



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών

Θεωρητική Μελέτη της Ανάπτυξης και των
Ιδιοτήτων του Γραφενίου, Χαλκογενιδίων
Μετάλλων και συναφών Υπέρλεπτων
Νανοϋλικών.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΤΣΑ

Διπλωματούχου Φυσικού Πανεπιστήμιο Εδιμβούργου

Επιβλέπων :

Λεωνίδα Τσέτσερης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών

Θεωρητική Μελέτη της Ανάπτυξης και των
Ιδιοτήτων του Γραφενίου, Χαλκογενιδίων
Μετάλλων και συναφών Υπέρλεπτων
Νανοϋλικών.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΤΣΑ

Διπλωματούχου Φυσικού Πανεπιστήμιο Εδιμβούργου

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή :

Α. Τσέτσερης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. Παρασκευαΐδης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Α. Τσέτσερης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Β. Γιαννόπαπας, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Δημουλάς, Διευθυντής Ερευνών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δ»

Ι. Ζεργιώτη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Θ. Θεοδώρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Φ. Μαυρόπουλος, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Αθήνα, Ιούνιος 2021

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν, με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας, οι βασικές ιδιότητες ορισμένων γνωστών διδιάστατων (2D) υλικών, η σταθερότητα νέων 2D κρυστάλλων και αναζητήθηκαν νέοι πιθανοί τρόποι μεταφοράς των νανοϋλικών από ένα υπόστρωμα σύνθεσης σε υπόστρωμα διάταξης. Εξετάστηκε το γραφένιο, διδιάστατες δομές πυριτίου και γερμανίου (με και χωρίς χημική τροποποίηση) και χαλκογενίδια μετάλλων.

Το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) ανήκουν στους ημιαγωγούς της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα και υπήρξαν από τα πρώτα στοιχεία για τα οποία αναζητήθηκαν διδιάστατες διατάξεις παρόμοιες με το γραφένιο. Στα πλαίσια της διατριβής μελετήθηκαν αυτές οι δομές, γνωστές ως σιλισένιο και γερμανένιο, σε σχέση με την σταθερότητα, τις ιδιότητες και την σύνθεση τους. Προκύπτει ότι το Si και το Ge στις δύο διαστάσεις είναι πιο σταθερά σε πολύμορφα τα οποία διαφέρουν από την δομή κηρήθρας του γραφενίου.

Εντούτοις, το σιλισένιο και το γερμανένιο μπορούν να κατασκευαστούν μέσω επιταξιακής εναπόθεσης σε κατάλληλα υποστρώματα. Ωστόσο, οι δομές που παρατηρούνταν από ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες εμφάνιζαν διαφορετική μορφολογία από ό,τι οι ελεύθερες μεμβράνες. Στην παρούσα διατριβή προσομοιώθηκαν επιστρώσεις σιλισενίου πάνω σε επιφάνειες αργύρου και ιριδίου και βρέθηκε ότι η σταδιακή εναπόθεση ατόμων πυριτίου οδηγεί στην ανάπτυξη ενιαίων μονοατομικών υμενίων. Ο πολυμορφισμός στα πειράματα εξηγείται λόγω της ελαστικότητας της μεμβράνης σιλισενίου, η οποία επιτρέπει να σχηματιστούν δομές κηρήθρας με διαφορετική πυκνότητα ατόμων πυριτίου. Με περαιτέρω μοντελοποίηση προβλέπεται ότι η υδρογόνωση και η χημική παρεμβολή με ασβέστιο μπορεί να προκαλέσει αποκόλληση του σιλισενίου από την επιφάνεια του αργύρου, κάτι που μπορεί να βοηθήσει στην μεταφορά του υλικού από το υπόστρωμα ανάπτυξης σε μία συσκευή. Ένας άλλος τρόπος σταθεροποίησης του Si και του Ge σε διδιάστατες μορφές είναι η χημική τροποποίηση. Στην διατριβή μελετήθηκαν τα υδρογονωμένα φύλλα SiH και GeH τα οποία μπορούν να υπάρξουν ως ελεύθερες μεμβράνες σε διαφορετικές παραλλαγές. Προκύπτει ότι οι μεμβράνες αυτές μπορούν να απορροφήσουν μεγάλη μονοαξονική συμπίεση και πως, υπό τις κατάλληλες συνθήκες, δημιουργούνται υπερδομές με ενδιαφέρουσα μορφολογία και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Εκτός των υδρογονωμένων υμενίων, αναδεικνύεται ότι μέσω αντιδράσεων ενός κρυστάλλου CaSi_2 με ένα

διάλυμα ιωδίου σε ακετονιτρίλιο, μπορούν να προκύψουν σταθερά διδιάστατα παράγωγα πυριτίου, χημικά τροποποιημένα είτε με ιώδιο είτε με ακετονιτρίλιο. Μάλιστα, στην περίπτωση του ακετονιτρίλιου, η δομή προβλέπεται ότι είναι οιονεί μονοδιάστατη, καθώς αποτελείται από αλυσίδες ατόμων Si που σταθεροποιούνται μέσω χημικών δεσμών με άτομα αζώτου, κάτι που δεν έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες.

Μία άλλη σημαντική ομάδα διδιάστατων υλικών αποτελούν τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDC), τα οποία είναι γνωστό ότι μπορούν να βρεθούν σε διαφορετικά πολύμορφα ανάλογα με την διάταξη των χαλκογόνων ατόμων στον κρύσταλλο. Σε αυτή την διατριβή, χρησιμοποιώντας ως βάση αυτά τα πολύμορφα, βρέθηκε ότι οι ενώσεις με χημικούς τύπους $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ και $\text{W}(\text{SeCN})_2$ μπορούν να σταθεροποιηθούν σε παρόμοιες ημιαγωγίμες και μεταλλικές γεωμετρίες, ενθαρρύνοντας την αναζήτηση νέων διδιάστατων κρυστάλλων. Επιπλέον, μελετήθηκε το 2D χαλκογενίδιο μετάλλου Bi_2Se_3 το οποίο έχει κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια ως ένας εξαιρετικός τοπολογικός μονωτής. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η ανάπτυξη κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ και οι αλλαγές που επιφέρουν οι προσμίξεις ατόμων S στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού.

Σε σχέση με την απαιτητική διαδικασία μεταφοράς των υλικών από ένα υπόστρωμα σύνθεσης σε υπόστρωμα διάταξης, η οποία πολλές φορές αλλοιώνει τις ιδιότητες των υμενίων, εξετάστηκε μία πρωτοποριακή ιδέα εκτύπωσης διδιάστατων υλικών με χρήση Laser. Η βασική ιδέα είναι ότι η ακτινοβολία μίας επιφάνειας καλυμμένης με μία διδιάστατη μεμβράνη μπορεί να προκαλέσει την αποκόλληση ενός μέρους της μεμβράνης η οποία μεταφέρεται στο υπόστρωμα της συσκευής. Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές, αναδεικνύεται ότι υπό κατάλληλες συνθήκες, οι οποίες αντιστοιχούν σε ένα εύρος ενέργειας για την εισερχόμενη ακτινοβολία, όλη η διαδικασία από την αποκόλληση έως την εκτύπωση επιτυγχάνεται χωρίς την αλλοίωση των ιδιοτήτων της μεμβράνης.

Λέξεις κλειδιά: Θεωρία συναρτησιοειδούς / συναρτησιακού πυκνότητας, μοριακή δυναμική από πρώτες αρχές, διδιάστατα υλικά, 2D, γραφένιο, σιλισένιο, γερμανένιο, σιλισάνιο, γερμανάνιο, διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, χαλκογενίδια βισμούθιου, εκτύπωση υλικών με laser

Abstract

For this dissertation, Density Functional Theory was employed in order to study the properties of some prominent two-dimensional (2D) materials, to assess the stability of novel 2D crystals and to explore new methods of transferring these nanomaterials from the growth substrate to a device. The materials examined included graphene, two-dimensional structures of silicon and germanium (with and without chemical functionalization), and metal chalcogenides.

Silicon (Si) and germanium (Ge) belong to the well-known group IV of semiconductors and were among the first elements of the periodic table for which two-dimensional structures similar to graphene were sought. In this work, their 2D analogues, known as silicene and germanene respectively, were studied in terms of their stability, properties and possibility of synthesis. It turns out that freestanding monolayers of Si and Ge are more stable in polymorphs that differ from the honeycomb lattice of graphene.

Nevertheless, Si and Ge can be grown by epitaxial deposition on suitable substrates. However, the morphology of the structures discovered by independent experimental researchers varied greatly and differed from what was expected for the freestanding films. In this dissertation, by simulating the growth of silicon overlayers on silver and iridium substrates, it was found that gradual deposition of Si atoms leads to the formation of monoatomic films. In addition, the polymorphism reported in previous experiments was herein attributed to the elasticity of the silicon monolayer, which allows the formation of honeycomb structures with varying atomic densities. Further modelling demonstrated that hydrogenation and calcium intercalation can uplift the silicene sheet from the silver surface, which can facilitate the transfer of the material from the growth substrate to a device.

Another way to synthesize stable Si and Ge monolayers is through chemical functionalization. In this work, different variants of the hydrogenated sheets SiH and GeH were studied, demonstrating that these ultra-thin films can absorb extreme uniaxial compression and that, under the right conditions, can form superstructures with peculiar morphology and varying electronic properties. In addition to the hydrogenated films, it is shown that reactions of a CaSi_2 crystal with a solution of iodine in acetonitrile can lead to the formation of stable two-dimensional

silicon derivatives functionalized with either iodine or acetonitrile. In fact, in the latter case, the structure was predicted to be quasi-one-dimensional, as it consists of chains of Si atoms that are stabilized through chemical bonds with nitrogen atoms, something that has not been reported in previous studies.

Another prominent group of 2D materials are transition metal dichalcogenides (TMDCs) which are known to exist in different polymorphs depending on the arrangement of chalcogen atoms in the crystal. In this thesis, it was found that the formation of $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ and $\text{W}(\text{SeCN})_2$ sheets is energetically favorable and can lead to different configurations that resemble the various polymorphs of TMDCs, adding to the current pool of novel 2D crystals. In addition to TMDCs, the study also examined the 2D metal chalcogenide Bi_2Se_3 , a material that has attracted significant scientific interest in recent years as an excellent topological insulator. Specifically, the investigation focused on the the growth of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ alloys and the influence of S atom impurities in the structural and electronic properties of the crystal.

Regarding the currently demanding process of transferring 2D materials from the growth substrate to a device (which often affects the quality of the transferred films) this thesis explored the pioneering idea of printing two-dimensional materials using well-established laser techniques. The basic principle is that irradiating a surface covered with a two-dimensional material can cause part of the overlayer to be detached and transferred to the receiver substrate. Using ab initio molecular dynamics simulations, it is shown that, under suitable conditions that correspond to an energy range in terms of the incoming radiation, the whole process, from the first stages of detachment to the final step of attachment, is achieved without affecting the properties of the printed material.

Keywords: Density Functional Theory, DFT, Ab Initio Molecular Dynamics, AIMD, two-dimensional (2D) materials, graphene, germanene, silicene, silicane, germanane, transition metal dichalcogenides, TMDC, bismuth selenide, laser printing

Στην πηγή της έμπνευσής μου, Σοφία...

Ευχαριστίες

Ένα εγκάρδιο ευχαριστώ προς τον επιβλέποντα κ. Λεωνίδα Τσέτσερη για τις ατελείωτες ώρες που έχει αφιερώσει για να με βοηθήσει, και για την κατανόηση που δείχνει όταν η ζωή δυσκολεύει. Μου μετέφερε γνώση, όση κατάφερα να αφομοιώσω, όχι μόνο ακαδημαϊκή, αλλά και πώς λειτουργεί και επικοινωνείται η έρευνα σε έναν τόσο απαιτητικό κλάδο. Σας ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη στήριξη, δεν θα τα κατάφερα χωρίς εσάς.

Ευχαριστώ τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, κ. Δημήτρη Τσουκαλά για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστούμε στον τομέα της ερευνας, και κ. Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη ο οποίος με ώθησε να ασχοληθώ με την φυσική στερεάς κατάστασης κατά τις μεταπτυχιακές μου σπουδές. Τους ευχαριστώ για τα πολύτιμα σχόλια και την καθοδήγηση κατά τους ετήσιους απολογισμούς.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Δημουλά για την συνεργασία μας στα πρώτα βήματα εκπόνησης της διατριβής σε ένα από τα πιο ενεργά πεδία έρευνας εκείνης της περιόδου.

Ευχαριστώ την κ. Ιωάννα Ζεργιώτη για το κλίμα συνεργασίας και την ευκαιρία να συμμετάσχω σε ένα πεδίο που παράγει τεχνολογία αιχμής.

Όλα αυτά τα χρόνια είχα την τύχη να γνωρίσω εξαιρετους συναδέλφους, τον Γιώργο Λιβανά, τον Γιάννη Νταλιάνη, τον Παναγιώτη Παππά, τον Σίμο Παπάζογλου, τον Γιάννη Μητσούλα, τον Παναγιώτη Μπούσουλα με τους οποίους συζητήσαμε για θέματα εντός και εκτός της επιστήμης.

Ευχαριστώ τον Άγγελο Νικηταρά που ήταν εκεί για να ακούσει τις απορίες μου σχετικά με τα donuts.

Ευχαριστώ την Δήμητρα Μανδαλά για την βοήθεια που μου παρείχε να αντιμετωπίσω την γραφειοκρατία. Στην πραγματικότητα, δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω αυτό το ταξίδι χωρίς αντίστοιχη υποστήριξη από τα αγαπημένα μου πρόσωπα..

την μητέρα μου Ελένη για την υπομονή της, η αγάπη και η φροντίδα σου είναι για μένα θησαυρός..

τον πατέρα μου Ευάγγελο μου με στήριξε να ξεκινήσω αλλά δεν κατάφερε να δει την ολοκλήρωση αυτής της δουλειάς, δεν θα σε ξεχάσω..

τα αδέρφια μου Κώστα και Βασίλη, ξέρω ότι θα είστε πάντα εκεί..

τους φίλους και τους συντρόφους, δεν σας αναφέρω έναν έναν γιατί δεν βοηθήσατε και πολύ..

ευχαριστώ τον Μάνο και την Νένα που με φροντίζουν σαν παιδί τους..

Ευγνωμονώ την συντρόφισσα της ζωής μου Σοφία για την αγάπη της, αφιερώνω αυτήν την διατριβή σε εσένα..

Σας ευχαριστώ όλους για την υποστήριξη,
Δημήτρης

Πρόλογος

Αν αναλογιστούμε τις αλλαγές που έχουν επιφέρει στον κόσμο τεχνολογίες όπως το τρανζίστορ, ο σκληρός δίσκος και το Laser, τεχνολογίες που προκύπτουν από τους φυσικούς νόμους που διέπουν τους ημιαγωγούς, την γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση και την οπτική ενίσχυση, μπορούμε να καταλάβουμε τον αντίκτυπο που έχει η επιστήμη των υλικών στις ζωές μας. Με παρόμοιο τρόπο, η απομόνωση του γραφενίου μας οδηγεί σε μια νέα εποχή, ανοίγοντας τον δρόμο για το πεδίο των μοντέρνων διδιάστατων νανοϋλικών. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες και, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των διαθέσιμων δομών, μπορούν να βρουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας καλύπτοντας βασικές ανάγκες της ανθρωπότητας στην ενέργεια, την ιατρική, την ηλεκτρονική, την φωτονική και άλλους τομείς. Η δημιουργία σταθερών διδιάστατων συστημάτων ωστόσο, είναι ένα εξαιρετικά μη τετριμμένο πρόβλημα, καθώς εν γένει οι διδιάστατες δομές είναι λιγότερο σταθερές από τα τριδιάστατα πολύμορφα που μπορούν να σχηματιστούν με τα ίδια χημικά στοιχεία. Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την μελέτη των ιδιοτήτων μοντέρνων διδιάστατων νανοϋλικών με χρήση της θεωρίας συναρτησιοειδούς της πυκνότητας και αποτελείται από τα εξής οκτώ κεφάλαια:

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή στα διδιάστατα υλικά

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί μια εισαγωγή στην κατηγορία των διδιάστατων υλικών (2D materials) και το επιστημονικό τους αντίκτυπο στις φυσικές επιστήμες και την τεχνολογία. Παρουσιάζονται τα βασικά υλικά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και συγκεκριμένα το γραφένιο, τα ανάλογά του από πυρίτιο (σιλισένιο) και γερμάνιο (γερμανένιο) και τα χαλκογενίδια μετάλλων MoS_2 και Bi_2Se_3 .

Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό υπόβαθρο

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη παρουσίαση της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των υπολογισμών. Περιγράφεται η γενική Χαμιλτονιανή ενός στερεού και η επίλυση

του προβλήματος των πολλών σωματιδίων της εξίσωσης Schrödinger μέσω των κατάλληλων προσεγγίσεων της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT), επιπέδων κυμάτων και ψευδοδυναμικών.

Κεφάλαιο 3 - Υπέρλεπτες μεμβράνες πυριτίου και γερμανίου

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι επιφανειακοί μετασχηματισμοί που παρατηρούνται στις κρυσταλλικές επιφάνειες τρισδιάστατου πυριτίου. Με βάση αυτούς τους μετασχηματισμούς κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υπέρλεπτα υμένα πυριτίου και γερμανίου με διαφορετικές διατάξεις υπολογίζοντας τις δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Από την μελέτη προκύπτει ότι για το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge) οι διατάξεις που προκύπτουν από τις ανακατανομές τις επιφάνειας [111] του πυριτίου είναι πιο σταθερές από ότι αυτές που προκύπτουν από την δομή του γραφενίου.

Κεφάλαιο 4 - Σιλισένιο σε μεταλλικά υποστρώματα

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της πειραματικής σύνθεσης σιλισενίου και κατόπιν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τους μηχανισμούς επιταξιακής εναπόθεσης πυριτίου πάνω σε επιφάνειες Ag(111) και Ir(111). Ενώ το ελεύθερο σιλισένιο και γερμανένιο δεν έχουν παρατηρηθεί πειραματικά, η σύνθεσή τους έχει επιτευχθεί πάνω σε κατάλληλα μεταλλικά υποστρώματα. Ωστόσο, διαφορετικά πειράματα εμφανίζουν διαφορετικές υπερδομές, γεγονός που γεννά ένα ερώτημα σχετικά με το ποια δομή είναι εν τέλει πιο κοντά στο θεωρητικό σιλισένιο και τις ιδιότητές του. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης ελέγχθηκε η σταθερότητα και τα χαρακτηριστικά του σιλισενίου όταν αυτό αναπτύσσεται πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναδεικνύουν ότι η σταδιακή εναπόθεση ατόμων Si στις μεταλλικές επιφάνειες οδηγεί στην ανάπτυξη μιας ιεραρχίας δομών με διαφορετική επικάλυψη και διαφορετικές γεωμετρίες, σε απόλυτη συμφωνία με την πολυμορφία που αναφέρεται στις πειραματικές μελέτες. Για τις περισσότερες τεχνολογικές εφαρμογές είναι απαραίτητο το σιλισένιο μετά την ανάπτυξή του να μεταφερθεί σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα για να κατασκευαστεί μια συσκευή. Περαιτέρω υπολογισμοί για μια ανεπτυγμένη μεμβράνη Si σε επιφάνεια Ag αναδεικνύουν ότι το διδιάστατο Si μπορεί να αποκολληθεί από το μεταλλικό υπόστρωμα μέσω αντιδράσεων με H (hydrogenation) ή χημική παρεμβολή με άτομα Ca (chemical intercalation).

Κεφάλαιο 5 - Χημικά παράγωγα διδιάστατων δομών πυριτίου και γερμανίου

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη περιγραφή των πειραματικών τεχνικών χημικής τροποποίησης διδιάστατων υλικών μέσω κατάλληλων τοποτακτικών αντιδράσεων (topotactic reactions). Προηγούμενες πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι χημικές αντιδράσεις HCl με κρυστάλλους CaSi_2 και CaGe_2 μπορούν να οδηγήσουν σε διδιάστατα υδρογονωμένα φύλλα SiH και GeH τα οποία μπορούν να υπάρξουν και σε ελεύθερη μορφή. Στα πλαίσια της διατριβής μελετήθηκαν παραλλαγές αυτών των δομών οι οποίες εμφανίζουν διαφορές στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος και στις πλεγματικές σταθερές. Με στόχο την δημιουργία υπερδομών με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, μελετήθηκε η μονοαξονική συμπίεση διαφορετικών φύλλων ως μία πιθανή μέθοδος ελέγχου του χάσματος σε διδιάστατα υλικά. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα φύλλα SiH/GeH μπορούν να απορροφήσουν μεγάλη συμπίεση και πως, υπό κατάλληλες συνθήκες, μπορούν να δημιουργηθούν υπερδομές από διαφορετικές παραλλαγές διδιάστατων φύλλων πυριτίου και γερμανίου. Εκτός από την περίπτωση των δομών SiH και GeH, μελετήθηκαν χημικές αντιδράσεις CaSi_2 με ένα διάλυμα I_2 σε ακετονιτρίλιο. Σε αυτήν την περίπτωση προκύπτει ότι το Si μπορεί να σταθεροποιηθεί σε δομές που είναι πλήρως αδρανοποιημένες με I ή ακετονιτρίλιο.

