμα.

Το τελικό συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε είναι πως το μετρούμενο πάχος μέσω της μέτρησης AFM προέκυψε να είναι 25.3 nm. Άρα με δεδομένο το πάχος ενός στρώματος MoS₂, το οποίο είναι περίπου 0.65 nm, προκύπτει πως ο αριθμός των layers για την εκτυπωμένη δομή είναι γύρω στα 39 layers.

Παράρτημα

Π.1 Μη Αναγωγίσιμη Ζώνη Brillouin

Στην [Ενότητα 4.6.1](#) αναφέραμε την έννοια της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin. Πριν ορίσουμε αυτή την έννοια δίνουμε κάποιους θεμελιώδεις ορισμούς που είναι απαραίτητοι για την εξήγηση της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin.

Περιοδικότητα: Μια συνάρτηση $V(\mathbf{r})$ ορισμένη στον τρισδιάστατο χώρο ονομάζεται περιοδική, εάν και μόνο εάν παραμένει αναλλοίωτη στον μετασχηματισμό $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$, όπου :

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (\text{Π.1.1})$$

Όπου $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ είναι τρία μη συνεπίπεδα διανύσματα και n_1, n_2, n_3 είναι οποιοδήποτε ακέραιοι αριθμοί. Με άλλα λόγια πρέπει να ισχύει:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (\text{Π.1.2})$$

Πλέγματα Bravais: Είναι το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζονται από τα άκρα των διανυσμάτων \mathbf{R}_n .

Θεμελιώδης κυψελίδα: Είναι μια πεπερασμένη περιοχή του χώρου, η οποία εάν μετατοπισθεί κατά \mathbf{R}_n (όπου τα n_1, n_2, n_3 παίρνουν όλες τις δυνατές τιμές τους) γεμίζει ακριβώς όλο το χώρο (χωρίς επικαλύψεις ή κενά).

Θεμελιώδης κυψελίδα των Wigner-Seitz: Είναι μια θεμελιώδης κυψελίδα, όπου η απόσταση των σημείων της από το σημείο 0 (αρχή αξόνων του πλέγματος Bravais) είναι μικρότερη από η ίση με την απόσταση τους από οποιοδήποτε άλλο σημείο του πλέγματος Bravais.

Για τον αντίστροφο χώρο είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως το διάνυσμα \mathbf{G}_0 του αντιστρόφου χώρου ισούται με $\mathbf{G}_0 = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ το οποίο είναι κάθετο στα πλεγματικά επίπεδα του ευθέως πλέγματος.

Επίπεδα Bragg: Είναι τα μεσοκάθετα επίπεδα του χώρου \mathbf{k} στα διανύσματα \mathbf{G}_m του αντιστρόφου πλέγματος.

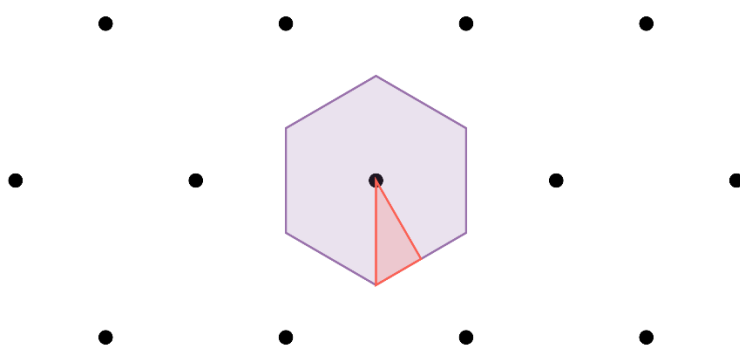
1^η ζώνη Brillouin: Είναι εξ' ορισμού η ΘΚ Wigner-Seitz του αντιστρόφου πλέγματος, η ισοδύναμη, είναι η περιοχή του χώρου των \mathbf{k} που η απόσταση κάθε σημείου της από την αρχή, $\mathbf{k}=0$, είναι μικρότερη η ίση από οποιοδήποτε άλλο σημείο $\mathbf{G} \neq 0$. Άρα η 1^η ζώνη Brillouin είναι ένα κυρτό συνεκτικό πολύεδρο που ορίζεται από επίπεδα Bragg.