Κεφάλαιο 6 - Χαλκογενίδια μετάλλων

Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφονται αποτελέσματα για υλικά τα οποία είναι παρόμοια με τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides - TMDC) και για το χαλκογενίδιο μετάλλου Bi_2Se_3 . Τα χαλκογόνα είναι γνωστό ότι συμμετέχουν σε χημικούς προσδέτες (ligands) όπως οι ομάδες SCN και SeCN, σχηματίζοντας κρυστάλλους συμπεριλαμβανομένων διδιάστατων γεωμετριών όπως στην περίπτωση του CuSCN . Με στόχο την πρόβλεψη νέων υλικών, ελέγχθηκε εάν αυτοί οι προσδέτες μπορούν να σταθεροποιήσουν μέταλλα μετάβασης (Mo, W) σε διδιάστατες δομές με τρόπο παρόμοιο όπως στα TMDC. Μελετήθηκαν διαφορετικά πολύμορφα παρόμοια με τις φάσεις που εμφανίζονται στα TMDC και προβλέπεται ότι οι ενώσεις $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$ και $\text{W}(\text{SeCN})_2$ μπορούν να σταθεροποιηθούν σε διδιάστατες κρυσταλλικές δομές που είναι μεταλλικές ή ημιαγώγιμες. Όσον αφορά άλλα χαλκογενίδια μετάλλων, μελετήθηκε η πρόσμιξη ατόμων S στον τρισδιάστατο κρύσταλλο Bi_2Se_3 , ένα υλικό που εμφανίζει εξαιρετικές ιδιότητες για πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Στην παρούσα διατριβή έγινε συστηματική μελέτη της ανάπτυξης κρυσταλλικού $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ σε συνεργασία με πειραματικές ομάδες που πραγματοποίησαν την σύνθεση αυτών των κραμάτων. Από θεωρητική σκοπιά η πιο σταθερή φάση για το κρυσταλλικό $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ προβλέπεται πως είναι η δομή του Bi_2Se_3 , για ευρύ πεδίο τιμών του x , κάτι που είναι σε απόλυτη συμφωνία με τους κρυστάλλους που αναπτύχθηκαν από πειραματικούς συνεργάτες και

επιβεβαιώνεται μέσω σύγκρισης του πειραματικού και του θεωρητικού φάσματος κρυσταλλογραφίας ακτίνων X.

Κεφάλαιο 7 - Υπολογιστική μελέτη μηχανισμών που εμπλέκονται στην εκτύπωση διδιάστατων υλικών με χρήση Laser

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για τις τεχνολογικές εφαρμογές είναι η μεταφορά των υλικών από το υπόστρωμα σύνθεσης στο υπόστρωμα της εκάστοτε διάταξης. Σε συνεργασία με πειραματικές ομάδες, μελετήθηκε η πρωτοποριακή ιδέα ψηφιακής εκτύπωσης διδιάστατων υλικών με χρήση Λασηρ. Σε αυτή την τεχνική, ένα υπόστρωμα (δότης) καλυμμένο από ένα διδιάστατο υλικό ακτινοβολείται από μια δέσμη Laser. Αυτό οδηγεί στην αποκόλληση ενός τμήματος του υλικού το οποίο στην συνέχεια προσκολλάται στο υπόστρωμα της διάταξης (δέκτης), στο σημείο, το μέγεθος και το σχήμα που απαιτείται. Για την θεωρητική μελέτη του φαινομένου εκτελέστηκαν υπολογισμοί μέσω της θεωρίας DFT και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές (ab initio molecular dynamics). Μελετήθηκαν συνδυασμοί πολλών γνωστών διδιάστατων υλικών (γραφένιο, h-BN, MoS₂, Bi₂Se₃) με υποστρώματα όπως Ni, Cu, SiO₂ και Al₂O₃, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στις διεπαφές είτε με τον δότη είτε με τον δέκτη, πως επηρεάζονται από την ύπαρξη πλεγματικών ατελειών και κατά πόσο επιδρούν στις δομικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητές των διδιάστατων υλικών. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αποτελέσματα από υπολογισμούς που προσομοιώνουν για πρώτη φορά τα κρίσιμα βήματα της αποκόλλησης του υλικού από την επιφάνεια και της εκτύπωσης στον δέκτη. Υπό κατάλληλες συνθήκες που αντιστοιχούν σε ένα εύρος παρεχόμενης ενέργειας αυτή η αποκόλληση μπορεί να συμβεί χωρίς την δημιουργία πλεγματικών ατελειών (π.χ. νόθευση από άτομα του υποστρώματος). Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα για την μορφολογία και την κίνηση του υλικού κατά την αποκόλληση, προσομοιώθηκε το δεύτερο στάδιο της εκτύπωσης, αναδεικνύοντας ότι το υλικό που φτάνει στον δέκτη επικολλάται επιτυχώς και ισορροπεί σε μια επίπεδη γεωμετρία χωρίς πλεγματικές ατέλειες.

Κεφάλαιο 8 - Συμπεράσματα

Η διατριβή ολοκληρώνεται με μια περίληψη της έρευνας που υλοποιήθηκε και αποτιμάται η επιστημονική συμβολή της παρούσας μελέτης στον τομέα των διδιάστατων υλικών. Προτείνονται μελλοντικές κατευθύνσεις στις οποίες μπορούν να συνεχίσουν παρόμοιες θεωρητικές εργασίες και τρόποι αξιοποίησης των αποτελεσμάτων της διατριβής στην βασική έρευνα και σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Abstract	iii
Ευχαριστίες	vi
Πρόλογος	vii
Κατάλογος Σχημάτων	xiii
Κατάλογος Πινάκων	xvii
Συντομογραφίες	xviii
1 Εισαγωγή στα Διδιάστατα Υλικά	1
1.1 Γραφένιο	1
1.2 Διδιάστατες δομές πυριτίου και γερμανίου	5
1.3 Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης	6
1.4 Χαλκογενίδια του βισμούθιου	9
2 Θεωρητικό Υπόβαθρο	12
2.1 Η Χαμιλτονιανή Ενός Στερεού	13
2.2 Υπολογισμοί με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας	16
3 Υπέρλεπτες Μεμβράνες Πυριτίου και Γερμανίου	25
3.1 Σιλισένιο και γερμανένιο	25
3.2 Κρυσταλλικές επιφάνειες	29
3.3 Υπέρλεπτες μεμβράνες πυριτίου	32
3.4 Υπέρλεπτες μεμβράνες γερμανίου	38
3.5 Συμπεράσματα	41

4	Σιλισένιο σε Μεταλλικά Υποστρώματα	43
4.1	Πρώτες πειραματικές ενδείξεις	44
4.2	Πυρίτιο σε επιφάνειες Ag(111)	46
4.3	Μετασχηματισμοί μεταξύ δομών	57
4.4	Πυρίτιο πάνω σε ιρίδιο	61
4.5	Συμπεράσματα	64
4.6	Αποκόλληση-ανύψωση σιλισενίου από μεταλλικά υποστρώματα	65
5	Χημικά Παράγωγα Διδιάστατων Δομών Πυριτίου και Γερμανίου	73
5.1	Διδιάστατες δομές Si μέσω χημικής αποφλοίωσης	74
5.2	Υδρογόνωση ελεύθερων μεμβρανών Si και Ge	76
5.3	Διδιάστατες δομές Si τροποποιημένες με I ή CH ₃ CN	88
6	Χαλκογενίδια μετάλλων	103
6.1	Διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων TMDC	103
6.2	Χαλκογενίδιο μετάλλου Bi ₂ Se ₃	123
7	Υπολογιστική μελέτη μηχανισμών που εμπλέκονται στην εκτύπωση δι- διάστατων υλικών με χρήση Laser	137
7.1	Μεθοδολογία	140
7.2	Γραφένιο σε μεταλλικά υποστρώματα	140
7.3	Ψηφιακή εκτύπωση 2D υλικών με χρήση laser - Προσομοιώσεις AIMD	150
7.4	Ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των εκτυπωμένων υλικών	158
7.5	Συμπεράσματα	161
8	Συμπεράσματα	163
	Παραρτήματα	167
	Α' Θεωρητικό Υπόβαθρο	168
	Β' Αναδομήσεις Κρυσταλλικών Επιφανειών	184
	Γ' Διδιάστατες δομές Si χημικά τροποποιημένες με ακετονιτρίλιο	188
	Δημοσιεύσεις και συμμετοχές σε συνέδρια	194
	Αναφορές	197

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Γραφένιο	2
1.2	Συσκευές βασισμένες σε συνδυασμούς διδιάστατων υλικών	4
1.3	FET σιλισενίου	6
1.4	Σχηματική αναπαράσταση των TMDC	7
1.5	Διάγραμμα ηλεκτρονιακών ενεργειακών ζωνών για τα 3D και 2D TMDC	8
1.6	AFM ενός transistor από μονοστρωματικό MoS ₂	9
1.7	Τιμές ZT για υλικά με υψηλή θερμοηλεκτρική απόδοση	10
1.8	Τοπολογικές καταστάσεις του Bi ₂ Se ₃	11
2.1	Αριθμός δημοσιεύσεων που περιέχουν τον όρο "Density Functional Theory"	17
2.2	Αλγόριθμος αυτοσυνέπειας	21
3.1	Μέθοδος υπερκυψελίδων	26
3.2	Δομή σιλισενίου	27
3.3	Ηλεκτρονιακές ιδιότητες σιλισενίου και γερμανενίου	28
3.4	Κρυσταλλικές επιφάνειες πυριτίου	29
3.5	Μοντέλο DAS της επιφάνειας (111) του πυριτίου	31
3.6	Κατασκευής ενός 2D υλικού από μια κρυσταλλική επιφάνεια Si	32
3.7	Δομή μονοατομικού πυριτίου $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	33
3.8	Δομές μονοατομικού πυριτίου 5×5 και 7×7	35
3.9	DOS μονοατομικού πυριτίου $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	37
3.10	Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μονοατομικού πυριτίου και γερμανίου $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	38
3.11	DOS μονοατομικού γερμανίου $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	40
3.12	DOS μονοατομικού πυριτίου 5×5 και 7×7	41
4.1	STM μιας επίστρωσης Si πάνω σε ένα υπόστρωμα Ag(110)	45
4.2	STM της δομής σιλισενίου 4×4	47
4.3	Δομή σιλισενίου $4 \times 4 - I$	48

4.4	Δομή σιλισενίου $4 \times 4 - \text{II}$	49
4.5	STM υπερδομών σιλισενίου πάνω σε επιφάνειες Ag(111)	50
4.6	Δομή σιλισενίου $4 \times 4 - \text{III}$	51
4.7	Δομή σιλισενίου $4 \times 4 - \text{IV}$	52
4.8	Δομή σιλισενίου $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$	54
4.9	STM συνύπαρξης των δομών $4 \times 4 - \text{I}$ και $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$	55
4.10	Δομές σιλισενίου $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$ τύπου I και τύπου II	55
4.11	Πλεονάζοντα άτομα Si στην δομή $4 \times 4 - \text{IV}$	58
4.12	Πλεονάζοντα άτομα Si στην δομή $4 \times 4 - \text{I}$	59
4.13	Δομή σιλισενίου $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ σε ιρίδιο	61
4.14	Δομές σιλισενίου 4×4 σε ιρίδιο	62
4.15	Δομή σιλισενίου $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ σε ιρίδιο	63
4.16	Μετασχηματισμός της δομής $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ στην δομή 4×4	64
4.17	Προσρόφηση ατόμων υδρογόνου πάνω σε σιλισένιο	67
4.18	Ενεργειακές διαφορές κατά την υδρογόνωση του σιλισενίου	68
4.19	DOS του υδρογονωμένου σιλισενίου πάνω σε μια επιφάνεια Ag	68
4.20	Υδρογόνωση μιας λωρίδας σιλισενίου	69
4.21	Ενεργειακές διαφορές κατά την υδρογόνωση μιας λωρίδας σιλισενίου	70
4.22	Παρεμβολή ατόμων Ca ανάμεσα στο σιλισένιο και το υπόστρωμα Ag	71
5.1	Χημική αποφλοίωση CaSi_2	75
5.2	Χημική αποφλοίωση CaSi_2 με προσμίξεις Mg	75
5.3	Δομές γραφανίου	77
5.4	AFM δομής GeH πάνω σε SiO_2/Si	78
5.5	Δομές γερμανανίου	79
5.6	DOS και διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το γερμανάνιο	81
5.7	Ενεργειακές διαφορές κατά την μονοαξονική συμπίεση του γερμανανίου	82
5.8	Δομή συμπιεσμένου γερμανανίου	83
5.9	Αλληλεπίδραση γερμανανίου με ένα υπόστρωμα Ag	84
5.10	DOS και διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το σιλισάνιο	86
5.11	Ενεργειακές διαφορές κατά την μονοαξονική συμπίεση του σιλισανίου	87
5.12	Χημική αποφλοίωση CaSi_2 μετά από αντιδράσεις με ένα διάλυμα I_2 σε ακετονιτρίλιο	89
5.13	Αδρανοποίηση σιλισενίου με I	90
5.14	Αδρανοποίηση σιλισενίου με ακετονιτρίλιο	92
5.15	Πλήρης αδρανοποίηση σιλισενίου με ακετονιτρίλιο	93

5.16	Ηλεκτρονικές ιδιότητες φύλλων SiCH_3CN	95
5.17	Κρυσταλλικές επιφάνειες CaSi_2	96
5.18	Αντιδράσεις CaSi_2 με μόρια I_2	99
5.19	Αντιδράσεις I_2 με άτομα Ca της επιφάνειας (001) ενός κρυστάλλου CaSi_2	100
5.20	Αντιδράσεις CH_3CN με άτομα Si της επιφάνειας (001) ενός κρυστάλλου CaSi_2	101
6.1	Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών πολύμορφων του MoS_2	104
6.2	Διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών για τα πολύμορφα του MoS_2	105
6.3	Διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών με αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς	106
6.4	Υπερδομές MoS_2 $1\text{H}:1\text{T}'$	107
6.5	DOS για τις υπερδομές MoS_2 $1\text{H}:1\text{T}'$	109
6.6	Υπερδομές MoS_2 $1\text{T}':1\text{T}'$	110
6.7	Διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών για τις υπερδομές MoS_2 $1\text{T}':1\text{T}'$	113
6.8	Πολύμορφα $2\text{H} - \text{Mo}(\text{SCN})_2$ και $1\text{T} - \text{Mo}(\text{SCN})_2$	117
6.9	Πολύμορφα $1\text{T}' - \text{Mo}(\text{SCN})_2$ και $1\text{T}'' - \text{Mo}(\text{SCN})_2$	117
6.10	Πυκνότητα ηλεκτρονίων για τα πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$	118
6.11	Σταθερότητα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ συγκριτικά με την εφαρμογή συμπίεσης και εφελκυσμού	119
6.12	DOS για τις δομές $\text{Mo}(\text{SCN})_2$	120
6.13	DOS για τις δομές $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ με το υβριδικό συναρτησιοειδές HSE06	120
6.14	pDOS για τα πολύμορφα $1\text{T}'$ και $1\text{T}''$ $\text{Mo}(\text{SCN})_2$	121
6.15	Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις δομές $\text{Mo}(\text{SCN})_2$	122
6.16	Κρυσταλλικές φάσεις Bi_2Se_3 και Bi_2S_3	126
6.17	Σταθερές θέσεις S και Se στον κρύσταλλο ($R\bar{3}m$) του Bi_2Se_3	128
6.18	Διάχυση ατόμων S και Se στον κρύσταλλο ($R\bar{3}m$) του Bi_2Se_3	130
6.19	Σταθερότητα κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση $R\bar{3}m$	133
6.20	Σχετική σταθερότητα μεταξύ των φάσεων $R\bar{3}m$ και $Pnma$ σε κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$	134
6.21	DOS $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση $R\bar{3}m$	135
6.22	Ενεργειακά χάσματα κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση $Pnma$	135
7.1	Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT για το γραφένιο	138
7.2	Γραφένιο πάνω σε υπόστρωμα $\text{Ni}(111)$	142
7.3	Γραφένιο πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες Cu	143
7.4	Γραφένιο πάνω σε υποστρώματα Cu και Ni σε αυξημένη θερμοκρασία	145
7.5	Γραφένιο με πλεγματικό κενό πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα Cu ή Ni	146
7.6	Νανολωρίδα γραφενίου πάνω σε Cu ή Ni	147
7.7	Γραφένιο πάνω από επιφάνειες $\text{Ni}(111)$ με πλεγματικά κενά	148

7.8	Ποιοτική εκτίμηση της ενέργειας που απαιτείται για την αποκόλληση του γραφενίου	150
7.9	Αρχικές συνθήκες AIMD μοντέλου αποκόλλησης γραφενίου από Ni	151
7.10	Προσομοιώσεις AIMD του μηχανισμού αποκόλλησης γραφενίου από ένα υπόστρωμα Ni με χρήση laser	153
7.11	Προσομοιώσεις AIMD του μηχανισμού προσκόλλησης γραφενίου σε ένα υπόστρωμα SiO ₂ κατά την εκτύπωση με χρήση laser	154
7.12	2H-MoS ₂ πάνω σε Ni	155
7.13	Αποκόλληση 2H-MoS ₂ από υπόστρωμα Ni	156
7.14	Bi ₂ Se ₃ σε υπόστρωμα Al ₂ O ₃	157
7.15	Αποκόλληση Bi ₂ Se ₃ από ένα υπόστρωμα Al ₂ O ₃	158
7.16	Γραφένιο και MoS ₂ σε ένα υπόστρωμα SiO ₂	159
7.17	Οπτικές ιδιότητες γραφενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO ₂	161
A'.1	Ενέργεια κατωφλίου	176
A'.2	Ψευδοδυναμικά	179
B'.1	Επιφανειακή χαλάρωση και αναδόμηση	185
B'.2	Η επιφάνεια (001)	186
Γ'.1	Πολύμορφα SiCH ₃ CN	189
Γ'.2	Ηλεκτρονικές ιδιότητες πολύμορφων SiCH ₃ CN	189
Γ'.3	Υπερχυψελίδα κρυστάλλου CaSi ₂	190
Γ'.4	Αντιδράσεις μορίων CH ₃ CN με μια υπερχυψελίδα CaSi ₂	191
Γ'.5	Δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες απομονωμένων μεμβράνων CaI ₂	192

Κατάλογος Πινάκων

3.1	Σταθερότητα μονοατομικού πυριτίου και γερμανίου	36
4.1	Ενεργειακό κέρδος μετασχηματισμού της δομής $4 \times 4 - VI$ στην δομή $4 \times 4 - I$ για το σιλισένιο πάνω σε ένα υπόστρωμα $Ag(111)$	58
5.1	Βασικά χαρακτηριστικά των δομών γερμανίου	80
5.2	Βασικά χαρακτηριστικά των δομών σιλισανίου	85
5.3	Πολύμορφα $SiCH_3CN$	94
6.1	Βασικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών πολύμορφων του MoS_2	104
6.2	Σταθερότητα υπερδομών MoS_2 $1H:1T'$	108
6.3	Σταθερότητα υπερδομών MoS_2 $1T':1T'$	111
6.4	Σταθερότητα δομών $Mo(SCN)_2$	116
7.1	Πλεγματικές σταθερές για 2D υλικά και υποστρώματα	141
Γ'.1	Πλεγματικές σταθερές για διαφορετικά πολύμορφα του $2D - CaI_2$	193

Συντομογραφίες

- 2D Διδιάστατο (Two Dimensional)
- AIMD Μοριακή Δυναμική από Πρώτες Αρχές (Ab Initio Molecular Dynamics)
- ARPES Angle-resolved Photoemission Spectroscopy
- D2 Μέθοδος D2 του Grimme
- D3 Μέθοδος D3 του Grimme
- DAS Μοντέλο Dimer-Adatom-Stacking Fault
- DFT Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory)
- DOS Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων (electronic Density Of States)
- FCC Εδροκεντρωμένο Κυβικό Πλέγμα (Face-Centered Cubic)
- GGA Generalized Gradient Approximation
- HSE06 Συναρτησιοειδές Heyd–Scuseria–Ernzerhof
- LDA Local Density Approximation
- LIBT Laser Induced Backward Transfer
- LIFT Laser Induced Forward Transfer
- PAW Projector Augmented Wave
- PBE Συναρτησιοειδές Perdew–Burke–Ernzerhof
- PW91 Συναρτησιοειδές Perdew-Wang
- QL Quintuple Layer
- SEM Scanning Electron Microscope
- SOC Αλληλεπίδραση Σπιν-Τροχιάς (Spin-Orbit Coupling)
- STEM Scanning Transmission Electron Microscope
- STM Scanning Tunnelling Microscope
- TEM Transmission electron microscopy
- TMDC Διχαλκογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων (Transition Metal Dichalcogenides)