Στα μαθηματικά και τη φυσική στερεάς κατάστασης, η πρώτη ζώνη Brillouin είναι η θεμελιώδης κυψελίδα στον αντίστροφο χώρο. Με τον ίδιο τρόπο όπου το πλέγμα Bravais χωρίζεται σε κυψελίδες Wigner-Seitz στο ευθύ πλέγμα, το αντίστροφο πλέγμα

Π.1 Μη Αναγωγίσιμη Ζώνη Brillouin

χωρίζεται σε ζώνες Brillouin. Τα όρια αυτού του κελιού δίδονται από επίπεδα που σχετίζονται με τα σημεία του αντίστροφου χώρου. Η σπουδαιότητα της ζώνης Brillouin πηγάζει από την περιγραφή των κυμάτων σε ένα περιοδικό μέσο που δίδεται από το θεώρημα του Bloch, στο οποίο διαπιστώνεται ότι οι λύσεις μπορούν να χαρακτηριστούν πλήρως σε μία μόνο ζώνη Brillouin.

Υπάρχουν επίσης δεύτερες, τρίτες, κ.λπ., ζώνες Brillouin, που αντιστοιχούν σε μια ακολουθία διαχωρισμένων περιοχών (όλες με τον ίδιο όγκο) σε αυξανόμενες αποστάσεις από το κέντρο, αλλά αυτές χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά. Ως αποτέλεσμα, η πρώτη ζώνη Brillouin ονομάζεται συχνά απλά η ζώνη Brillouin. Σε γενικές γραμμές, η n -οστή ζώνη Brillouin αποτελείται από το σύνολο των σημείων που μπορούν να προσεγγιστούν από το κέντρο διασχίζοντας ακριβώς $n-1$ ξεχωριστά επίπεδα Bragg. Μια σχετική ιδέα είναι αυτή της **μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin**, η οποία είναι η πρώτη ζώνη Brillouin όπου έχουν αφαιρεθεί όλες οι συμμετρίες της ομάδας σημείων του πλέγματος. Με απλά λόγια είναι η απλούστερη δειγματοληψία της πρώτης ζώνης Brillouin η οποία δεν μπορεί να αναχθεί σε πιο απλή. Παρακάτω δίνεται μια σχηματική εξήγηση της μη αναγωγίσιμης ζώνης Brillouin. [68,69]



Εικόνα 72: Ζώνη Brillouin (μωβ) και μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin (κόκκινο). [68]

Π.2 Η Αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς (SOC)

Στην Ενότητα 4.6.1 όταν παρουσιάσαμε τους υπολογισμούς DFT και συγκεκριμένα στον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών της φάσης 1T' του MoS₂ εισαγάγαμε την έννοια των διορθώσεων της ενέργειας λόγω της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς. Αφορά ζήτημα της κβαντικής μηχανικής και επιχειρούμε να το αναλύσουμε στο παρών παράρτημα.

Στην κβαντική φυσική, η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς είναι μια σχετικιστική διόρθωση που οφείλεται στην σύζευξη του σπιν ενός σωματιδίου με την κίνησή του μέσα σε ένα δυναμικό. Ένα βασικό αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι οι μετατοπίσεις στα επίπεδα ατομικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου, λόγω της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μαγνητικού διπόλου του ηλεκτρονίου, της τροχιακής κίνησής του και του ηλεκτροστατικού πεδίου του θετικά φορτισμένου πυρήνα.

Θυμίζουμε πως σε «υδρογονικά» άτομα οι μαγνητικές ροπές λόγω τροχιακής κίνησης και λόγω σπιν του ηλεκτρονίου είναι αντίστοιχα: [70]

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} \mathbf{l} \quad (\text{Π.2.1})$$

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \mathbf{s} \quad (\text{Π.2.2})$$

Και η τελική συνεισφορά στην δυναμική ενέργεια θα είναι:

$$V_{LS} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3} \quad (\text{Π.2.3})$$