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στα Διδιάστατα

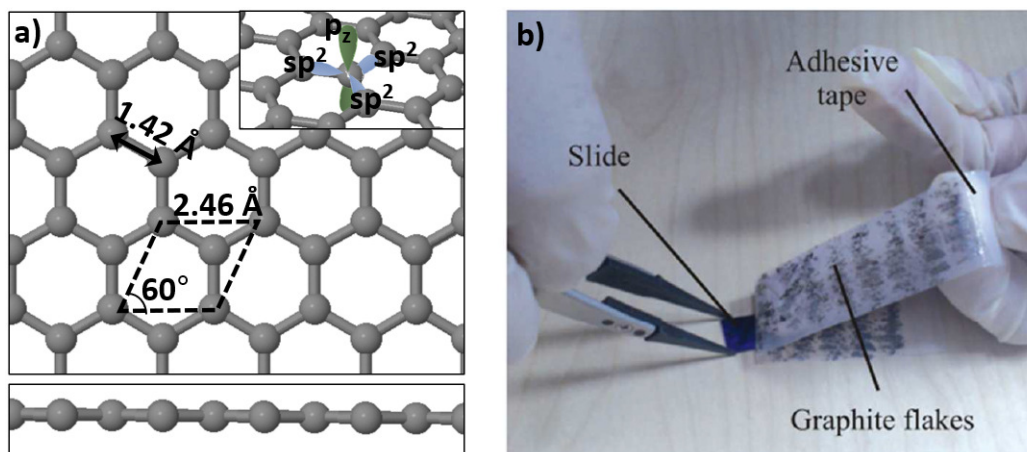
Υλικά

Από την απομόνωση του πρώτου μονοστρωματικού φύλλου γραφενίου έως σήμερα, υπάρχει διαρκής ερευνητική δραστηριότητα γύρω από την ανακάλυψη νέων υλικών που μοιάζουν με το γραφένιο ή είναι εν γένει διδιάστατα. Πλέον, το σύνολο των αποκαλούμενων διδιάστατων υλικών [1–3] (2D materials) έχει ανθίσει και περιλαμβάνει μια ευρεία γκάμα δομών με εξαιρετικές ιδιότητες που μπορούν να βρουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας και της επιστήμης, όπως η αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας [4], η ηλεκτρονική [5], η φωτονική [6] και η ιατρική [7]. Παράλληλα με αυτές τις προσπάθειες, έχει αναπτυχθεί ένας επιπλέον τομέας έρευνας, αυτός των ετεροδομών van der Waals (heterostructures) και των συσκευών που μπορούν να κατασκευαστούν στοιβάζοντας διαφορετικούς 2D κρυστάλλους τον έναν πάνω από τον άλλο [1, 8]. Οδηγούμαστε έτσι στην δυνατότητα στοχευμένης σχεδίασης μίας διάταξης βάσει του τι απαιτείται στην εκάστοτε τεχνολογική εφαρμογή, ενώ υπάρχει περίπτωση να εμφανιστούν και εξωτικές ιδιότητες όπως υπεραγωγιμότητα [9, 10].

1.1 Γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί το πιο γνωστό διδιάστατο υλικό με πολλές από τις εξαιρετικές του ιδιότητες [11–15] να εκκινούν από το γεγονός ότι είναι η λεπτότερη μεμβράνη που μπορεί να κατασκευαστεί. Πρόκειται για ένα αλλότροπο του άνθρακα (C) στο οποίο τα άτομα δημιουργούν μεταξύ τους δεσμούς sp^2 με μήκος 1.42 \AA σχηματίζοντας ένα εξαγωνικό πλέγμα κηρήθρας (hexagonal honeycomb lattice) σε μια πλήρως επίπεδη δομή [Σχήμα 1.1(a)]. Το γραφένιο κρυσταλλώνεται σε ένα τριγωνικό (ή αλλιώς εξαγωνικό) πλέγμα με δύο άτομα C ανά θεμελιώδη κυψελίδα. Ο άνθρακας έχει την ηλεκτρονιακή διάταξη $1s^2 2s^2 2p^2$ δηλαδή 4 ηλεκτρόνια σθένους συνολικά, με δύο να βρίσκονται

στην στοιβάδα 2s και δύο στην 2p. Τα τρία από αυτά τα τροχιακά (s, p_x και p_y) συνδυάζονται μέσω του υβριδισμού sp^2 και δημιουργούν τρία υβριδισμένα τροχιακά τα οποία μέσω μετωπικής αλληλοεπικάλυψης σχηματίζουν δεσμούς σ ανάμεσα στα γειτονικά άτομα. Στην κάθετη κατεύθυνση έξω από το επίπεδο υπάρχει το “περισσευούμενο” τροχιακό p_z το οποίο μέσω πλάγιας αλληλοεπικάλυψης μεταξύ των γειτονικών ατόμων δημιουργεί τους δεσμούς π . Το συνολικό αποτέλεσμα των τριών δεσμών σ και ενός π ανά άτομο C, είναι να σταθεροποιείται η δομή του γραφενίου σε ένα μονοατομικό επίπεδο. Οι δεσμοί π σχηματίζουν επίσης τις ηλεκτρονιακές ζώνες π και π^* και είναι ο λόγος για τον οποίο το γραφένιο εμφανίζει εντυπωσιακές ηλεκτρονικές ιδιότητες.



Σχήμα 1.1: (a) Η διδιάστατη επίπεδη δομή του γραφενίου. Στο ένθετο απεικονίζονται σχηματικά τα τροχιακά του sp^2 υβριδισμού. Η θεμελιώδης κυψελίδα σημειώνεται με μαύρες διακεκομμένες γραμμές. (b) Η μέθοδος της “κολλητικής ταινίας” όπως εφαρμόστηκε από τους Novoselov και Geim το 2004 [11]. Η εικόνα είναι από την αναφορά [16].

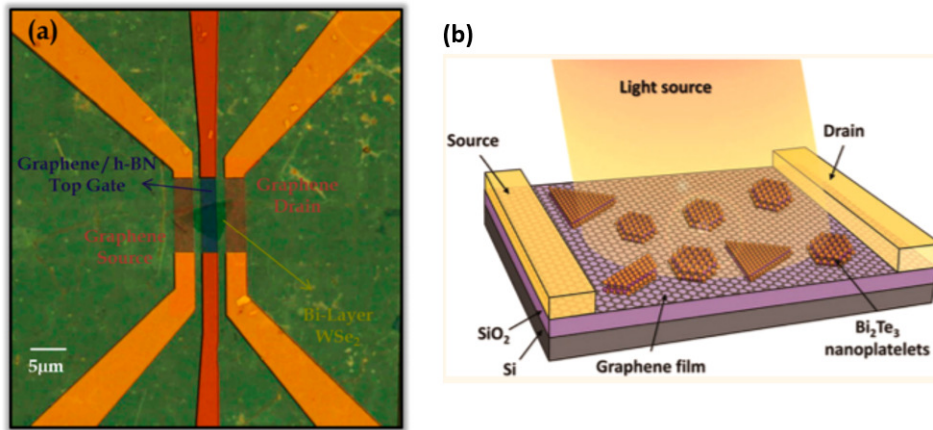
Ενώ η πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου έγινε σχετικά πρόσφατα (2004) [11] και οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel Φυσικής στους Geim και Novoselov το 2010, η ύπαρξή του μαζί με κάποιες από τις ιδιότητές του είχε μελετηθεί θεωρητικά από τον P. R. Wallace το 1947 [17]. Ακόμη πιο εντυπωσιακό είναι πως φύλλα γραφενίου τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο σε απόσταση 3.35 \AA , δημιουργούν τον γνωστό σε όλους κρύσταλλο του γραφίτη από τον οποίο αποτελείται η μύτη ενός μολυβιού. Κατά την γραφή, αποσπώνται τα επίπεδα γραφίτη μεταξύ τους λόγω της τριβής με την επιφάνεια του χαρτιού, αφήνοντας πίσω ένα αποτύπωμα. Μάλιστα η πειραματική ανακάλυψη των Geim και Novoselov έγινε μέσω του ίδιου ουσιαστικά μηχανισμού. Χρησιμοποιώντας ένα κομμάτι γραφίτη και μια κολλητική ταινία, κατάφεραν να αποσπάσουν και να μελετήσουν επίπεδα γραφενίου από τον γραφίτη κρύσταλλο, μέθοδος γνωστή ως μηχανική αποφλοιώση (mechanical exfoliation). Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την χρήση μιας κολλητικής ταινίας μέσω της οποίας αφαιρούνται “νιφάδες” (flakes) από υψηλής ποιότητας πυρολυτικό γραφίτη, οι οποίες εναποτίθενται πάνω σε μία πλάκα SiO_2 . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται διαδοχικά με νέα

κομμάτια κολλητικής ταινίας πάνω στις ίδιες νιφάδες γραφίτη, μέχρι τελικά να απομείνει ένα στρώμα με πάχος μόνο ένα άτομο πάνω στην πλάκα SiO_2 , δηλαδή γραφένιο [Σχήμα 1.1(b)].

Η σύνθεση του γραφενίου θεωρείται μια εξαιρετική ανακάλυψη καθώς εμφανίζει εντυπωσιακές φυσικές ιδιότητες οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε μια πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών:

- Αποτελεί την λεπτότερη μεμβράνη που μπορεί να κατασκευαστεί, με πάχος μόλις ένα άτομο. [11]
- Είναι το πιο ελαφρύ υλικό στον πλανήτη, θεωρητικά 1 m^2 ζυγίζει περίπου 0.77 mg . Μια μεμβράνη από γραφένιο με εμβαδόν 1 m^2 θα μπορούσε να αντέξει το βάρος μιας γάτας 4 kg , ωστόσο θα ζύγιζε μόνο όσο μια τρίχα της. [18]
- Είναι το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει ανακαλυφθεί, περίπου 100-300 φορές πιο ανθεκτικό από το ασάλι, με αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength) έως και 130 GPa . [19]
- Στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών εμφανίζει τον λεγόμενο κώνο Dirac, δηλαδή στο επίπεδο Fermi οι ηλεκτρονιακές ζώνες έχουν γραμμική διασπορά κάτι που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια του γραφενίου να συμπεριφέρονται σαν να μην έχουν μάζα. [20]
- Έχει την ιδιότητα να αυτό-διορθώνει πλεγματικές ατέλειες [21] (self-healing).
- Είναι ο καλύτερος αγωγός θερμότητας σε θερμοκρασία δωματίου ($\approx 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [22], αυτή η τιμή ίσως είναι υπερβολική, αλλά μετέπειτα έρευνες έχουν βρει τιμές από $1500\text{-}2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [23, 24].
- Είναι ένας από τους καλύτερους αγωγούς ηλεκτρισμού με κινητικότητα ηλεκτρονίων (electron mobility) σε τιμές πάνω από $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [25].
- Απορροφά 2.3% του λευκού φωτός, το οποίο είναι μια εντυπωσιακή τιμή εάν σκεφτούμε πως έχει πάχος μόλις ένα άτομο [26]. Από την μία, πολλά φύλλα γραφενίου το ένα πάνω στο άλλο μπορούν να φτιάξουν ένα αδιαφανές υλικό, [27] από την άλλη, με μόνο 2.3% απορρόφηση ένα μεμονωμένο φύλλο είναι σχεδόν διαφανές, άρα μπορεί για παράδειγμα να κατασκευαστεί ένα διαφανές ηλεκτρόδιο για εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά [28].
- Θεωρείται ένα από τα ιδανικότερα υλικά για χρήση σε εφαρμογές spintronics λόγω μικρής αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς (spin-orbit interaction), σχεδόν μηδενικές μαγνητικές ροπές στους πυρήνες του άνθρακα και δυνατότητα μεταφοράς σπιν (spin transport) σε θερμοκρασία δωματίου με μέσο μήκος διάχυσης (diffusion length) αρκετών μικρόμετρων [25, 29–31].

Όλα τα παραπάνω αποτελούν σημαντικά ευρήματα για πολλούς τομείς της τεχνολογίας, όμως, ίσως το πιο σημαντικό επακόλουθο της απομόνωσης του γραφενίου είναι η ανάδειξη του γενικότερου συνόλου των μονοστρωματικών ή διδιάστατων υλικών. Ο γραφίτης και άλλα υλικά όπως το νιτρίδιο του βορίου (hexagonal boron nitride - h-BN), τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάβασης (transition metal dichalcogenides), κάποια χαλκογενίδια του βισμούθιου και του αντιμονίου, ορισμένα μεταλλικά οξειδία (metal oxides) κ.α. αποτελούνται από διδιάστατα επίπεδα ατόμων τα οποία σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος αυτών των επιπέδων, ενώ τα διαφορετικά επίπεδα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ανίσχυρων αλληλεπιδράσεων, κυρίως δυνάμεων van der Waals [8, 32, 33]. Αυτά τα διδιάστατα επίπεδα μπορούν να απομονωθούν (π.χ. με μηχανική αποφλοιώση ή με χημική σύνθεση) και να συνδυαστούν μεταξύ τους με διαφορετικούς τρόπους. Με αυτήν την τεχνική κατασκευάζονται οι επονομαζόμενες ετεροδομές van der Waals των οποίων οι ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να έχουν στοχευμένη χρήση ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε συσκευής [8, 32, 33]. Το Σχήμα 1.2(a) απεικονίζει μια τέτοια ετεροδομή σε ένα εύκαπτο και διαφανές thin film transistor (TFT) με υψηλή κινητικότητα (mobility) φορέων, το οποίο αποτελείται από συνδυασμό τριών διαφορετικών διδιάστατων υλικών, h-BN, γραφένιο και WSe₂ [34]. Στο Σχήμα 1.2(b) φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση μίας άλλης ετεροδομής στην οποία αναπτύχθηκαν διδιάστατοι κρύσταλλοι Bi₂Te₃ πάνω σε ένα μονοατομικό επίπεδο γραφενίου για την κατασκευή ενός φωτοανιχνευτή με πολύ καλή απόκριση σε συχνότητες κοντά στο υπέρυθρο φάσμα [35]. Όσο, λοιπόν, ανακαλύπτονται νέα 2D υλικά, οι διαφορετικές διατάξεις που μπορούν να επιτευχθούν από τον συνδυασμό τους πληθαίνουν πολλαπλασιαστικά.



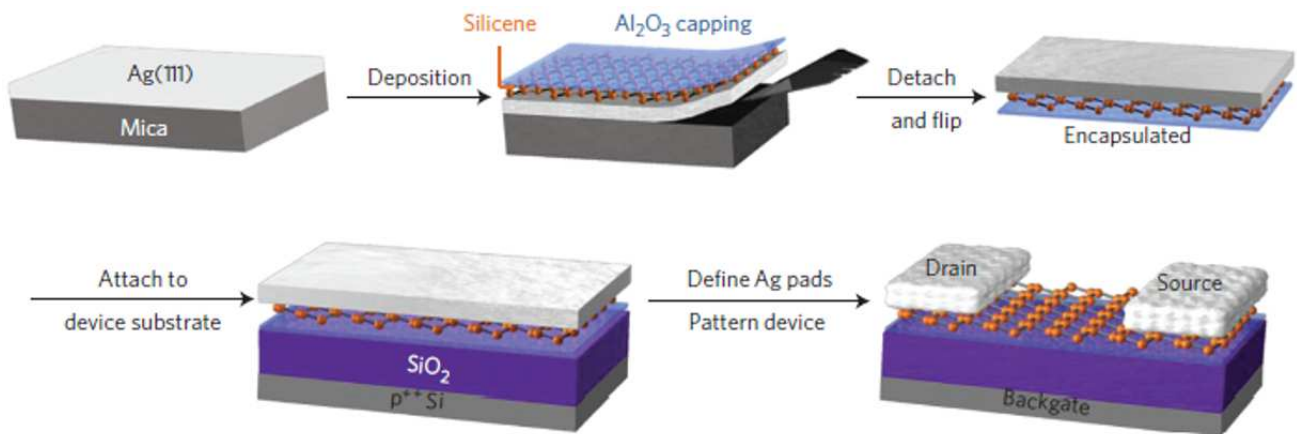
Σχήμα 1.2: (a) Ένα all-2D thin film transistor κατασκευασμένο από τον συνδυασμό τριών διαφορετικών διδιάστατων υλικών. Το γραφένιο λειτουργεί ως μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το h-BN ως το διηλεκτρικό της πύλης και το WSe₂ ως το ημιαγώγιμο κανάλι [34]. (b) Ένας φωτοανιχνευτής κατασκευασμένος από γραφένιο πάνω στο οποίο αναπτύχθηκαν διδιάστατοι κρύσταλλοι Bi₂Te₃. [35]

1.2 Διδιάστατες δομές πυριτίου και γερμανίου

Δεδομένου του έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος γύρω από το γραφένιο, είναι λογικό να αναζητηθούν παρόμοια διδιάστατα συστήματα από άλλους ημιαγωγούς του group-IV. Κατά αντιστοιχία με το γραφένιο, τα μονοατομικά πλέγματα πυριτίου (Si) και γερμανίου (Ge) με δομή κηρήθρας είναι γνωστά στην βιβλιογραφία ως σιλισένιο (silicene) και γερμανένιο (germanene) [36]. Το Si και το Ge αποτελούν “γνώριμα” στοιχεία της τεράστιας βιομηχανίας των ημιαγωγών, κάτι που καθιστά αυτά τα υλικά και τα παράγωγά τους ιδιαίτερα συμβατά με την υπάρχουσα τεχνολογία. Βέβαια, ένας ανασταλτικός παράγοντας σε σχέση με την πειραματική τους σύνθεση αποτελεί η σαφής ενεργειακή προτίμηση υπέρ του υβριδισμού sp^3 , σε αντίθεση με τον άνθρακα που εμφανίζει και τον υβριδισμό sp^2 . Ωστόσο, όπως θα εξηγηθεί στα Κεφάλαια 3 και 4 της παρούσας διατριβής, δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι, κάτω από ειδικές συνθήκες, μπορούν να σχηματιστούν επίπεδες δομές Si και Ge ως μετασταθείς διατάξεις, για παράδειγμα μέσω της αλληλεπίδρασης με κάποιο κατάλληλο υπόστρωμα. Ένας άλλος τρόπος να σταθεροποιηθούν τα υλικά αυτά στις δύο διαστάσεις είναι να επιτευχθεί μια χημική τροποποίησή τους κατά την οποία το Si και το Ge σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα ή μόρια, π.χ μέσω υδρογόνωσης. Με αυτόν τον τρόπο, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5, μπορεί να “ικανοποιηθεί” ο υβριδισμός sp^3 ώστε να μην αφήνονται ισχυροί ακόρεστοι δεσμοί στην επιφάνεια της τελικής μεμβράνης.

Το σιλισένιο και το γερμανένιο στην καθαρή τους μορφή μελετήθηκαν θεωρητικά για πρώτη φορά από τους Takeda και Shiraisi το 1994 [37] οι οποίοι έδειξαν μέσω υπολογισμών DFT ότι αποτελούν σταθερά διδιάστατα συστήματα. Οι δομές προβλέφθηκε πως δεν είναι απολύτως επίπεδες, αλλά εμφανίζουν έναν μικρό λυγισμό (buckling) με πλάτος περίπου 0.4 Å (Si) και 0.6 Å (Ge), κάτι που έχει επιβεβαιωθεί από μετέπειτα μελέτες συμπεριλαμβανομένων και των δικών μας αποτελεσμάτων [38–42]. Χρειάστηκε, ωστόσο, η απομόνωση του γραφενίου μια δεκαετία αργότερα για να επανέλθουν αυτά τα δύο υλικά στο προσκήνιο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Η παρουσία των κώνων Dirac στο πυρίτιο αναφέρθηκε πρώτη φορά σε μια θεωρητική μελέτη του 2007, [36] στην οποία χρησιμοποιήθηκε επίσης για πρώτη φορά η ονομασία “silicene” (σιλισένιο) για να περιγράψει το πυριτικό ανάλογο του γραφενίου. Μέσω ενός μοντέλου βασισμένου στην θεωρία tight-binding, αποδείχθηκε πως τα διδιάστατα φύλλα πυριτίου εμφανίζουν κώνους Dirac στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών παρόλο που η δομή τους δεν είναι πλήρως επίπεδη [36]. Ο λυγισμός ελαττώνει τις συνολικές συμμετρίες του κρυστάλλου, όμως η εξαγωνική συμμετρία του πλέγματος είναι αρκετή για να διατηρηθεί η γραμμική διασπορά των ζωνών στο επίπεδο Fermi. Η έρευνα για το σιλισένιο παρέμεινε σχετικά στην αφάνεια μέχρι το 2009-2010, όποτε και εμφανίστηκαν οι πρώτες πειραματικές ενδείξεις σύνθεσης νανολωρίδων σιλισενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα αργύρου [43] και το ενδιαφέρον για αυτό το νέο υλικό αυξήθηκε εκθετικά.

Όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4, η κατασκευή του σιλισενίου απαιτεί την χημική εναπόθεση Si σε κάποιο υπόστρωμα, με το πιο κατάλληλο να είναι η επιφάνεια (111) του αργύρου [44]. Για να μπορέσει ωστόσο να χρησιμοποιηθεί αυτό το μονοατομικό φύλλο στην τεχνολογία, πρέπει εν γένει να μπορεί αποκολληθεί από το μεταλλικό υπόστρωμα. Το 2015 οι Tao et al. [45] κατάφεραν να κατασκευάσουν το πρώτο λειτουργικό Field Effect Transistor από μονοατομικό πυρίτιο χρησιμοποιώντας το ίδιο το μεταλλικό υπόστρωμα ως τα ηλεκτρόδια της συσκευής. Στο Σχήμα 1.3 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία της σύνθεσης, μεταφοράς και κατασκευής του FET την οποία οι ερευνητές ονομάζουν SEDNE (Silicon Encapsulated Delamination with Native Electrode). Οι μετρήσεις ανέδειξαν κινητικότητα φορέων $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου, αρκετά χαμηλότερη από την θεωρητική πρόβλεψη $\approx 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [46], ωστόσο αυτή η μελέτη αποτελεί την πρώτη επιτυχή κατασκευή μιας συσκευής από μονοατομικό πυρίτιο.

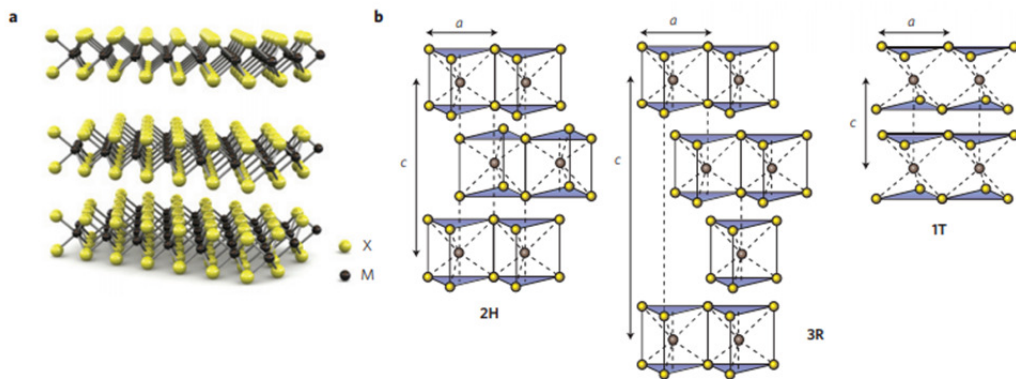


Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας SEDNE κατασκευής ενός FET σιλισενίου. Μέσω επιταξίας πυριτίου, αναπτύσσεται ένα μονοατομικό φύλλο σιλισενίου πάνω στο υπόστρωμα Ag(111). Το φύλλο καλύπτεται με μία επίστρωση Al₂O₃, όλη η δομή αναποδογυρίζεται και τοποθετείται πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO₂ που αποτελεί κομμάτι της συσκευής. Μέσω λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων διαμορφώνεται το μεταλλικό Ag(111) αφαιρώντας ένα τμήμα του στο ενδιάμεσο της διάταξης για να σχηματιστούν δύο ηλεκτρόδια drain και source στις άκρες της διάταξης [45].

1.3 Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης

Μεταξύ των 2D υλικών τα λεγόμενα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, γνωστά ως TMDC (transition metal dichalcogenides), αποτελούν μια από τις πιο υποσχόμενες κατηγορίες υλικών για την τεχνολογία. Ο χημικός τύπος των TMDC είναι MX₂, όπου το M υποδηλώνει ένα μέταλλο μετάπτωσης (π.χ. Mo, W, Ti) και το X ένα χαλκογόνο (S, Se, Te) [47] με τα πιο σημαντικά από αυτά να είναι τα θειούχα. Τα περισσότερα διχαλκογενίδια κρυσταλλώνονται στην δομή του MoS₂

το οποίο αποτελεί το πιο γνωστό και μελετημένο από αυτά τα υλικά. Οι εκτενείς κρύσταλλοι αποτελούνται από διδιάστατα φύλλα τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο και εμφανίζουν είτε μια τριγωνική πρισματική γεωμετρία με εξαγωνική (2H) ή ρομβοεδρική (3R) συμμετρία, είτε μια οκταεδρική γεωμετρία με τετραγωνική συμμετρία (1T) [48]. Τα αντίστοιχα πολύμορφα απεικονίζονται λεπτομερώς στο Σχήμα 1.4. Κάθε μεταλλικό άτομο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο επίπεδα χαλκογόνων και περιβάλλεται από 6 χαλκογόνα τα οποία σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με το μέταλλο, αλλά έχουν ασθενέσθηρη αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών επιπέδων [49, 50] [Σχήμα 1.4(a)]. Ανάλογα με τον συνδυασμό μετάλλου-χαλκογόνου και άλλες παραμέτρους όπως η θερμοκρασία και η πίεση, εμφανίζουν διαφορετική στοίβαξη (stacking), διαφορετική διάταξη στο εσωτερικό των επιπέδων και διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι εκτεταμένοι κρύσταλλοι TMDC έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό στην βιβλιογραφία [50–52], καθώς βρίσκουν εφαρμογές στην βιομηχανία ως λιπαντικά, προστατευτικές επιστρώσεις (coatings), καταλύτες κ.α.

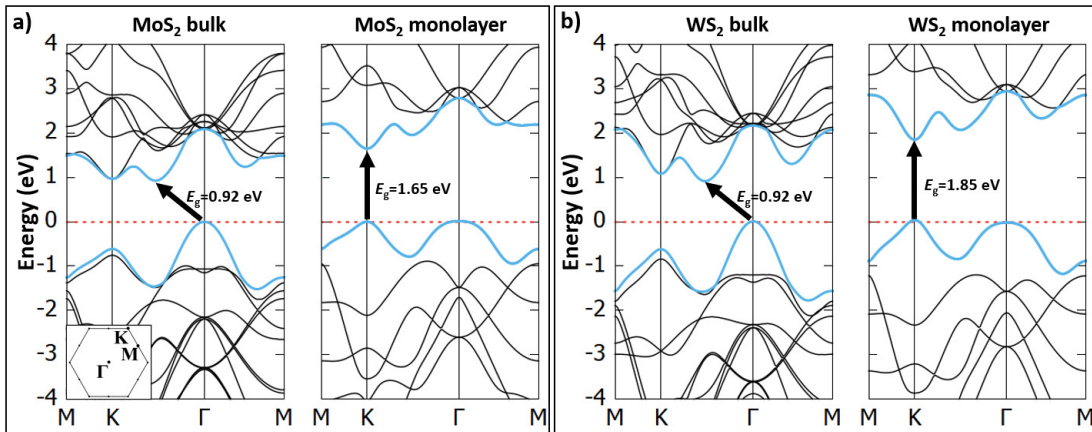


Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση των TMDC όπου τα μεταλλικά άτομα (π.χ. Mo, W, Ti) απεικονίζονται με μαύρο χρώμα και τα χαλκογόνα (S, Se, Te) με κίτρινο. Πρόκειται για κρυστάλλους van der Waals με διάφορα πολύμορφα: 2H (εξαγωνική συμμετρία, δύο επίπεδα ανά θεμελιώδη κυψελίδα, τριγωνική πρισματική γεωμετρία), 3R (ρομβοεδρική συμμετρία, τρία επίπεδα ανά θεμελιώδη κυψελίδα, τριγωνική πρισματική γεωμετρία), 1T (τετραγωνική συμμετρία, ένα επίπεδο ανά θεμελιώδη κυψελίδα, οκταεδρική γεωμετρία). [48]

Το ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά ανανεώθηκε όταν το 2005 οι Geim και Novoselov κατάφεραν να απομονώσουν ένα 2D επίπεδο από τον 3D κρύσταλλο του MoS₂ [20]. Καθώς τα TMDC εμφανίζουν δυνατούς δεσμούς στο εσωτερικό των επιπέδων οι 2D μεμβράνες είναι ανθεκτικές και ευέλικτες στις παραμορφώσεις [53]. Μάλιστα, εμφανίζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα σε μηχανικές παραμορφώσεις όταν είναι στην μορφή ενός απομονωμένου επιπέδου, κάτι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσαρμοστούν οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες και η διασπορά των φωνονίων.

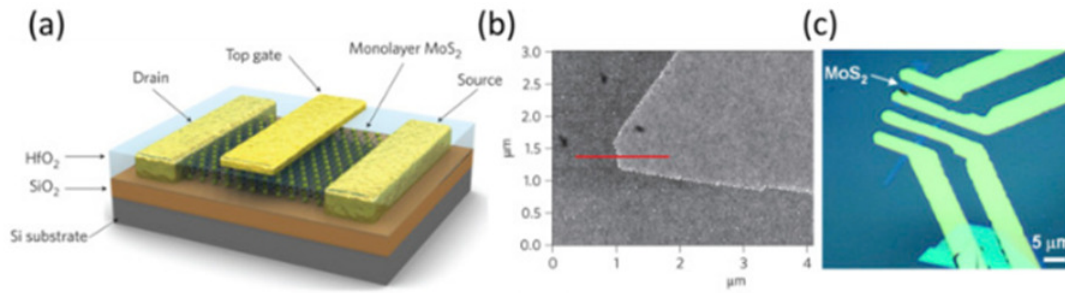
Ενώ το γραφένιο είναι ημιμέταλλο, οι μεμβράνες των περισσότερων TMDC είναι ημιαγώγιμες με το ενεργειακό χάσμα να εξαρτάται από τον αριθμό των επιπέδων της μεμβράνης. Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται το διάγραμμα ηλεκτρονιακών ζωνών στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-DFT-D2 [54, 55]

για τον 3D κρύσταλλο και την 2D στρώση στις περιπτώσεις των MoS₂ και WS₂. Είναι εντυπωσιακό πως το χάσμα αλλάζει από έμμεσο, στην περίπτωση των πολλών επιπέδων του 3D κρύσταλλου, σε άμεσο για ένα απομονωμένο επίπεδο. Συνεπώς το είδος του χάσματος μπορεί να ρυθμιστεί μέσω του αριθμού των στρώσεων του υλικού, μια πολύ σημαντική ιδιότητα για εφαρμογές στην οπτική [48]. Μια επίσης πολύ σημαντική ιδιότητα είναι ότι τα TMDC μπορούν να σχηματίσουν ξεχωριστές φάσεις με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, από ημιαγώγιμες σε υπεραγώγιμες ή σιδηρομαγνητικές, καθώς μπορούν να κατασκευαστούν από διαφορετικούς συνδυασμούς ατόμων [8].



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ηλεκτρονικών ενεργειακών ζωνών στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-DFT-D2 [54, 55] για έναν 3D κρύσταλλο και μια 2D μεμβράνη (a) MoS₂ και (b) WS₂. Τα μαύρα βέλη επισημαίνουν την έμμεση και άμεση φύση του χάσματος αντίστοιχα.

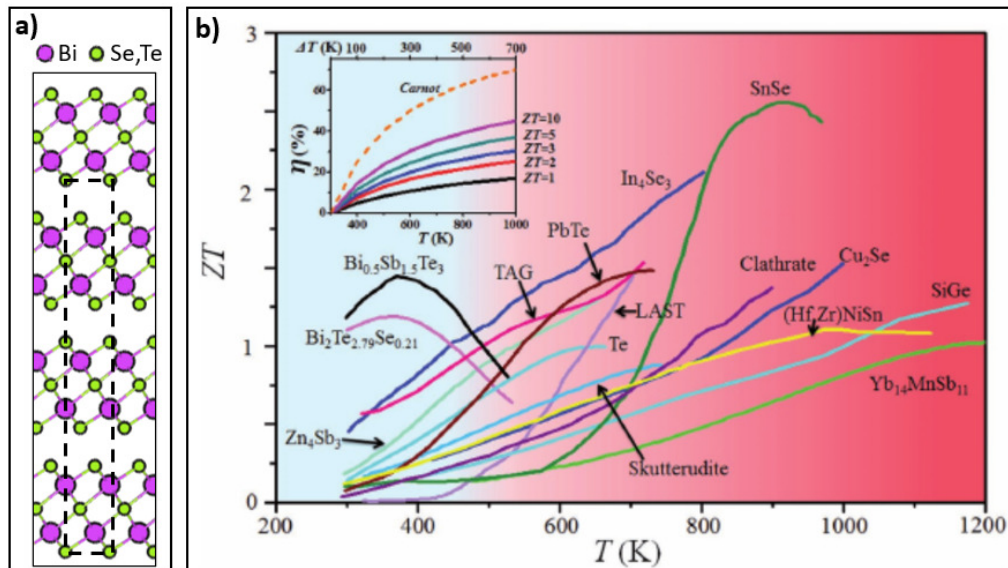
Όλα τα παραπάνω κάνουν τα TMDC πολύ σημαντικά υλικά για το μέλλον της τεχνολογίας με εφαρμογές στην νανοηλεκτρονική και τη φωτονική. Το 2011 κατασκευάστηκε το πρώτο transistor από ένα φύλλο MoS₂ [56] όπου η κινητικότητα των ηλεκτρονίων έφτανε τα 200 cm²/Vs σε θερμοκρασία δωματίου [Σχήμα 1.6 (a), (b)]. Αργότερα, το 2012, μια άλλη ερευνητική ομάδα κατάφερε να κατασκευάσει ένα phototransistor με εξαιρετική απόκριση βασισμένο σε μηχανικά αποφλοιωμένο MoS₂ [57] [Σχήμα 1.6 (c)]. Πιο πρόσφατα έγιναν δύο πραγματικά εντυπωσιακές πρόοδοι στην μικροηλεκτρονική, η κατασκευή ενός ολοκληρωμένου μικροεπεξεργαστή [58] και ενός memristor από μονοστρωματικό MoS₂ [59].



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση (a) και εικόνα AFM (b) ενός transistor από μονοστρωματικό MoS₂. [56] (c) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου ενός field-effect transistor (FET) κατασκευασμένου επίσης από μονοστρωματικό MoS₂. [57]

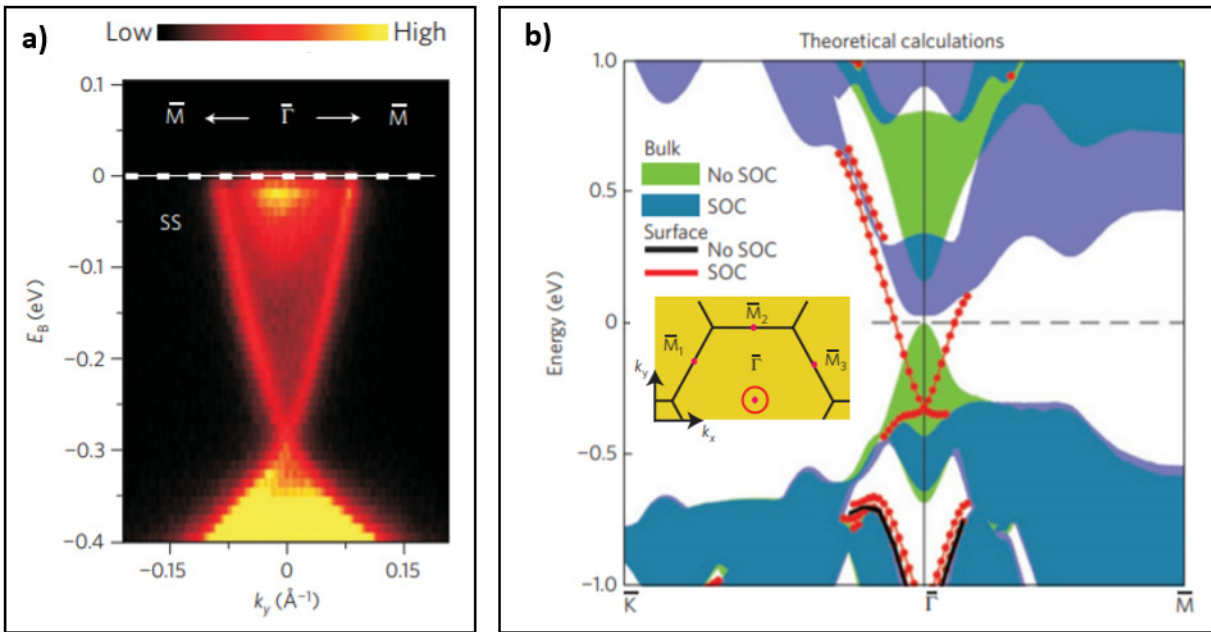
1.4 Χαλκογενίδια του βισμούθιου

Μία άλλη κατηγορία διδιάστατων υλικών για τα οποία έχει αυξηθεί το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, αποτελούν τα χαλκογενίδια του βισμούθιου και του αντιμονίου με χημικό τύπο M_2X_3 ($M:Bi/Sb$, $X:Se, Te$). Κρυσταλλώνονται σε μία δομή η οποία αποτελείται από διδιάστατες στρώσεις πέντε ατομικών επιπέδων [Σχήμα 1.7(a)] και όπως τα TMDC έχουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ του χαλκογόνου και του μετάλλου, αλλά σχετικά αδύναμες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χαλκογόνων ανάμεσα στις γειτονικές στρώσεις. Εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες για εφαρμογές στην τεχνολογία, όπως μεγάλη θερμοηλεκτρική απόδοση [60, 61], μικρό ενεργειακό χάσμα 0.16-0.30 eV και τοπολογικές επιφανειακές καταστάσεις (topological surface states) [62, 63]. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά μπορούν να μετατρέψουν τη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική (ή αντίστροφα) και ιδανικά έχουν έναν συνδυασμό υψηλού συντελεστή Seebeck, υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας που οδηγεί στη λεγόμενη υψηλή τιμή (ZT) (figure of merit) [61]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7(b), για θερμοκρασία μεταξύ 300-450 K τα κράματα αυτών των χαλκογενιδίων εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση συγκριτικά με άλλα γνωστά θερμοηλεκτρικά υλικά. Η τιμή ZT βρίσκεται στο εύρος 1.0-1.9 ανάλογα με την θερμοκρασία και το είδος των φορέων (p ή n), με άλλα υλικά να έχουν χαμηλότερες τιμές, από 0.2 έως 1.0 στις ίδιες θερμοκρασίες [61].



Σχήμα 1.7: (a) Πλάγια αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ και Sb₂Te₃ τα οποία αποτελούνται από διδιάστατα φύλλα 5 ατομικών επιπέδων. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμβατική κυψελίδα. (b) Τιμές ZT ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για υλικά με υψηλή θερμοηλεκτρική απόδοση. Στο εύρος 300-450 K τα χαλκογενίδια του βισμούθιου και αντιμονίου εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές. Η ένθετη εικόνα απεικονίζει την σχέση μεταξύ της θερμοηλεκτρικής απόδοσης και της θερμοκρασίας για διαφορετικές τιμές του ZT [61].

Οι τοπολογικοί μονωτές (topological insulators) αφ' ετέρου, αποτελούν μια νέα κατάσταση κβαντικής ύλης που διαφέρει από τα απλά μέταλλα και τους μονωτές, εμφανίζοντας ενεργειακό χάσμα στο εσωτερικό του κρυστάλλου, αλλά τοπολογικά προστατευμένες μεταλλικές καταστάσεις πάνω στην επιφάνεια, καθιστώντας τα υλικά αυτά πολύ σημαντικά για νέες εφαρμογές στην ηλεκτρονική [64]. Συγκεκριμένα τα Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ και Sb₂Te₃ είναι τοπολογικοί μονωτές με ενεργειακό χάσμα 0.16-0.30 eV, κάτι που επιτρέπει την πειραματική παρατήρηση των επιφανειακών καταστάσεων σε θερμοκρασία δωματίου [62, 63, 65]. Το Σχήμα 1.8(a) δείχνει αποτελέσματα μετρήσεων angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) για έναν κρύσταλλο Bi₂Se₃, όπου φαίνεται η ύπαρξη ενός κώνου Dirac στο σημείο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin [62]. Η θεωρητική πρόβλεψη μέσω DFT για το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Bi₂Se₃ απεικονίζεται στο Σχήμα 1.8(b) [62]. Συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς (spin-orbit interaction - SOC), ο εκτενής κρύσταλλος Bi₂Se₃ είναι ένας ημιαγωγός με χάσμα περίπου 0.30 eV [μπλε χρώμα στο Σχήμα 1.8(b)], ενώ στην περίπτωση που ο κρύσταλλος έχει εκτεθειμένη επιφάνεια εμφανίζεται ένας κώνος Dirac στο σημείο Γ [κόκκινες γραμμές στο Σχήμα 1.8(b)].