Όπου το ζητούμενο είναι ο υπολογισμός του εσωτερικού γινομένου $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$. Έπειτα από τον υπολογισμό των ποσοτήτων καταλήγουμε στην τελική διόρθωση σπιν τροχιάς σε ατομικό σύστημα μονάδων:

$$\langle V_{LS} \rangle = \frac{1}{4} \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{n^3 l(l+1)(l + \frac{1}{2})} \quad (\text{Π.2.4})$$

Αναφορές

- [1] <https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>
- [2] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, KS. Novoselov et al., Science, 306, 666-669 (2004).
- [3] <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/industrial-scale-graphene-nanoplatelets-dispersions.html>
- [4] Epitaxial Growth and Air-Stability of Monolayer Antimonene on PdTe₂, X. Wu et al., Advanced Materials, 29, 1605407 (2017)
- [5] Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material, F. Reis et al., Science, 357, 287-290 (2017)
- [6] Phys. Rev. B: Condens. Matter, O. Sofu, A. S. Chaudhari and G. D. Barber, 2007, 75, 153401.
- [7] F. Schwierz, R. Granzner και J. Pezoldt, «Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics,» Nanoscale, 13 Feb 2015.
- [8] Emerging trends in 2D nanotechnology that are redefining our understanding of “Nanocomposites”. Liu, Pingwei & Cottrill, Anton & Kozawa, Daichi & Koman, Volodymyr & Parviz, Dorsa & Liu, Albert & Yang, Jingfan & Tran, Thang & Wong, Min Hao & Wang, Song & Strano, Michael. (2018). Nano Today. 21. 10.1016/j.nantod.2018.04.012.
- [9] Single-layer MoS₂ transistors, B. Radisavljevic et al., Nature Nanotechnology, 6, 147–150 (2011)
- [10] Black phosphorus field-effect transistors, L. Li et al, Nature Nanotechnology, 9, 372–377 (2014)
- [11] Flexible Black Phosphorus Ambipolar Transistors, Circuits and AM Demodulator, W. Zhu et al., Nano Lett., 15, 1883–1890 (2015)
- [12] Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials, M. Bernardi et al., Nano Lett., 13, 3664-3670 (2013)
- [13] Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, O. Lopez-Sanchez et al., Nature Nanotechnology, 8, 497-501 (2013)
- [14] Ultrahigh-Gain Photodetectors Based on Atomically Thin Graphene-MoS₂ Heterostructures, W. Zhang et al., Scientific Reports, 4, 3826 (2014)
- [15] Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, X. Yang et al., Science, 341, 534-537 (2013)
- [16] Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors, Y. Tao et al., Scientific Reports, 3, 2975 (2013)

Αναφορές

- [17] An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode, J. Hassoun et al., Nano Lett., 14, 4901-4906 (2014)
- [18] Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials, M. Acerce et al., Nature Nanotechnology, 10, 313-318 (2015)
- [19] Buckled two-dimensional Xene sheets, A. Molle et al., Nature Materials, 16, 163-169 (2017)
- [20] Gate-induced superconductivity in a monolayer topological insulator, E. Sajadi et al., Science, 362, 922-925 (2018)
- [21] Electrically tunable low-density superconductivity in a monolayer topological insulator, V. Fatemi et al., Science, 362, 926-929 (2018)
- [22] https://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation
- [23] [https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory#Approximations_\(exchange%20%80%93correlation_functionals\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory#Approximations_(exchange%20%80%93correlation_functionals))
- [24] Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen Phys. Rev. B 49, 16223 (1994)
- [25] Atomic and Electronic Structure of Solids, Efthimios Kaxiras, Cambridge University Press, (2003)
- [26] Νικηταράς Α., Ηλεκτρονικές, Τοπολογικές, Μαγνητικές Ιδιότητες Μοντέρνων Δισδιάστατων Υλικών (Διπλωματική Εργασία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Σεπτέμβριος 2020)
- [27] Απέργη Σ., Υπολογιστικές Μελέτες Υλικών για Εφαρμογές σε Φωτοβολταϊκά Στοιχεία (Διπλωματική Εργασία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ιούνιος 2019)
- [28] Δημητρίου Α., Υπολογιστική μελέτη υλικών με την Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας: Δομικές, ηλεκτρονικές, και τοπολογικές ιδιότητες (Διπλωματική Εργασία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ιούλιος 2019)
- [29] https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software
- [30] Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS₂ monolayer by covalent functionalization. Tang Q, Jiang DE (2015), ChemMater 27 (10):3743–3748
- [31] https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual
- [32] Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method), physica status solidi 214(12) (2007)
- [33] Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films. Ye M, Winslow D, Zhang D, Pandey R, Yap YK. Photonics. 2015; 2(1):288-307. <https://doi.org/10.3390/photonics2010288>