Σχήμα 1.8: (a) Μετρήσεις angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) για έναν κρύσταλλο Bi_2Se_3 [62]. (b) Θεωρητική πρόβλεψη DFT για το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του Bi_2Se_3 κατά μήκος της γραμμής υψηλής συμμετρίας $K-\bar{\Gamma}-\bar{M}$, για έναν εκτενή κρύσταλλο με (πράσινο) και χωρίς (μπλε) αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς και για έναν κρύσταλλο με εκτεθειμένη επιφάνεια αντίστοιχα με (κόκκινο) και χωρίς (μαύρο) αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς [62].

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν οι παραπάνω ομάδες υλικών (γραφένιο, 2D πυρίτιο/γερμάνιο, TDMC, δομές παρόμοιες με τα TDMC με νέα χημική σύσταση και Bi_2Se_3) με στόχο να απαντηθούν ορισμένα ερωτήματα γύρω από την σύνθεση και τις ιδιότητές τους και να αναδειχθούν τομείς της τεχνολογίας στους οποίους θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή. Μετά από αυτή την σύντομη εισαγωγή του Κεφαλαίου 1 ακολουθεί μια περιγραφή της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για να προσομοιωθούν τα υλικά σε ατομική κλίμακα.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην μελέτη μοντέρνων διδιάστατων νανο-υλικών με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT), μιας από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους για την προσομοίωση των ιδιοτήτων των υλικών σε ατομική κλίμακα. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για παραπάνω από δύο σωματίδια, πόσο μάλλον για ένα πλήθος ατομών της τάξης του 10^{23} , αποτελεί ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων το οποίο παραμένει άλυτο μέχρι και σήμερα. Μέσω της DFT, αντί να επιλύεται η εξίσωση Schrödinger για τα σωματίδια ενός υλικού, μπορεί, με τις κατάλληλες προσεγγίσεις, να χρησιμοποιηθεί ως βασική μεταβλητή μια βαθμωτή συνάρτηση, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, απλοποιώντας σημαντικά το σύστημα των κβαντομηχανικών εξισώσεων. Καθώς σε ένα κρυσταλλικό στερεό τα άτομα είναι διατεταγμένα στο χώρο με περιοδικό τρόπο, το πρόβλημα μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω με χρήση μιας βάσης επιπέδων κυμάτων, απόρροια του θεωρήματος Bloch. Επιπλέον, στα περισσότερα υλικά τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις εξωτερικές στοιβάδες των ατόμων είναι αυτά που καθορίζουν ως επί το πλείστον τις ιδιότητές τους και ως εκ τούτου τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις εσωτερικές στοιβάδες μπορούν να αγνοηθούν μέσω χρήσης των λεγόμενων ψευδοδυναμικών. Για την εκτέλεση των υπολογισμών επιλέχθηκαν τα υπολογιστικά πακέτα VASP και Quantum Espresso, λογισμικά τα οποία είναι βασισμένα στην DFT και χρησιμοποιούν τον συνδυασμό επιπέδων κυμάτων και ψευδοδυναμικών για να επιλύσουν αριθμητικά την εξίσωση Schrödinger. Για την υλοποίηση των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι πόροι του HellasGrid και του GRNET στην Ελλάδα, του PRACE (μια συντονισμένη εταιρία υπερυπολογιστών στην Ευρώπη) και του LinkSCEEM στην Αίγυπτο. Αυτές οι υποδομές αποτελούν συστοιχίες υπολογιστών και υπερυπολογιστών που μοιράζονται μνήμη και επεξεργαστές, ενώ συντονίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε ο χρήσης να μπορεί να εκτελεί κάθε υπολογισμό παράλληλα χρησιμοποιώντας πολλούς επεξεργαστές ώστε να ελαχιστοποιείται ο συνολικός απαιτούμενος χρόνος.

2.1 Η Χαμιλτονιανή Ενός Στερεού

Η εξίσωση Schrödinger αποτελεί την μαθηματική σχέση που περιγράφει την συμπεριφορά ενός κβαντομηχανικού φυσικού συστήματος, κατά αναλογία με τον τρόπο που ο δεύτερος νόμος του Newton ($\mathbf{F} = m\mathbf{a}$) χρησιμοποιείται για να προβλεφθεί η συμπεριφορά φυσικών συστημάτων στην κλασική μηχανική. Ιδανικά, για την θεωρητική μελέτη και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ενός στερεού, χρειάζεται η ακριβής επίλυση της εξίσωσης Schrödinger του κβαντομηχανικού συστήματος του συνόλου των ιόντων και των ηλεκτρονίων από τα οποία αποτελείται:

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

όπου \hat{H} είναι ο τελεστής της Χαμιλτονιανής, $\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$ είναι η πλήρης κυματοσυνάρτηση του συστήματος, $\{\mathbf{R}_I\}$ οι θέσεις των ιόντων, $\{\mathbf{r}_i\}$ οι θέσεις των ηλεκτρονίων και E η ενέργεια του συστήματος. Ο τελεστής \hat{H} περιλαμβάνει όλους τους όρους της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των σωματιδίων του συστήματος και μπορεί να γραφτεί ως:

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.2)$$

όπου \hbar είναι η ανηγμένη σταθερά Planck, οι δείκτες άθροισης I, J αντιπροσωπεύουν τα ιόντα (πυρήνες) του συστήματος, ενώ οι δείκτες i, j αντιπροσωπεύουν τα ηλεκτρόνια του συστήματος. Το M_I και το Z_I είναι αντίστοιχα η μάζα και ο ατομικός αριθμός του ιόντος I , ενώ m_e και e είναι η μάζα και το φορτίο ενός ηλεκτρονίου.

- Οι πρώτοι δύο όροι είναι οι τελεστές της κινητικής ενέργειας για τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια αντίστοιχα.
- Ο τρίτος όρος είναι το συνολικό (εξωτερικό) δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια λόγω της παρουσίας των ιόντων (η αλληλεπίδραση Coulomb ιόντων-ηλεκτρονίων).
- Ο τέταρτος όρος είναι η αλληλεπίδραση των ιόντων μεταξύ τους και καθώς δύο ιόντα στις θέσεις \mathbf{R}_I και \mathbf{R}_J απωθούνται ο όρος έχει θετικό πρόσημο.
- Αντίστοιχα, ο τελευταίος όρος είναι η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους, επίσης με θετικό πρόσημο καθώς δύο ηλεκτρόνια στις θέσεις \mathbf{r}_i και \mathbf{r}_j απωθούνται.

Παρόλο που η Χαμιλτονιανή της Εξίσωσης 2.2 περιγράφει επακριβώς την κβαντομηχανική κατάσταση οποιουδήποτε στερεού, η ακριβής επίλυση της εξίσωσης Schrödinger δεν είναι δυνατή

αναλυτικά, καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ των (πολλών) ηλεκτρονίων οδηγεί σε ένα σύστημα συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων. Χρειάζεται, λοιπόν, να γίνουν προσεγγίσεις σε ορισμένους από τους όρους.

Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η πιο σημαντική και συνηθέστερη πρώτη προσέγγιση, κοινή σε πολλές μεθόδους επίλυσης, είναι η λεγόμενη προσέγγιση Born-Oppenheimer (BO) ή αλλιώς αδιαβατική προσέγγιση [66]. Βασίζεται στην παραδοχή ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ πιο γρήγορα από τα ιόντα του στερεού, καθώς η μάζα ενός ηλεκτρονίου είναι κατά πολύ μικρότερη από την μάζα του πυρήνα με διαφορά περίπου 10^3 με 10^4 τάξεις μεγέθους. Η σημαντικότητα της BO έγκειται στο ότι επιτυγχάνεται ένας πλήρης διαχωρισμός της κίνησης των ηλεκτρονίων από την κίνηση των ιόντων. Αξίζει να σημειωθεί πως στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης τα ιόντα του στερεού “επιτρέπεται” να κινηθούν, όμως η κίνησή τους είναι τόσο αργή ώστε τα ηλεκτρόνια προλαβαίνουν να προσαρμοστούν ακαριαία στις νέες θέσεις των ιόντων. Κατά αυτόν τον τρόπο, γίνεται η θεώρηση πως τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα σε ένα εξωτερικό (στατικό) δυναμικό το οποίο καθορίζεται πλήρως από τις θέσεις των πυρήνων, ενώ οι πυρήνες κινούνται μέσα σε ένα ενεργό δυναμικό λόγω του ηλεκτρονιακού υποβάθρου.

Μαθηματικά η προσέγγιση BO επιτρέπει τον διαχωρισμό της ολικής κυματοσυνάρτησης του στερεού σε μια ηλεκτρονιακή και μια ιοντική συνιστώσα:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \mathcal{X}(\{\mathbf{R}_I\}) \times \Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}),$$

όπου η κυματοσυνάρτηση $\mathcal{X}(\{\mathbf{R}_I\})$ περιγράφει τα ιόντα και η $\Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$ τα ηλεκτρόνια. Ο όρος $\Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$ εξαρτάται άμεσα από τις πλεγματικές θέσεις των ιόντων $\{\mathbf{R}_I\}$, καθώς αυτές ορίζουν το εξωτερικό δυναμικό μέσα στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια. Το επόμενο βήμα της προσέγγισης είναι η παράλειψη του κβαντομηχανικού όρου της κινητικής ενέργειας των ιόντων ($-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2$) από την ολική Χαμιλτονιανή καταλήγοντας στην έκφραση:

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

Παρατηρούμε πως οι ιοντικές θέσεις $\{\mathbf{R}_I\}$ υπεισέρχονται στον όρο της Χαμιλτονιανής ως παράμετροι και πως οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-ιόντων παραμένουν, με τα ηλεκτρόνια να συνεχίζουν να “νιώθουν” το δυναμικό Coulomb και τα ιόντα να παραμένουν “παγωμένα” σε συγκεκριμένες θέσεις. Με αυτόν τον τρόπο η αρχική (ολική) εξίσωση Schrödinger 2.1 μπορεί να διαχωριστεί σε ένα ηλεκτρονιακό (2.4) και ένα ιοντικό μέρος (2.5). Η ηλεκτρονιακή εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\hat{H}_e \Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E_e \Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.4)$$

η οποία μπορεί να επιλυθεί και να δώσει την ιδιοτιμή E_e της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας. Αυτή η ιδιοτιμή εξαρτάται από τις επιλεγμένες θέσεις $\{\mathbf{R}_I\}$ των ιόντων. Μεταβάλλοντας σταδιακά τις θέσεις των ιόντων και λύνοντας επανειλημμένα την Εξίσωση 2.4 μπορεί να βρεθεί η ηλεκτρονιακή ενέργεια ως συνάρτηση των θέσεων $E_e(\mathbf{R}_I)$.

Αφού επιλυθεί η ηλεκτρονιακή Εξίσωση 2.4 και πλέον ο όρος $E_e(\mathbf{R}_I)$ είναι γνωστός, εισάγουμε ξανά τον τελεστή της κινητικής ενέργειας των ιόντων στην ολική Χαμιλτονιανή και λύνουμε το ιοντικό μέρος της εξίσωσης Schrödinger. Η ιδιοτιμή E είναι η συνολική ενέργεια του συστήματος των ηλεκτρονίων και των ιόντων του υλικού.

$$\left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + E_e(\mathbf{R}_I) \right) \mathcal{X}(\{\mathbf{R}_I\}) = E \mathcal{X}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.5)$$

Για ορισμένα συστήματα μπορεί να αγνοηθεί πλήρως η κβαντομηχανική συμπεριφορά των ιόντων της Εξίσωσης 2.5 και να αντικατασταθεί από μια Νευτώνεια εξίσωση. Με αυτόν τον τρόπο η κινητική ενέργεια των ιόντων λαμβάνεται υπόψιν ως μια κλασσική συνεισφορά και χρησιμοποιώντας την έκφραση $\nabla E_e(\mathbf{R}_I)$ για τις δυνάμεις μπορεί να επιλυθεί όλο το πρόβλημα.

Επιπλέον στην Χαμιλτονιανή \hat{H}_e (2.3), μπορούμε προς το παρόν να αγνοήσουμε τον τρίτο όρο $(+\frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|})$ καθώς αποτελεί απλώς μια σταθερά όσο αφορά τους ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας. Ο όρος αυτός είναι γνωστός ως ενέργεια Madelung [67] και με τον κατάλληλο μαθηματικό χειρισμό (μέθοδος Ewald [68]) μπορεί να υπολογιστεί ανάλογα με τις συμμετρίες του κρυστάλλου και τον τύπο ατόμων και να προστεθεί στην ολική ενέργεια σε επόμενο βήμα.

Μονοσωματιδιακή Προσέγγιση

Ακόμη και με αυτές τις απλουστεύσεις (BO, μέθοδο Ewald) στην Χαμιλτονιανή της εξίσωσης Schrödinger, η ακριβής επίλυση είναι ένα πολύ δύσκολο πρόβλημα λόγω της “φύσης” των ηλεκτρονίων:

- Η απαγορευτική αρχή του Pauli επιτάσσει στην κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων να είναι αντισυμμετρική. Δηλαδή, όταν δύο ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν ανταλλάσσουν θέσεις η κυματοσυνάρτηση πρέπει να αλλάζει πρόσημο, κάτι που είναι γνωστό ως ιδιότητα της “ανταλλαγής” (exchange property).
- Επίσης, κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων του συστήματος, κάτι που είναι γνωστό ως ιδιότητα της “συσχέτισης” (correlation property).

Αυτές οι δύο ιδιότητες των ηλεκτρονίων περιπλέκουν σημαντικά το πρόβλημα, μετατρέποντάς το σε ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων (many body problem) και οδηγούν στην ανάγκη για περαιτέρω προσεγγίσεις. Μια λύση είναι να χρησιμοποιηθεί μια απλούστερη, προσεγγιστική εικόνα

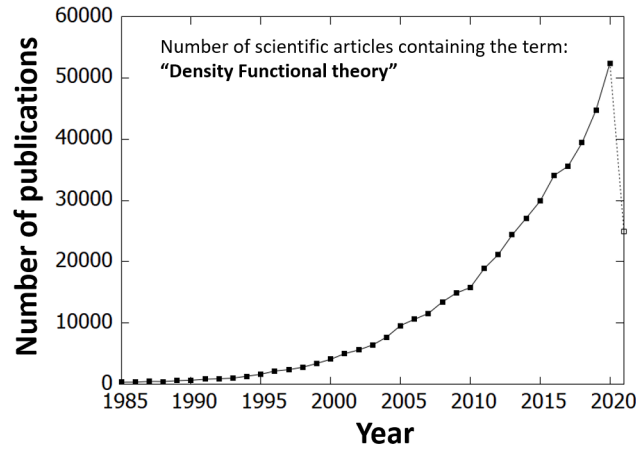
στην οποία το σύστημα περιγράφεται ως ένα σύνολο κλασικών σωματιδίων για τα ιόντα και μεμονωμένων, κβαντομηχανικών σωματιδίων για τα ηλεκτρόνια, με τέτοιο τρόπο ώστε να αναπαράγεται η συμπεριφορά του πραγματικού συστήματος. Δύο πολύ γνωστές προσεγγίσεις αποτελούν οι Hartree και Hartree-Fock, οι οποίες ιστορικά προηγήθηκαν της DFT. Αποτέλεσαν τις πρώτες προσπάθειες απλοποίησης του πολυσωματιδιακού χαρακτήρα του προβλήματος σε ένα σύνολο μονοσωματιδιακών εξισώσεων, κάνοντας ορισμένες απλουστεύσεις στην μορφή που μπορεί να πάρει η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος. Στην DFT, ωστόσο, η κυματοσυνάρτηση των πολλών σωματιδίων “παραβλέπεται” και αντί αυτής χρησιμοποιείται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Ένα βασικό υπολογιστικό πλεονέκτημα της DFT έναντι μεθόδων που χρησιμοποιούν την προσέγγιση Hartree-Fock, είναι πως χρειάζεται να υπολογιστεί μία μόνο συνάρτηση με ένα μόνο διάνυσμα θέσης ως μεταβλητή. Στους υπολογισμούς “τύπου” Hartree-Fock πρέπει να βρεθούν οι (τρισδιάστατες) χωρικές συντεταγμένες όλων των N ηλεκτρονίων του συστήματος, αυξάνοντας κατά πολύ το συνολικό υπολογιστικό κόστος.

2.2 Υπολογισμοί με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας

Εισαγωγή

Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT) έχει αποτελέσει την κυρίαρχη μέθοδο προσομοίωσης κβαντομηχανικών συστημάτων τις τελευταίες δεκαετίες και βασίζεται σε θεμελιώδεις νόμους της φυσικής για την επίλυση της εξίσωσης Schroedinger. Μπορεί να εφαρμοστεί, όχι μόνο σε συστήματα στερεάς κατάστασης όπου τα ιόντα καταλαμβάνουν σταθερές πλεγματικές θέσεις, αλλά γενικά σε κάθε σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων μέσα σε ένα εξωτερικό δυναμικό. Αποτελεί την πιο επιτυχημένη μέθοδο υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης με ραγδαία αύξηση όσο αφορά τον αριθμό των δημοσιεύσεων ανά έτος τα τελευταία χρόνια (Σχήμα 2.1) και βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς της επιστήμης (νανοτεχνολογία, μικροηλεκτρονική, βιολογία, φαρμακολογία κ.α.). Η DFT θεμελιώθηκε ως μια ακριβής μέθοδος από τους Hohenberg και Kohn το 1964 [69]. Ο Walter Kohn τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Χημείας το 1998 για την συνεισφορά του στην ανάπτυξη της θεωρίας.

Σε μια πρωτοποριακή προσέγγιση για το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων, οι Hohenberg, Kohn και Sham [69, 70] ανέπτυξαν την θεωρία την δεκαετία του 1960. Έδειξαν ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην βασική κατάσταση ενός κβαντικού συστήματος πολλών σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ως μια “βασική μεταβλητή”. Όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να θεω-



Σχήμα 2.1: Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων ανά έτος, που περιέχουν τον όρο "Density Functional Theory" οπουδήποτε στο κείμενο

ρηθούν ότι είναι συναρτησιοειδή¹ (functional) της πυκνότητας της βασικής κατάστασης. Η ιδέα είναι να μην χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση των πολλών σωματιδίων του Schrödinger και άρα την κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$, αλλά να προχωρήσουμε διατυπώνοντας το πρόβλημα σε μια μορφή όπου υπεισέρχεται η συνολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$. Έτσι αντί να εκκινήσουμε κάνοντας δραστικές προσεγγίσεις στη συμπεριφορά του συστήματος, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των θεωριών Hartree και Hartree-Fock, μπορούμε να κατασκευάσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις επακριβώς και να εισάγουμε τις κατάλληλες προσεγγίσεις όπου αυτές χρειάζονται. Πρόκειται για μια σημαντική απλοποίηση στο πρόβλημα, καθώς δεν χρειάζεται να προσδιοριστεί η κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)$ των πολλών σωματιδίων. Κεντρική ποσότητα αποτελεί η πυκνότητα των ηλεκτρονίων η οποία ορίζεται ως εξής:

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

και δίνει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στην θέση \mathbf{r} .

Θεμελίωση της DFT

Η DFT θεμελιώθηκε με τα λεγόμενα θεωρήματα Kohn-Hohenberg [69] σύμφωνα με τα οποία:

Θεώρημα 1. Για ένα οποιοδήποτε σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων μέσα σε ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, το εξωτερικό δυναμικό $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα σωματιδίων $n(\mathbf{r})$ της βασικής κατάστασης, πέραν μίας σταθεράς.

Πόρισμα 1. Εφόσον η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι πλήρως προσδιορισμένη, συνεπάγεται ότι οι κυματοσυναρτήσεις των πολλών σωματιδίων είναι επίσης πλήρως προσδιορισμένες για όλες

¹Μια συνάρτηση παίρνει ως είσοδο έναν αριθμό και επιστρέφει έναν αριθμό. Ένα συναρτησιοειδές παίρνει ως είσοδο μια συνάρτηση και επιστρέφει έναν αριθμό.

τις καταστάσεις (βασική και διεγερμένες). Συνεπώς όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να καθοριστούν από την πυκνότητα της βασικής κατάστασης.

Θεώρημα 2. Μπορεί να οριστεί, σε σχέση με την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, ένα γενικό συναρτησιοειδές της ενέργειας $E[n(\mathbf{r})]$ το οποίο ισχύει για οποιοδήποτε εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$. Για ένα συγκεκριμένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ η ακριβής βασική κατάσταση του συστήματος προσδιορίζεται από το ολικό ελάχιστο αυτού του συναρτησιοειδούς $E[n(\mathbf{r})]$.

Πόρισμα 2. Το συναρτησιοειδές $E[n(\mathbf{r})]$ αρκεί για να προσδιοριστεί η ενέργεια και η πυκνότητα της βασικής κατάστασης, όμως οι διεγερμένες καταστάσεις πρέπει να προσδιοριστούν με άλλα μέσα. Συνεπώς η DFT αποτελεί μια θεωρία βασικής κατάστασης.

Τα θεωρήματα Kohn-Hohenberg μπορούν να γενικευθούν ώστε να συμπεριλαμβάνονται και οι βαθμοί ελευθερίας του σπιν, θεμελιώνοντας την Spin Density Functional Theory, για την περιγραφή συστημάτων με μαγνητισμό ή ατόμων με μη μηδενικό σπιν [71]. Ένας τρόπος θεμελίωσης είναι μέσω του ορισμού δύο πυκνοτήτων, της πυκνότητας σωματιδίων $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ και της πυκνότητας σπιν $s(\mathbf{r}) = s_{\uparrow}(\mathbf{r}) - s_{\downarrow}(\mathbf{r})$ (όπου με \uparrow και \downarrow συμβολίζονται τα δύο διαφορετικά σπιν), γενικεύοντας το συναρτησιοειδές της ενέργειας στην μορφή $E[n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})]$. Στην DFT μπορεί να συμπεριληφθεί η θερμοκρασία [72] και η εξάρτηση από τον χρόνο, γνωστή ως Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [73].

Παρόλο που τα θεωρήματα Kohn-Hohenberg αντικαθιστούν την ολική κυματοσυνάρτηση θεμελιώνοντας την πυκνότητα των σωματιδίων ως την βασική παράμετρο, ο υπολογισμός οποιασδήποτε ιδιότητας ενός συστήματος παραμένει αδύνατος καθώς η ακριβής μορφή του γενικού συναρτησιοειδούς $F[n(r)]$ είναι άγνωστη. Ένας τρόπος επίλυσης είναι μέσω της λεγόμενης προσέγγισης Kohn-Sham η οποία προτάθηκε το 1965 [70].

Εξισώσεις Kohn-Sham

Η προσέγγιση των Kohn-Sham [70] περιλαμβάνει την αντικατάσταση του συστήματος των πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με ένα άλλο βοηθητικό σύστημα που μπορεί να επιλυθεί πιο εύκολα. Η υπόθεση των Kohn-Sham έχει ως εξής:

Υπόθεση 1 (Υ1). Για ένα πραγματικό σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, του οποίου η πυκνότητα της βασικής κατάστασης είναι $n(\mathbf{r})$, υπάρχει ένα σύστημα αναφοράς μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που στην βασική κατάσταση έχει ακριβώς την ίδια πυκνότητα σωματιδίων.

Όλοι οι περίπλοκοι όροι της αλληλεπίδρασης πολλών σωματιδίων απορροφούνται σε ένα συναρτησιοειδές “ανταλλαγής-συσχέτισης” της πυκνότητας των σωματιδίων (“exchange-correlation”

functional ή απλώς XC). Έτσι μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα και η ενέργεια της βασικής κατάστασης του αρχικού συστήματος με όση ακρίβεια περιλαμβάνεται στις προσεγγίσεις του όρου ανταλλαγής-συσχέτισης. Το βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι δεν χρειάζεται να ερμηνεύσουμε αυτές τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις ως ηλεκτρόνια, αλλά ως οιονεί φερμιονικά σωματίδια που έχουν την ίδια πυκνότητα με αυτή των πραγματικών ηλεκτρονίων. Αυτά τα οιονεί σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν μη αλληλεπιδρώντα, κάτι που απλοποιεί ιδιαίτερος το πρόβλημα εφ' όσον η συμπεριφορά τους δεν περιπλέκεται με αλληλεπιδράσεις. Με αυτή την παραδοχή, η ολική κυματοσυνάρτηση των πολλών σωματιδίων μπορεί να πάρει την μορφή μιας ορίζουσας Slater [74]. Η πυκνότητα των σωματιδίων παίρνει την μορφή $n(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$ όπου $\phi_i(\mathbf{r})$ είναι τα μονοσωματιδιακά τροχιακά (τροχιακά Kohn-Sham). Αυτή η προσέγγιση έχει οδηγήσει σε πολύ χρήσιμες τεχνικές που τώρα αποτελούν τη βάση για υπολογισμούς που μπορούν να προσομοιώσουν τις ιδιότητες των υλικών.

Για να βρεθούν οι λύσεις εκκινούμε από το πλήρες συναρτησιοειδές της ενέργειας (συμπεριλαμβανομένου του ιοντικού δυναμικού) το οποίο γράφεται [75]:

$$E[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ion}} d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

όπου:

- ο πρώτος όρος

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

είναι η κινητική ενέργεια των οιονεί σωματιδίων, η οποία μπορεί να γραφεί σε αυτή τη μορφή λόγω της μη αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Συμβολίζεται με $T^S[n(\mathbf{r})]$ επειδή ο όρος προέρχεται από την ορίζουσα Slater για τα ϕ_i . Η πραγματική κινητική ενέργεια των πραγματικών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων $T[n(\mathbf{r})]$ είναι μεγαλύτερη από την προσέγγιση $T^S[n(\mathbf{r})]$ όμως η διαφορά μεταξύ τους ($T[n(\mathbf{r})] - T^S[n(\mathbf{r})]$) είναι μικρή [76] και η διόρθωση μπορεί να “απορροφηθεί” στον τελευταίο όρο της ανταλλαγής-συσχέτισης.

- Ο δεύτερος όρος είναι η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό δυναμικό των ιόντων του συστήματος.
- Ο τρίτος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb την οποία γράφουμε ξεχωριστά από την ολική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους (όρος Hartree μέσου πεδίου).
- Εξ ορισμού οι όροι που περισσεύουν είναι οι αλληλεπιδράσεις λόγω ανταλλαγής και συσχέτισης (και μιας μικρής διόρθωσης της κινητικής ενέργειας), τους οποίους συμπτύσσουμε στον τέταρτο όρο ο οποίος είναι και αυτός συναρτησιοειδές της πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Αυτός ο όρος $E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ περιλαμβάνει όλα τα χαρακτηριστικά του προβλήματος των πολλών σωματιδίων.

Χρησιμοποιώντας θεωρία μεταβολών και ελαχιστοποιώντας το συναρτησιοειδές της ενέργειας 2.6 καταλήγουμε σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις τύπου Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

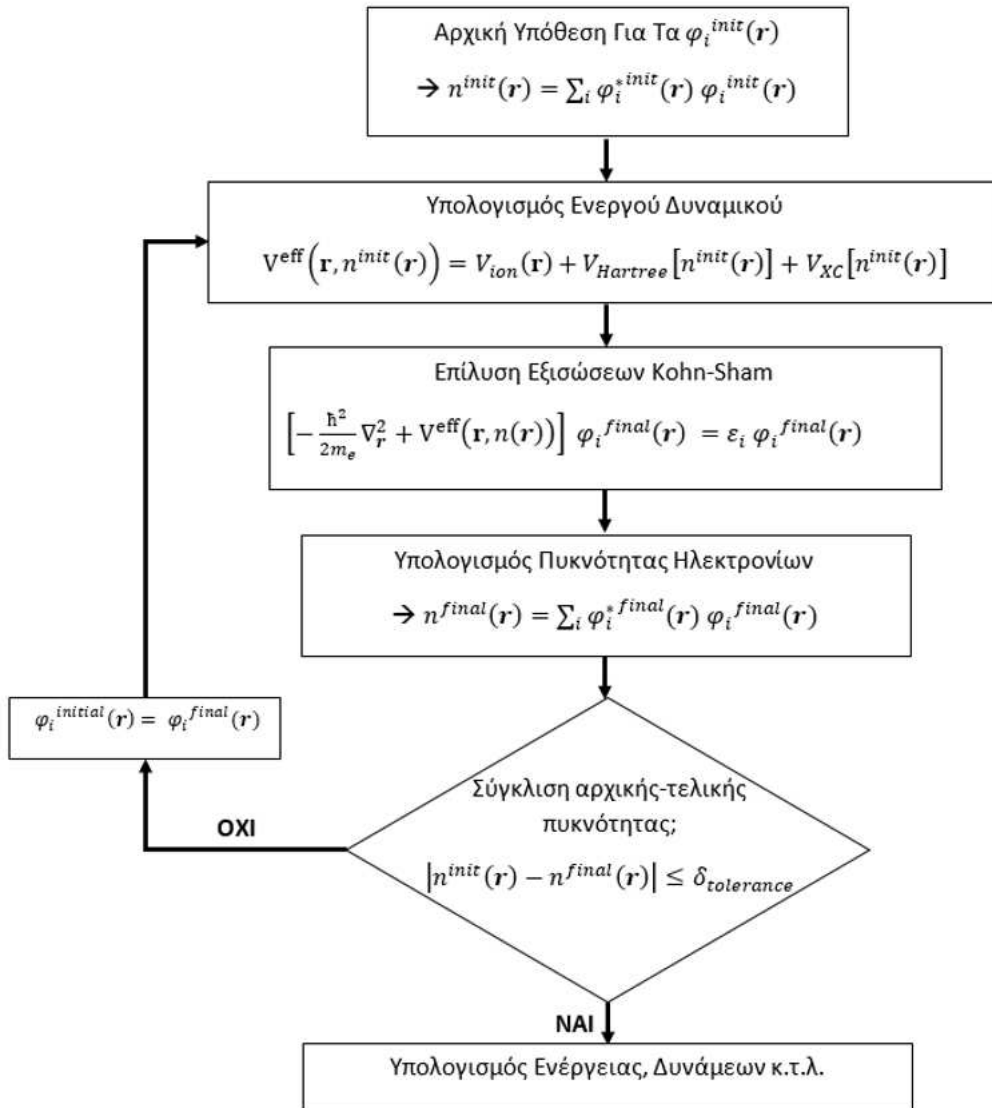
όπου ϵ_i οι πολλαπλασιαστές Lagrange που προκύπτουν από την συνθήκη κανονικοποίησης των τροχιακών. Το ενεργό δυναμικό [75] δίνεται από:

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

και ερμηνεύεται ως το άθροισμα του ιοντικού δυναμικού, του ηλεκτροστατικού δυναμικού που δημιουργείται από τα ηλεκτρόνια (δυναμικό Hartree) και ενός επιπλέον όρου, την διόρθωση ανταλλαγής-συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Αυτές οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham και τα μονοσωματιδιακά τροχιακά $\phi_i(\mathbf{r})$ που αποτελούν τις λύσεις τους ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham. Η πλήρης μέθοδος των εξισώσεων Kohn-Sham μαζί με την φυσική τους σημασία μπορεί να βρεθεί στο Appendix A'.

Αυτοσυνεπείς Λύσεις

Το ενεργό δυναμικό $V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ της Εξίσωσης 2.7 είναι συνάρτηση της πυκνότητας, η οποία όμως εξαρτάται από όλα τα μονοσωματιδιακά τροχιακά $\phi_i(\mathbf{r})$. Με άλλα λόγια το δυναμικό για το ηλεκτρόνιο i εξαρτάται από τις καταστάσεις όλων των υπόλοιπων $N - 1$ ηλεκτρονίων. Κάθε τροχιακό $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ μπορεί να προσδιοριστεί λύνοντας την αντίστοιχη μονοσωματιδιακή εξίσωση Kohn-Sham 2.7 μόνο εάν γνωρίζουμε όλα τα υπόλοιπα τροχιακά $\phi_j(\mathbf{r}_j)$, $m \neq j$. Αυτό αποτελεί ένα πρόβλημα αυτοσυνέπειας (self-consistency), δηλαδή πρέπει να βρεθεί ένα σύνολο μονοσωματιδιακών τροχιακών τα οποία όλα μαζί να αποτελούν λύσεις των εξισώσεων Kohn-Sham. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί υπολογιστικά θεωρώντας κάποια αρχικά τροχιακά, λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham για να βρούμε κάποια καινούργια τροχιακά και επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία μέχρι έναν ικανοποιητικό βαθμό αυτό-συνέπειας. Τα βασικά βήματα ενός τέτοιου αλγορίθμου φαίνονται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Τα βασικά βήματα ενός αλγορίθμου που επιλύει αυτοσυνεπώς τις εξισώσεις [75, Σχήμα 2.1]

Local Density Approximation (LDA)

Η έκφραση 2.6 περιγράφει με σαφήνεια το πραγματικό κβαντομηχανικό σύστημα συμπεριλαμβανομένων όλων των αλληλεπιδράσεων. Θεωρητικά εάν ο όρος ανταλλαγής-συσχέτισης στο γενικό συναρτησιοειδές Hohenberg-Kohn ήταν γνωστός, θα μπορούσε να βρεθεί η πλήρης λύση του προβλήματος. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί η ακριβής έκφραση αυτού του όρου, όμως μπορούν να γίνουν προσεγγίσεις για την ενέργεια της ανταλλαγής-συσχέτισης που δίνουν αποτελέσματα με εξαιρετική ακρίβεια. Η πιο απλή προσέγγιση ονομάζεται Local Density Approximation (LDA), βασίζεται στην ιδέα ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου (Homogeneous Electron Gas (HOG)), γνωστό και ως μοντέλο Jellium, ενώ αποτελεί την βάση για πιο σύνθετες προσεγγίσεις.

Στην προσέγγιση LDA η συνεισφορά στην ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης από κάθε απειροστό όγκο $d\mathbf{r}$, θεωρείται ότι είναι ίση με την τιμή της ενέργειας που θα είχε ο όρος ανταλλαγής-

συσχέτισης εάν ολόκληρος ο χώρος ήταν γεμάτος από ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων ίσης πυκνότητας με αυτήν που υπάρχει στον απειροστό όγκο $d\mathbf{r}$.

Συνεπώς ο όρος ανταλλαγής συσχέτισης μπορεί να γραφθεί στην ακόλουθη μορφή:

$$E_{\text{LDA}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

όπου $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Η συνάρτηση $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ μπορεί να χωριστεί γραμμικά σε όρους ανταλλαγής (X) και συσχέτισης (C) ως εξής:

$$\epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_{\text{hom}}^{\text{X}}[n(\mathbf{r})] + \epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

Ο πρώτος όρος είναι γνωστός αναλυτικά από την προσέγγιση Hartree-Fock, η οποία ενσωματώνει την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων εκ κατασκευής, επιβάλλοντας την αντισυμμετρικότητα της ολικής κυματοσυνάρτησης μέσω μιας ορίζουσας Slater. Εφαρμόζοντας την μέθοδο Hartree-Fock σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, η συνεισφορά της ανταλλαγής στην ολική ενέργεια καταλήγει να είναι: [77]

$$\epsilon_{\text{hom}}^{\text{X}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3}$$

Στην έκφραση αυτή, στα πλαίσια της LDA, η πυκνότητα αποτελεί συνάρτηση της θέσης, $n = n(\mathbf{r})$, και μπορεί να μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο. Με άλλα λόγια, παίρνουμε το αποτέλεσμα Hartree-Fock για την ενέργεια ανταλλαγής ενός HEG σταθερής πυκνότητας n και το εφαρμόζουμε από σημείο σε σημείο στο σύστημά αφήνοντας την πυκνότητα να μεταβάλλεται, μετασχηματίζοντας την από μια σταθερή ποσότητα σε συνάρτηση της θέσης $n \rightarrow n(\mathbf{r})$.

Αντίθετα, ο δεύτερος όρος της έκφρασης 2.8 ($\epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}}[n(\mathbf{r})]$) δεν είναι γνωστός αναλυτικά, παρά μόνο στα όρια πολύ υψηλής ή πολύ χαμηλής πυκνότητας που αντιστοιχούν σε εξαιρετικά αδύναμη και εξαιρετικά ισχυρή συσχέτιση ⁱⁱ. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις στις τιμές της συσχέτισης για ενδιάμεσες πυκνότητες, οι οποίες βασίζονται σε προσομοιώσεις Quantum Monte Carlo (QMC) ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου από τους Ceperley και Alder [78].

ⁱⁱΓια ένα ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο με πυκνότητα n :

- Στο όριο υψηλής πυκνότητας $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}} = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D)$
- Στο όριο χαμηλής πυκνότητας $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}} = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right)$

όπου το r_s ορίζεται ως η ακτίνα μιας σφαίρας με όγκο ίσο με τον ενεργό όγκο ενός ηλεκτρονίου: $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n}$

Generalized Gradient Approximation (GGA)

Στα πλαίσια της LSDA η πυκνότητα των ηλεκτρονίων θεωρείται πως είναι ίδια σε όλα τα σημεία του υλικού. Αυτή η απλοποίηση αγνοεί τις ανομοιογένειες της πυκνότητας των πραγματικών φυσικών συστημάτων, τα οποία μπορεί να διαφέρουν πολύ από το μοντέλο Jellium. Η επιτυχία της LSDA οδήγησε στην ανάπτυξη μιας άλλης προσέγγισης γνωστής ως Generalized Gradient Approximation (GGA) στην οποία εκτός της τιμής ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n(\mathbf{r})$ σε ένα σημείο, λαμβάνεται υπόψη και η κλίση της πυκνότητας $\nabla n(\mathbf{r})$ δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα από την LDA σε αρκετές περιπτώσεις. Το συναρτησιοειδές XC της προσέγγισης GGA ορίζεται ως:

$$E_{\text{GGA}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Όπως στην LDA, έτσι και στην GGA υπάρχουν πολλές μορφές συναρτησιοειδών ανάλογα με το εάν περιλαμβάνουν εμπειρικές παραμέτρους, (π.χ. Becke-Lee-Yang-Parr [79, 80] γνωστό ως BLYP) ή όχι (π.χ. Perdew et al. [81] γνωστό ως PW91, Perdew-Burke-Enzerhof [54] γνωστό ως PBE) όμως δεν υπάρχει εν γένει μια καθολική μορφή. Αντίθετα, στην LDA οι διάφοροι τύποι συναρτησιοειδών μοιάζουν περισσότερο μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, ακόμη και εάν μια μορφή GGA δίνει σωστά αποτελέσματα για μια συγκεκριμένη φυσική ιδιότητα σε ένα σύστημα ενώ όλες οι υπόλοιπες αποτυγχάνουν, δεν είναι βέβαιο πως η ίδια μορφή είναι η βέλτιστη επιλογή έναντι των υπολοίπων για άλλες ιδιότητες ή υπό άλλες φυσικές συνθήκες [82]. Εν γένει, η GGA είναι πιο ακριβής από την LDA στην πρόβλεψη του μήκους, των γωνιών και της ενέργειας των δεσμών σε μόρια και των πλεγματικών παραμέτρων σε κρυστάλλους ειδικά σε συστήματα όπου η πυκνότητα φορτίου μεταβάλλεται απότομα. Ωστόσο, αμφότερες οι δύο προσεγγίσεις αποτυγχάνουν σε υλικά στα οποία τα ηλεκτρόνια τείνουν να είναι εντοπισμένα και ισχυρώς συσχετισμένα, όπως στα οξειδία μεταβατικών μετάλλων και στα στοιχεία και τις ενώσεις σπάνιων γαιών.

Βάση επιπέδων κυμάτων και ψευδοδυναμικά

Για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham χρειάζεται να επιλεγεί μια κατάλληλη βάση για την αναπαράσταση των τροχιακών και να προσδιοριστεί το εξωτερικό δυναμικό που νιώθουν τα ηλεκτρόνια λόγω των ιόντων. Η μέθοδος που εφαρμόζουν τα λογισμικά πακέτα που χρησιμοποιήσαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (Παράρτημα Α') βασίζεται σε μία βάση επιπέδων κυμάτων, καθώς είναι το κατάλληλο μαθηματικό εργαλείο για περιοδικά συστήματα όπως είναι τα κρυσταλλικά στερεά (Παράρτημα Α'). Επιπλέον, για την περιγραφή του ιοντικού δυναμικού τα λογισμικά χρησιμοποιούν την μέθοδο των ψευδοδυναμικών [83] (Παράρτημα Α'). Σε αυτήν την προσέγγιση γίνεται ένας διαχωρισμός ανάμεσα στα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στους πυρήνες (core electrons) τα οποία μπορούν να αγνοηθούν και στα ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons) για

τα οποία επιλύονται οι εξισώσεις. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να οριστεί ένα πιο ομαλό δυναμικό για τα ηλεκτρόνια σθένους, ώστε να αποφευχθεί η περιγραφή των μη ομαλών κυματοσυναρτήσεων κοντά στους πυρήνες η οποία απαιτεί μεγάλο αριθμό επιπέδων κυμάτων και αυξάνει σημαντικά το υπολογιστικό κόστος.