- [34] mam Abdul Rahman and Acep Purqon 2017 J. Phys.: Conf. Ser.877012026
- [35] <https://hpc.grnet.gr/supercomputer/>
- [36] R.S. Braudy, Laser writing. Proc. IEEE 57 (1969) 1771–1772, <https://doi.org/10.1109/proc.1969.7398>
- [37] Characteristics of organic colorants transferred by laser scanning, R.S. Braudy, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3512, <https://doi.org/10.1063/1.1663811>.
- [38] Advances in Laser Materials Processing D. Brisbane, Pattern Deposit By Laser, US Patent 3, 560.258, 1971.372
- [39] Material transfer recording, M.L. Levene, R.D. Scott, B.W. Siryj, Appl. Optics 9 (1970) 2260–2265, <https://doi.org/10.1364/ao.9.002260>
- [40] Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser, J. Bohandy, B.F. Kim, F.J. Adrian, J. Appl. Phys. 60 (1986) 1538–1539, <https://doi.org/10.1063/1.337287>
- [41] A study of the mechanism of metal deposition by the laser-induced forward transfer process, F.J. Adrian, J. Bohandy, B.F. Kim, A.N. Jette, J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Process, Phenom. 5 (1987) 1490, <https://doi.org/10.1116/1.583661>
- [42] Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique, J. Bohandy, B.F. Kim, F.J. Adrian, A.N. Jette, J. Appl. Phys. 63 (1988) 1158, <https://doi.org/10.1063/1.340023>
- [43] Laser direct-write techniques for printing of complex materials, C.B. Arnold, P. Serra, A. Piqué, MRS Bull. 32 (2007) 23–32, <https://doi.org/10.1557/mrs2007.11>
- [44] Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti:sapphire laser-induced forward transfer, D.P. Banks, C. Grivas, J.D. Mills, R.W. Eason, I. Zergioti, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 193107, <https://doi.org/10.1063/1.2386921>
- [45] Laser-induced forward transfer of liquids: Study of the droplet ejection process, M. Colina, M. Duocastella, J.M. Fernández-Pradas, P. Serra, J.L. Morenza, J. Appl. Phys. 99 (2006) 84909, <https://doi.org/10.1063/1.2191569>
- [46] Toward 3D printing of pure metals by laser-induced forward transfer, C.W. Visser, R. Pohl, C. Sun, G.-W. Römer, B.H. Huis In’T Veld, D. Lohse, Adv. Mater. 27 (2015) 4087–4092, <https://doi.org/10.1002/adma.201501058>
- [47] Laser-induced forward transfer of multi-layered structures for OTFT applications, C. Constantinescu, A.K. Diallo, L. Rapp, P. Cremillieu, R. Mazurczyk, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, P. Delaporte, A.P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, Appl. Surf. Sci. 336 (2015) 11–15, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.155>