Αλληλεπιδράσεις van der Waals

Μια σημαντική αστοχία των προσεγγίσεων LDA και GGA αποτελεί η περιγραφή των αλληλεπιδράσεων van der Waals καθώς η πυκνότητα όπως και η κλίση της πυκνότητας είναι χωρικά εντοπισμένες συναρτήσεις γύρω από ένα σημείο. Εν αντιθέσει, οι δυνάμεις van der Waals δεν προκύπτουν από κάποιο τοπικό φαινόμενο όπως η δημιουργία χημικών δεσμών, αλλά από συσχετίσεις μεταξύ πολωμένων αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, δηλαδή διακυμάνσεις στην πυκνότητα ηλεκτρονίων οι οποίες δημιουργούν ένα παροδικό φορτίο. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μια προσπάθεια να συμπεριληφθούν αυτές οι αλληλεπιδράσεις στα πλαίσια της DFT. Μία λύση είναι η κατασκευή συναρτησιοειδών ανταλλαγής-συσχέτισης τα οποία είναι μη-εντοπισμένα (non-local) όπως τα λεγόμενα συναρτησιοειδή vdW-DF [84], όμως αυτό αυξάνει την πολυπλοκότητα και το κόστος των υπολογισμών. Δύο άλλες μέθοδοι, τις οποίες χρησιμοποιήσαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, είναι οι λεγόμενες DFT-D2 [55] και DFT-D3 [85] οι οποίες έχουν σχετικά εύκολη εφαρμογή και πολύ μικρό υπολογιστικό κόστος. Σε αυτές τις μεθόδους η βασική ιδέα είναι ότι προστίθεται στην ενέργεια που προκύπτει από τις εξισώσεις Kohn-Sham ($E_{\text{KS-DFT}}$) ένας ημι-εμπειρικός (semi-empirical) όρος, κρατώντας κοντά στον πυρήνα την άπωση που δίνει η DFT, ενώ μακριά από τον πυρήνα εισάγεται μία διόρθωση για την έλξη van der Waals:

$$E_{\text{DFT-D2/D3}} = E_{\text{KS-DFT}} - E_{\text{disp}} \quad (2.10)$$

Η έκφραση του επιπλέον όρου E_{disp} [85] περιλαμβάνει ορισμένες ημι-εμπειρικές παραμέτρους που εξαρτώνται από το συναρτησιοειδές και το είδος των ατόμων στο σύστημα. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων έχουν προσδιοριστεί και ελεγχθεί εκ των προτέρων για τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μέσω άλλων μεθόδων από πρώτες αρχές όπως η time dependent DFT [55, 85].

Κεφάλαιο 3

Υπέρλεπτες Μεμβράνες Πυριτίου και Γερμανίου

Στην πλειονότητα των ερευνών που μελετούν διδιάστατες δομές πυριτίου και γερμανίου, η δομή κηρήθρας (honeycomb) του γραφενίου είναι η συνήθης επιλογή ως η πιο σταθερή διάταξη. Αυτό ωστόσο δεν αποκλείει να υπάρχουν άλλες διατάξεις οι οποίες είναι εξίσου σταθερές ή ακόμη και ενεργειακά προτιμητέες σε σχέση με το σιλισένιο και το γερμανένιο. Μπορεί κανείς εν δυνάμει να φανταστεί πολλές πιθανές υπέρλεπτες γεωμετρίες στις οποίες μπορούν να διαταχθούν άτομα Si και Ge στις δύο διαστάσεις, όμως στην πραγματικότητα μια τυχαία διάταξη δεν θα είναι κάτι ρεαλιστικό από άποψη σταθερότητας. Η μεθοδολογία της DFT αποτελεί εδώ ένα πάρα πολύ δυνατό εργαλείο στην φυσική στερεάς κατάστασης, καθώς μέσω προσομοιώσεων μπορούν να υπολογιστούν οι ιδιότητες και η σταθερότητα σχεδόν οποιασδήποτε δομής (ο περιορισμός μπαίνει στο συνολικό αριθμό ατόμων της κυψελίδας λόγω υπολογιστικού κόστους). Στα πλαίσια της διατριβής έγινε μία θεωρητική εκτίμηση της σταθερότητας του σιλισενίου και του γερμανενίου συγκριτικά με την σταθερότητα άλλων πιθανών υπέρλεπτων διατάξεων από πυρίτιο και γερμάνιο [42].

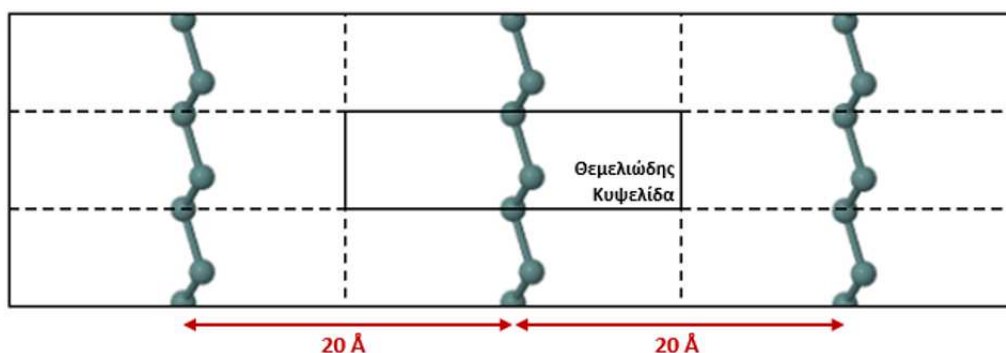
3.1 Σιλισένιο και γερμανένιο

Μεθοδολογία

Για την μελέτη πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί μέσω της θεωρίας DFT, χρησιμοποιώντας μια βάση επίπεδων κυμάτων και ένα συναρτησιοειδές βασισμένο στην προσέγγιση GGA [86]. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πακέτο VASP [87] και κύματα projector-augmented (PAW) [88] για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των ιονικών πυρήνων. Η ενέργεια κατωφλίου για την βάση των επίπεδων κυμάτων ορίστηκε στα 500 eV για το πυρίτιο

και το γερμάνιο, ενώ για τον άνθρακα στα 450 eV. Η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [89] χρησιμοποιώντας ένα πλέγμα $12 \times 12 \times 1$ σημείων-k. Η σύγκλιση της ολικής ενέργειας ελέγχθηκε σε σχέση με τον αριθμό των σημείων-k και με την ενέργεια κατωφλίου. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (Density of States - DOS) υπολογίστηκε με την μέθοδο των τετραέδρων (Tetrahedron method) [90] για την ολοκλήρωση πάνω στην πρώτη ζώνη Brillouin.

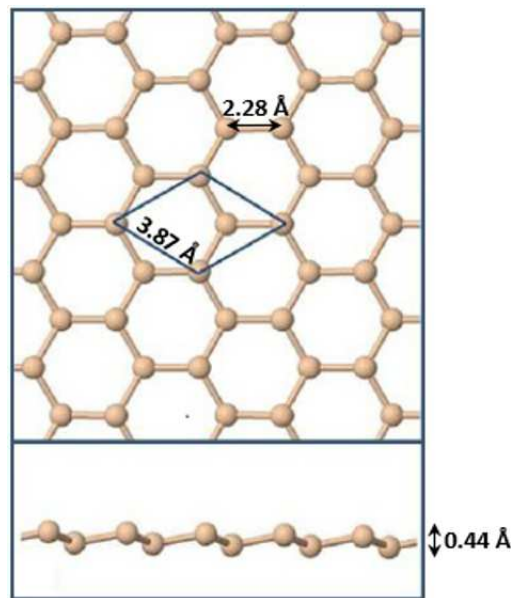
Η μέθοδος χρησιμοποιεί περιοδικές συνοριακές συνθήκες σε όλες τις κατευθύνσεις του χώρου. Ένα διδιάστατο υλικό όμως, εξ ορισμού εκτείνεται μόνο στις δύο διαστάσεις, ενώ κατά μήκος της τρίτης κατεύθυνσης υπάρχει κενό. Καθώς λοιπόν είναι αναπόφευκτο η θεμελιώδης κυψελίδα να επαναλαμβάνεται σε όλο τον χώρο σε αυτή την μέθοδο, για να προσομοιωθούν τα διδιάστατα υλικά προστέθηκε κατά την κάθετη κατεύθυνση ένα κενό τουλάχιστον 20 \AA , ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλληλεπίδραση των ατόμων ανάμεσα στα διαδοχικά επίπεδα (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της περιοδικότητας των συνοριακών συνθηκών στους υπολογισμούς DFT της παρούσας μελέτης για διδιάστατες μεμβράνες γερμανίου. Η θεμελιώδης κυψελίδα του κρυστάλλου επαναλαμβάνεται περιοδικά και γεμίζει όλο τον (άπειρο) χώρο επιβάλλοντας συνοριακές συνθήκες στις κυματοσυναρτήσεις στα όρια ανάμεσα στις γειτονικές "εικονικές" κυψελίδες. Καθώς το γερμάνιο είναι ένα διδιάστατο υλικό, στην κάθετη κατεύθυνση προστίθεται κενό με πάχος τουλάχιστον 20 \AA ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλληλεπίδραση των ατόμων μεταξύ διαδοχικών επιπέδων και στην ουσία να μπορούν να θεωρηθούν απομονωμένα μεταξύ τους.

Βασικές ιδιότητες

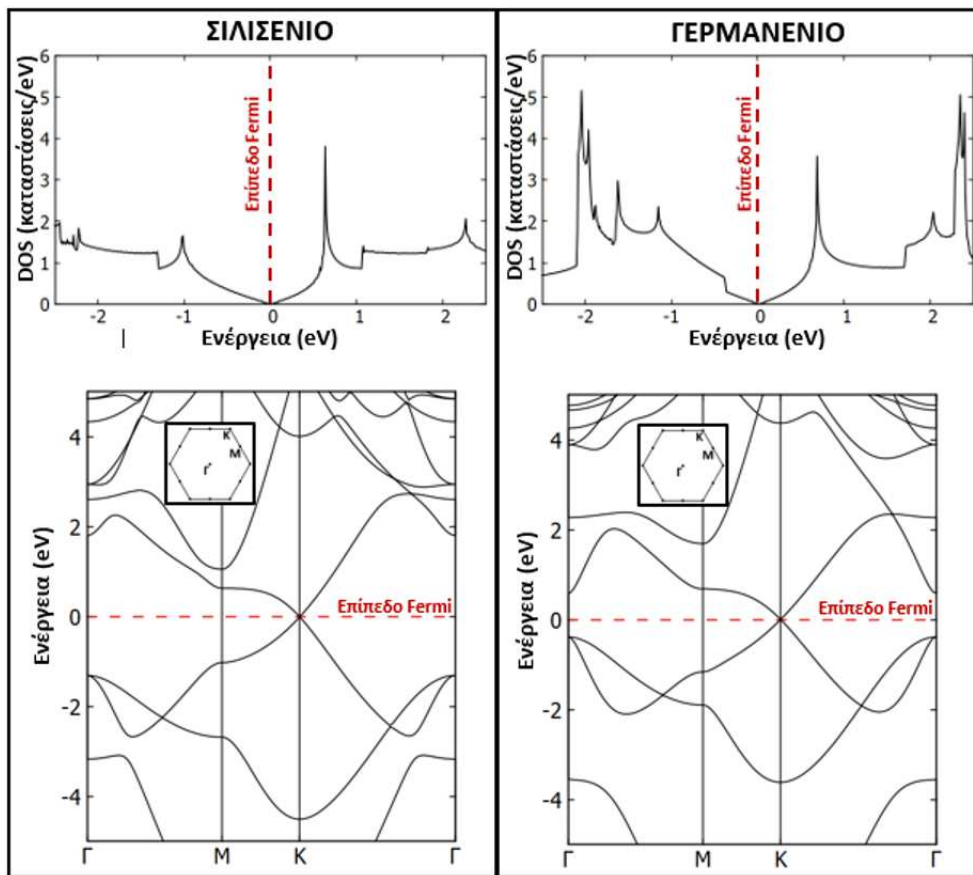
Στο Σχήμα 3.2, απεικονίζεται η κάτοψη και η πλάγια όψη της δομής του σιλισενίου όπου με μπλε γραμμές σημειώνεται η διδιάστατη θεμελιώδης κυψελίδα. Πρόκειται για έναν κρύσταλλο με τριγωνικό πλέγμα, θεμελιώδη διανύσματα με μήκος 3.87 \AA στις δύο κατευθύνσεις και γωνία 60° μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στην πλάγια όψη, η διάταξη δεν αποτελεί μια πλήρως επίπεδη δομή όπως στο γραφένιο καθώς διαδοχικά άτομα πυριτίου καταλαμβάνουν θέσεις με διαφορετικό ύψος πάνω και κάτω από το επίπεδο. Αυτή η διαφορά μεταξύ των θέσεων των ατόμων κατά την κάθετη κατεύθυν-



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του σιλισενίου σε άκτοψη (πάνω εικόνα) και πλάγια όψη (κάτω εικόνα). Η διδιάστατη θεμελιώδης κυψελίδα σημειώνεται με τις μπλε γραμμές και έχει πλεγματικές παραμέτρους με μήκος 3.87 \AA στις δύο κατευθύνσεις. Η γωνία ανάμεσα στα θεμελιώδη διανύσματα είναι 60° . Στην πλάγια όψη φαίνεται πως τα άτομα Si (πορτοκαλί σφαίρες) δεν σχηματίζουν μια πλήρως επίπεδη δομή, αλλά καταλαμβάνουν διαδοχικά διαφορετικές υψομετρικές θέσεις με παράγοντα καμπύλωσης 0.44 \AA .

ση σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο της μεμβράνης ορίζεται ως παράμετρος λυγισμού (buckling) και για το σιλισένιο είναι 0.44 \AA . Η απόσταση μεταξύ δύο πλησιέστερων γειτονικών ατόμων είναι 2.28 \AA , δηλαδή μικρότερη από το μήκος δεσμού στον συνηθισμένο τριδιάστατο κρύσταλλο του πυριτίου με την δομή του διαμαντιού (2.35 \AA) το οποίο εμφανίζει sp^3 υβριδισμό. Η πρόβλεψη αυτή, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η δομή δεν είναι πλήρως επίπεδη, υποδηλώνει πως ο υβριδισμός του σιλισενίου είναι ένας συνδυασμός των sp^2 και sp^3 και το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να βγει παρατηρώντας τις γωνίες των δεσμών. Συγκεκριμένα οι υβριδισμοί sp , sp^2 και sp^3 στην ιδανική περίπτωση έχουν γωνίες 180° , 120° και 109.5° αντίστοιχα. Στην περίπτωση του σιλισενίου η γωνία είναι 116.4° , δηλαδή μια τιμή ανάμεσα στους υβριδισμούς sp^2 και sp^3 . Το γερμανένιο, όπως και το σιλισένιο, παρουσιάζει καμπύλωση 0.66 \AA με την γεωμετρία της δομής να είναι ίδια με το Σχήμα 3.2. Καθώς το γερμάνιο είναι μεγαλύτερο από το πυρίτιο, οι δεσμοί Ge–Ge έχουν μήκος 2.44 \AA και οι πλεγματικές σταθερές για την μοναδιαία κυψελίδα 4.05 \AA . Μια ακόμη διαφορά είναι ότι η γωνία μεταξύ των δεσμών Ge–Ge είναι 111.9° , δηλαδή πολύ πιο κοντά στον υβριδισμό sp^3 από ότι στον sp^2 σε σχέση με το σιλισένιο. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με προηγούμενες μελέτες από πρώτες αρχές, όπου αναφέρονται οι ίδιες διδιάστατες κυψελικές δομές με αντίστοιχο λυγισμό και μήκη δεσμών. [37–41]

Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, το σιλισένιο είναι ένας ημιαγωγός με μηδενικό χάσμα και έχει τον χαρακτηριστικό κώνο Dirac στις άκρες K της πρώτης ζώνης Brillouin [38, 39, 41, 91–

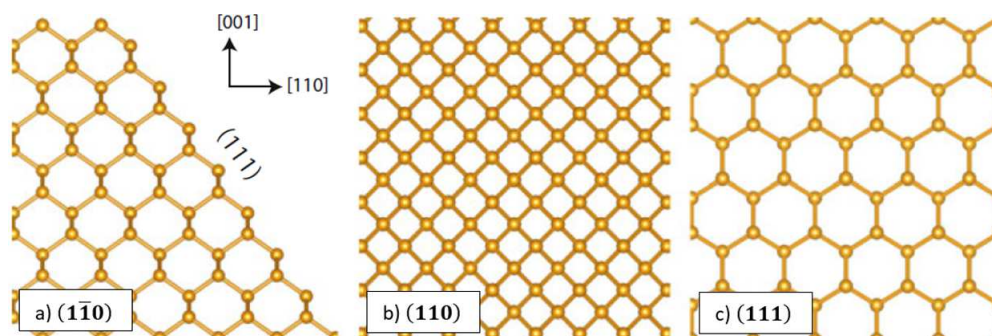


Σχήμα 3.3: Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (πάνω εικόνες) και το διάγραμμα ηλεκτρονιακών ενεργειακών ζωνών (κάτω εικόνες) για το σιλισένιο και το γερμανένιο. Στην κλίμακα της ενέργειας το επίπεδο Fermi τοποθετείται στα 0 eV και σημειώνεται με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή. Στα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών στις ένθετες εικόνες απεικονίζεται η πρώτη ζώνη Brillouin των τριγωνικών πλεγμάτων με τρία από τα σημεία υψηλής συμμετρίας (Γ , M, K).

96]. Το γερμανένιο, από την άλλη μεριά, είναι είτε ημιμέταλλο [39, 41, 91, 96] είτε μεταλλικό με χαμηλή πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi [92, 94, 97] ανάλογα με λεπτομέρειες των υπολογισμών όπως το μέγεθος του πλέγματος των σημείων k , ο τύπος του ψευδοδυναμικού (LDA ή GGA) και το λογισμικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε. Στο Σχήμα 3.3 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων και το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών όπου επιβεβαιώνεται ο ημιμεταλλικός χαρακτήρας των δομών και για τα δύο υλικά. Το σιλισένιο και το γερμανένιο εμφανίζουν γραμμική διασπορά στο σημείο K της ζώνης Brillouin, μηδενικό χάσμα ανάμεσα στην ζώνη σθένους και την ζώνη αγωγιμότητας και απουσία καταστάσεων πάνω στο επίπεδο Fermi. Η πρώτη ζώνη Brillouin με τα σημεία υψηλής συμμετρίας του διδιάστατου κυβελικού πλέγματος απεικονίζεται στις ένθετες εικόνες στα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών.

3.2 Κρυσταλλικές επιφάνειες

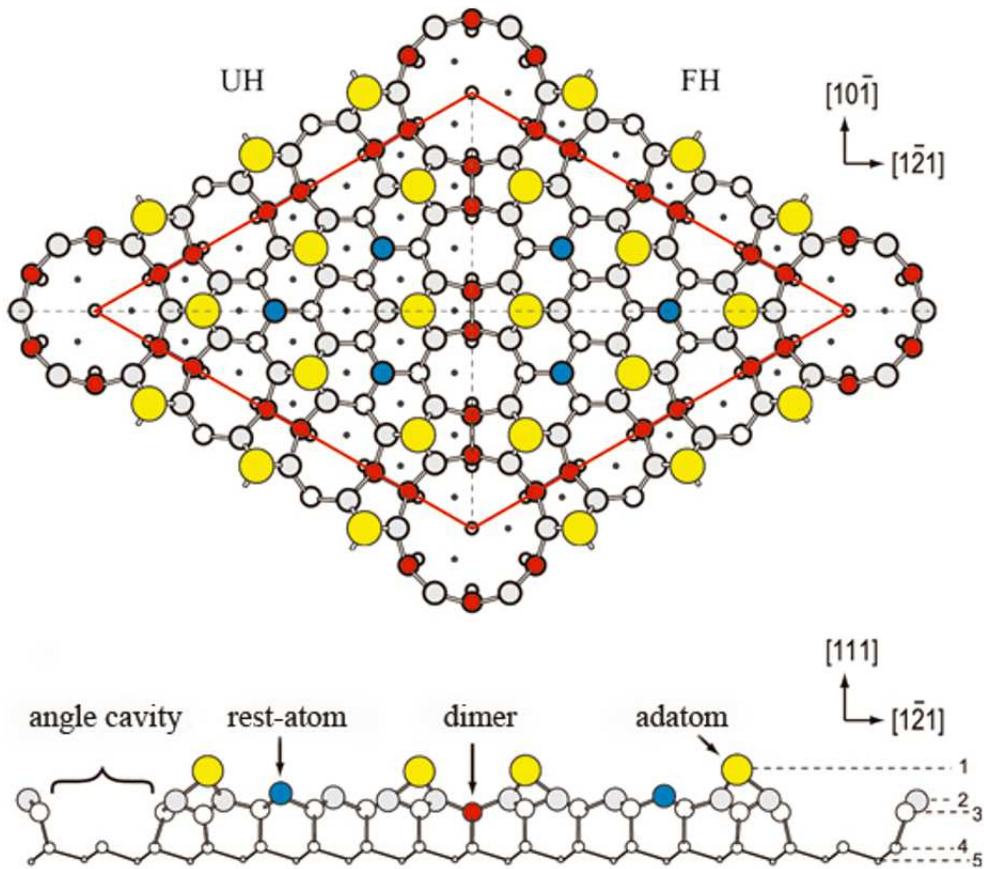
Το πυρίτιο και το γερμάνιο στις πιο σταθερές μορφές τους βρίσκονται στην αδαμαντοειδή κυβική κρυσταλλική δομή. Η θεμελιώδης κυψελίδα έχει δύο άτομα Si τα οποία καταλαμβάνουν κρυσταλλικές θέσεις μιας τετραεδρικής διάταξης, δηλαδή σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς με τέσσερα γειτονικά άτομα υιοθετώντας τον υβριδισμό sp^3 ακριβώς όπως ο άνθρακας στο διαμάντι. Εναλλακτικά το κυβικό διαμάντι μπορεί να θεωρηθεί ως δύο εδροκεντρωμένα κυβικά πλέγματα (FCC) τα οποία διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο απέχοντας μεταξύ τους κατά $1/4$ των πλεγματικών σταθερών κατά την κύρια διαγώνιο. Η πλεγματική σταθερά είναι 5.43 \AA για το πυρίτιο και 5.65 \AA για το γερμάνιο. Στην φύση ωστόσο, οι πραγματικοί κρύσταλλοι δεν αποτελούν άπειρες περιοδικές δομές αλλά τερματίζουν σε συγκεκριμένες επιφάνειες. Ο σχηματισμός μιας κρυσταλλικής επιφάνειας έχει ως φυσικό επακόλουθο τα επιφανειακά άτομα να χάνουν ορισμένους δεσμούς καθώς “λείπουν” μερικοί από τους κοντινούς τους γείτονες. Αυτοί οι δεσμοί, που πλέον δεν σχηματίζονται, ουσιαστικά “περισεύουν”, είναι γνωστοί ως ακόρεστοι δεσμοί (dangling bonds) και προσδίδουν στο σύστημα ένα ενεργειακό κόστος το οποίο σχετίζεται με την δημιουργία της κρυσταλλικής επιφάνειας. Στην γενική περίπτωση ένας κρύσταλλος έχει πολλούς προσανατολισμούς κατά τους οποίους μπορεί να “κοπεί”. Κάθε προσανατολισμός έχει το δικό του ενεργειακό κόστος, καθώς τα άτομα στην εκάστοτε επιφάνεια μπορεί να έχουν διαφορετική διάταξη ανάλογα με το πλεγματικό επίπεδο στο οποίο ανήκουν. Ορισμένα παραδείγματα για το πυριτικό διαμάντι εμφανίζονται στο Σχήμα 3.4 όπου παρουσιάζονται σχηματικές αναπαραστάσεις τριών διαφορετικών επιφανειών του κρυστάλλου Si. Κάθε επιφάνεια έχει διαφορετική ατομική διάταξη, διαφορετικό αριθμό ακόρεστων δεσμών και διαφορετικό ενεργειακό κόστος για να δημιουργηθεί. Στο Σχήμα 3.4(c) παρατηρείται πως η δομή της επιφάνειας Si(111) είναι παρόμοια με την δομή του σιλισενίου, με την διαφορά πως τα άτομα έχουν πλήρως τον υβριδισμό sp^3 ενώ στο σιλισένιο προβλέπεται μια μίξη sp^2 και sp^3 .