- [48] Toward 3D printing of pure metals by laser-induced forward transfer, C.W. Visser, R. Pohl, C. Sun, G.-W. Römer, B.H. Huis In'T Veld, D. Lohse, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4087–4092, <https://doi.org/10.1002/adma.201501058>
- [49] Laser-induced forward transfer for the fabrication of devices, in: S.C. Singh, H.B. Zeng, C. Guo, W. Cai (Eds.), M. Nagel, *Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, pp. 255–316.
- [50] Serra, P., Piqué, A., *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1800099. <https://doi.org/10.1002/admt.201800099>
- [51] Solid-phase laser-induced forward transfer of variable shapes using a liquid-crystal spatial light modulator. Pohl, R., Jansink, M., Römer, G.R.B.E. *et al. Appl. Phys. A* 120, 427–434 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9212-2>
- [52] J.M. Fernández-Pradas, C. Florian, F. Caballero-Lucas, P. Sopeña, J.L. Morenza, P. Serra, Laser-induced forward transfer: Propelling liquids with light, *Applied Surface Science*, Volume 418, Part B, 2017, Pages 559-564, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.197>
- [53] https://en.wikipedia.org/wiki/Plateau%E2%80%93Rayleigh_instability
- [54] A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials, A. Piqué, D.B. Chrisey, R.C.Y. Auyeung, J. Fitz-Gerald, H.D. Wu, R.A. McGill, S. Lakeou, P.K. Wu, V. Nguyen, M. Duignan, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 69 (1999) S279–S284, <https://doi.org/10.1007/s003390051400>
- [55] Direct writing of polymer thick film resistors using a novel laser transfer technique, R. Modi, H.D. Wu, R.C.Y. Auyeung, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3214–3222, <https://doi.org/10.1557/jmr.2001.0443>
- [56] Spargo, Generation of mesoscopic patterns of viable *Escherichia coli* by ambient laser transfer, B.R. Ringeisen, D.B. Chrisey, A. Piqué, H.D. Young, R. Modi, M. Bucaro, J. Jones-Meehan, B.J. *Biomaterials* 23 (2002) 161–166, [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00091-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00091-6)
- [57] Laser-Induced Forward Transfer Techniques for Printing Functional Materials and Photonic Devices, Kamalpreet Kaur, University of Southampton, Faculty of physical and applied sciences, pg 9-21, (2011)
- [58] “Biological laser printing: A novel technique for creating heterogeneous 3-dimensional cell patterns”. J. A. Barron, P. Wu, H. D. Ladouceur, and B. R. Ringeisen. *Biomedical Microdevices*, 6:139, 200
- [59] Laser-Induced Forward Transfer Techniques and Applications, M. Morales, D. Muñoz-Martin, A. Marquez, S. Lauzurica, C. Molpeceres, *Joining Technologies, Advances in Laser Materials Processing (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2018, Pages 339-379, ISBN 9780081012529, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101252-9.00013-3>

Αναφορές

- [60] Υψηλής ταχύτητας εκτύπωση με Laser μη-νευτώνειων, αγώγιμων μελανιών μικρο-ηλεκτρονικών διατάξεων (Διδακτορική Διατριβή), Θεοδωράκος Ι., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Δεκέμβριος 2019)
- [61] Laser-Beam Interactions with Materials, M. V. Allmen, Heidelberg, Springer-Verlag (1987).
- [62] Pico- to nanosecond pulsed laser-induced forward transfer (LIFT) of silver nanoparticle inks: a comparative study. Mikšys, J., Arutinov, G. & Römer, G.R.B.E. Appl. Phys. A 125, 814 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3085-8>
- [63] On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. L. Rayleigh. Philos. Mag., 34:pp. 94–98, 1917
- [64] ‘Fundamentals of Inkjet Printing’, S. D. Hoath, WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany (2016).
- [65] <https://www.uqgoptics.com/catalogue/optical-windows/fused-quartz/fused-quartz-windows/>
- [66] <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/aldrich/901187#>
- [67]. Laser Thinning and Patterning of MoS₂ with Layer-by-Layer Precision. Hu, L., Shan, X., Wu, Y. et al Sci Rep 7, 15538 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15350-4>
- [68] https://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone
- [69] Επίτομη Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Ε. Ν. Οικονόμου, 2η Έκδοση επιμ., ΗΡΑΚΛΕΙΟ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 2017, pp. 18-25, 142-147.
- [70] Κβαντομηχανική ΙΙ, Σ. Α. Τραχανάς, ΗΡΑΚΛΕΙΟ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 2016, pp. 415-420.
- [71] Ανάπτυξη υβριδικών (οργανικών/ανόργανων) τρανζίστορ με την τεχνική απευθείας εγγραφής με laser (Διδακτορική Διατριβή), Μαρίνα Μακρυγιάννη, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Αθήνα, 2017)
- [72] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, Nature 389, 827–829 (1997)
- [73] First-principles molecular-dynamics study of the (0001) α -quartz surface, G.-M. Rignanese, Alessandro De Vita, J.-C. Charlier, X. Gonze, and Roberto Car Phys. Rev. B 61, 13250 (2000) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13250>