Σχήμα 3.4: Κάτοψη των ατομικών διατάξεων διαφόρων κρυσταλλικών επιφανειών του πυριτίου. a) Η επιφάνεια $(1\bar{1}1)$. Στην ίδια εικόνα σημειώνεται η επιφάνεια (111) και οι πλεγματικές κατευθύνσεις $[001]$ και $[110]$. b) Η επιφάνεια (110) . c) Η επιφάνεια (111) η οποία εμφανίζει ομοιότητα με την κρυσταλλική δομή του σιλισενίου. [98]

Στα παραδείγματα του Σχήματος 3.4 όλα τα άτομα έχουν τις ίδιες πλεγματικές θέσεις με αυτές που καταλαμβάνουν στην τέλεια δομή του άπειρου κρυστάλλου. Στην πραγματικότητα όμως, όταν σχηματίζεται μια κρυσταλλική επιφάνεια τα άτομα τείνουν να αλλάζουν θέσεις βάσει ορισμένων μετασχηματισμών. Οι ακόρεστοι δεσμοί προσδίδουν μια αστάθεια στο σύστημα που μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στις θέσεις των επιφανειακών ατόμων, ένα φαινόμενο που είναι γνωστό ως επιφανειακή αναδόμηση (surface reconstruction). Αυτός ο μετασχηματισμός οδηγείται από την τάση για ελαχιστοποίηση του ενεργειακού κόστους της δημιουργίας της κρυσταλλικής επιφάνειας και ο συνολικός αριθμός των ατόμων δεν είναι απαραίτητο να είναι ίδιος με την αρχική δομή. Για τον προσδιορισμό της αναδόμησης χρησιμοποιείται συνήθως ο συμβολισμός του Wood (Παράρτημα Β'). Γενικά, η μελέτη των επιφανειακών μετασχηματισμών αποτελεί μέρος του τομέα της επιστήμης των επιφανειών και βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας (κατάλυση, ημιαγωγούς, φωτοβολταϊκά κ.α.).

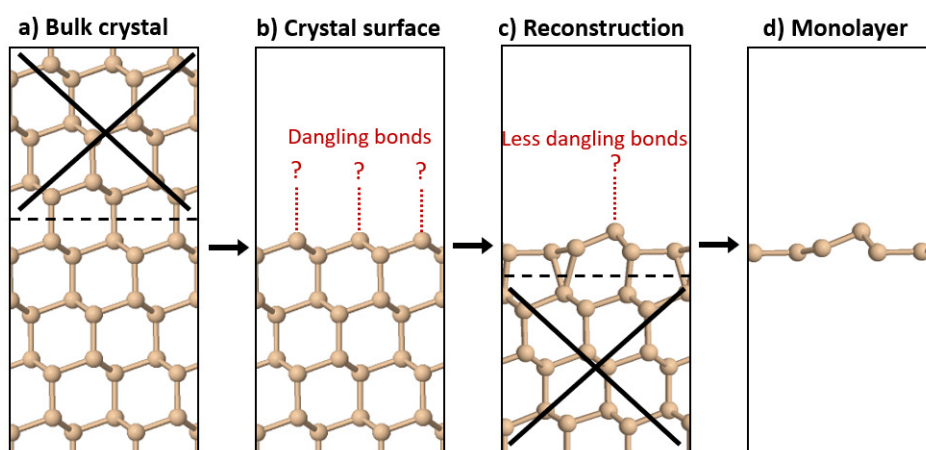
Συγκεκριμένα για το πυρίτιο, καθώς αποτελεί την βάση της βιομηχανίας των ημιαγωγών, οι διαφορετικές επιφάνειες κρυστάλλων Si και οι ιδιότητές τους έχουν μελετηθεί εκτενώς τις προηγούμενες δεκαετίες. Για παράδειγμα, η επιφάνεια Si(111) εμφανίζει μια πληθώρα επιφανειακών αναδομήσεων, παρόλο που σε σχέση με άλλα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου του διαμαντιού έχει το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Οι δύο βασικές αναδομήσεις είναι η 2×1 και η 7×7 , μαζί με κάποιες ακόμη οι οποίες σχετίζονται με την τελευταία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τόσο στο πυρίτιο όσο και στο γερμάνιο παρατηρείται η αναδόμηση 2×1 , η οποία είναι μετασταθής και μετασχηματίζεται στην 7×7 σε θερμοκρασίες πάνω από 400°C . Στην 2×1 τα επιφανειακά άτομα διατάσσονται σε εναλλασσόμενες αλυσίδες δεσμών-π σχηματίζοντας μια δομή zig-zag [99]. Ωστόσο, η πιο σταθερή διάταξη είναι η επονομαζόμενη 7×7 αναδόμηση, η οποία αποτελεί μια πραγματικά αξιοσημείωτη δομή, καθώς δείχνει πόσο περίπλοκος και εντυπωσιακός μπορεί να είναι ο μηχανισμός των αναδομήσεων. Για να εξηγηθεί χρειάστηκε η συλλογική προσπάθεια πολλών ερευνητικών ομάδων σε μια περίοδο 25 ετών (Παράρτημα Β') ενώ απεικονίστηκε στον πραγματικό χώρο για πρώτη φορά μέσω STM (Scanning Tunnelling Microscope) από τους Binnig και Rohrer [100] ως μια επίδειξη των δυνατοτήτων της συγκεκριμένης τεχνικής και οδήγησε στην απονομή τους με το βραβείο Nobel το 1986. Το Σχήμα 3.5 δείχνει το μοντέλο dimer adatom stacking fault (DAS) [101] για την δομή της επιφάνειας Si(111) – 7×7 . Πέραν αυτής της γεωμετρίας, υπάρχει μια οικογένεια αντίστοιχων DAS αναδομήσεων της μορφής $(2n + 1) \times (2n + 1)$ όπου το n είναι ένας θετικός ακέραιος (δηλ. 3×3 , 5×5 κ.τ.λ.) όμως η αναδόμηση 7×7 είναι η πιο σταθερή εξ αυτών.



Σχήμα 3.5: Κάτοψη (πάνω πλαίσιο) και πλάγια όψη (κάτω πλαίσιο) κατά μήκος της οριζόντιας διακεκομμένης γραμμής του πάνω πλαισίου, της επιφανειακής αναδόμησης Si(111) – 7 × 7. Τα διαφορετικά επίπεδα του κρυστάλλου φαίνονται στην πλάγια όψη με το επίπεδο 1 να είναι το υψηλότερο και το επίπεδο 5 να είναι το χαμηλότερο στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Άτομα τα οποία ανήκουν σε διαφορετικά επίπεδα απεικονίζονται ως σφαίρες διαφορετικού μεγέθους, με τα άτομα στο υψηλότερο επίπεδο να έχουν το μεγαλύτερο μέγεθος. Με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται τα πλεονάζοντα άτομα Si που καταλαμβάνουν τις υψηλότερες θέσεις και εξέχουν από την επιφάνεια. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται άτομα Si τα οποία σχηματίζουν διμερή όπως φαίνεται στην κάτοψη. Τα άτομα με μπλε χρώμα βρίσκονται στο επίπεδο 2 όμως δεν σχηματίζουν δεσμούς με τα κόκκινα άτομα που βρίσκονται στο επίπεδο 1. Με κόκκινες γραμμές σημειώνεται η θεμελιώδης κυψελίδα της αναδόμησης. Η κυψελίδα μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τριγωνικές υπομονάδες εκ των οποίων το δεξί ήμισυ (FH) εμφανίζει σφάλμα στοίβαξης (stacking fault) σε σχέση με τα άτομα των επιπέδων 4 και 5. Στο faulted half (FH), όπως αποκαλείται, τα άτομα των επιπέδων 2 και 3 καταλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις σε σχέση με τα άτομα των επιπέδων 4 και 5 από ότι θα καταλάμβαναν στον τέλειο κρύσταλλο του διαμαντιού, κάτι που είναι γνωστό ως stacking fault. [101]

3.3 Υπέρλεπτες μεμβράνες πυριτίου

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα υπάρχουν ορισμένοι μετασχηματισμοί μέσω των οποίων ελαχιστοποιείται το ενεργειακό κόστος της δημιουργίας μιας κρυσταλλικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, τα άτομα της επιφάνειας, καθώς χάνουν ορισμένους από τους κοντινούς τους γείτονες, αλλάζουν την διάταξή τους για να ελαχιστοποιήσουν τον συνολικό αριθμό ακόρεστων δεσμών, κάτι που είναι γνωστό ως αδρανοποίηση (passivation). Οι δύο βασικοί μηχανισμοί αδρανοποίησης είναι η δημιουργία διμερών (dimerization) και η προσρόφηση πλεοναζόντων ατόμων οι οποίοι είναι εμφανείς στα παραδείγματα των αναδομήσεων 2×1 B'.2 και 7×7 3.8. Ήδη λοιπόν στην μελέτη των επιφανειακών αναδομήσεων, υπάρχουν ορισμένες ενδείξεις για το πως “συμπεριφέρονται” τα άτομα σε επίπεδες διατάξεις. Στην παρούσα μελέτη επεκτείνεται αυτή η ιδέα των αναδομήσεων στην οριακή περίπτωση όπου μια κρυσταλλική επιφάνεια “κόβεται” και από τις δύο πλευρές της, αφήνοντας εκτεθειμένη μια μονοατομική μεμβράνη. Αυτή η διαδικασία απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.6.



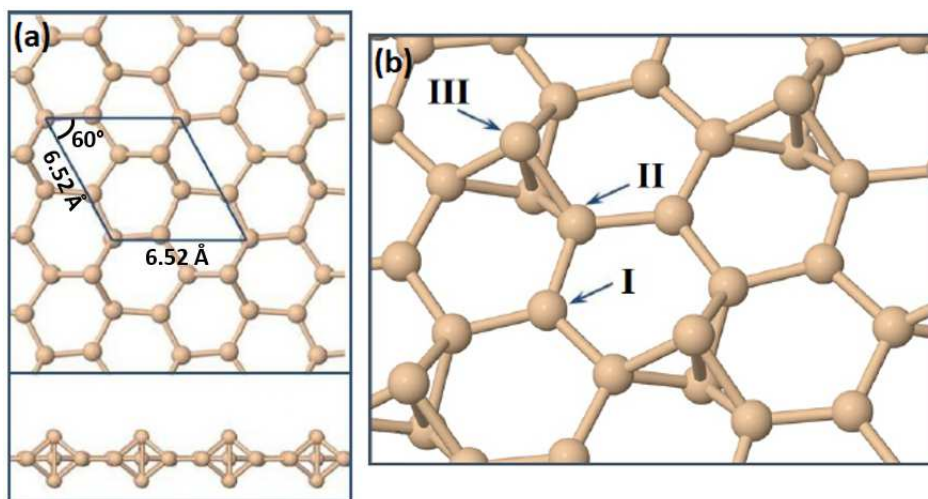
Σχήμα 3.6: Εικονική αναπαράσταση της διαδικασίας κατασκευής μιας μονοατομικής μεμβράνης από μια κρυσταλλική επιφάνεια. Όταν ένας άπειρος περιοδικός κρύσταλλος “κόβεται” κατά ένα πλεγματοειδές επίπεδο [Εικόνα (a)] και δημιουργείται μια επιφάνεια [Εικόνα (b)], τα άτομα του ανώτατου στρώματος αλλάζουν θέσεις για να ελαχιστοποιήσουν το ενεργειακό κόστος των ακόρεστων δεσμών δημιουργώντας μια αναδόμηση [Εικόνα (c)]. Εκκινώντας από μια τέτοια επιφανειακή αναδόμηση, εάν ο κρύσταλλος “κοπεί” και από την άλλη πλευρά του πλεγματοειδούς επιπέδου, μπορεί να προσομοιωθεί μια μονοατομική μεμβράνη η οποία έχει την ατομική διάταξη της συγκεκριμένης αναδόμησης [Εικόνα (d)].

Ξεκινώντας από την ατομική διάταξη των ανώτατων στρωμάτων αναδομημένων επιφανειών, κρατήθηκαν οι θέσεις μόνο των ατόμων της επιφάνειας και αφαιρέθηκαν όλα τα άτομα του εσωτερικού του κρυστάλλου. Υπάρχουν πολλές επιλογές κρυσταλλικών επιφανειών για μια τέτοιου τύπου μελέτη, αλλά επικεντρωθήκαμε σε μερικές από τις πιο γνωστές αναδομήσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για το πυρίτιο. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι αναδομήσεις $\text{Si}(111) - 2 \times 1$,

$\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\text{Si}(111) - 5 \times 5$ και $\text{Si}(111) - 7 \times 7$ καθώς αποτελούν τις πιο γνωστές και σταθερές επιφάνειες του κρυσταλλικού πυριτίου [102].

Ο υπολογισμός της δομής της μονοατομικής μεμβράνης που βασίστηκε στην αναδόμηση $\text{Si}(001) - 2 \times 1$ (Σχήμα Β'.2) οδήγησε σε μια διάταξη η οποία ήταν πανομοιότυπη με την κυψελική γεωμετρία του σιλισενίου όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 3.2, συνεπώς δεν μελετήθηκε περαιτέρω (το ίδιο συμβαίνει και για την αναδόμηση $\text{Si}(111) - 2 \times 1$).

Η επονομαζόμενη γεωμετρία $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ είναι μια άλλη γνωστή επιφανειακή αναδόμηση η οποία παρατηρείται στις επιφάνειες $\text{Si}(111)$ και $\text{Ge}(111)$. Τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας [102] είναι μεγαλύτερα κατά $\sqrt{3}$ σε σχέση με εκείνα της μη αναδομημένης επιφάνειας. Στο Σχήμα 3.7 απεικονίζεται από διαφορετικές οπτικές μια μονοστρωματική δομή πυριτίου βασισμένη στην γεωμετρία $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Το βασικό χαρακτηριστικό της διάταξης είναι πως υπάρχουν πλεονάζοντα άτομα Si τα οποία προεξέχουν από το επίπεδο κυψελικό φύλλο και διαμορφώνουν έναν σχηματισμό που έχει την μορφή ενός αλτήρα (dumbbell structure).



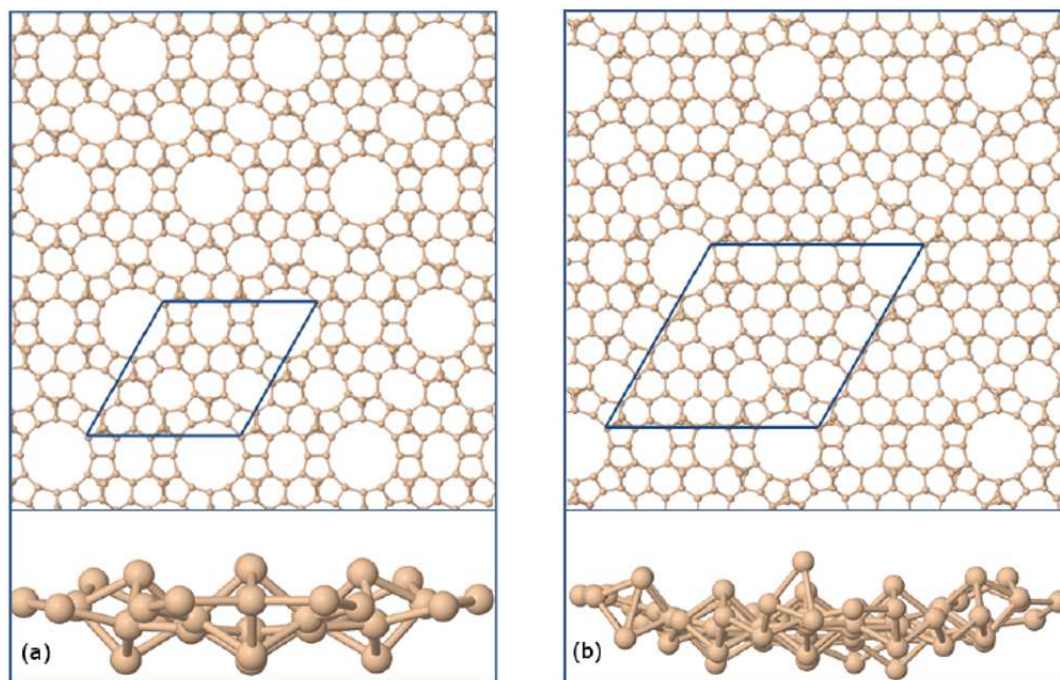
Σχήμα 3.7: Μονοστρωματική δομή πυριτίου βασισμένη στην γεωμετρία της αναδόμησης $\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Το πάνω και το κάτω τμήμα του πλαισίου (a) απεικονίζει αντίστοιχα την κάτοψη και την πλάγια όψη και οι μπλε γραμμές ορίζουν την μοναδιαία κυψελίδα. Στο πλαίσιο (b) εμφανίζεται μια μεγεθυμένη άποψη της δομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, όπου τα βέλη υποδεικνύουν τρεις διαφορετικούς τύπους ατόμων. Τα άτομα τύπου I και II βρίσκονται μέσα στο επίπεδο της κυψελικής δομής ενώ τα άτομα τύπου III εκτείνονται εκτός του επιπέδου και χαρακτηρίζονται ως πλεονάζοντα άτομα (adatoms).

Παρατηρούμε πως υπάρχουν τρεις τύποι ατόμων σε αυτή τη γεωμετρία ανάλογα με την θέση που κατέχουν μέσα στην δομή και τον αριθμό των δεσμών που έχουν με τα πλεονάζοντα άτομα, τα οποία ορίζονται ως τύπου III στο Σχήμα 3.7 (b). Τα άτομα τύπου I και II βρίσκονται και τα δύο μέσα στο επίπεδο της δομής, όμως διαφέρουν στο ότι τα άτομα τύπου I σχηματίζουν δεσμούς με τα άτομα τύπου III, ενώ τα άτομα τύπου II δεν σχηματίζουν παρόμοιους δεσμούς. Η

απόσταση ανάμεσα στα πλεονάζοντα άτομα και στους πλησιέστερους γείτονες είναι 2.40 Å, ενώ όλοι οι υπόλοιποι δεσμοί Si – Si είναι 2.28 Å. Η πλεγματική σταθερά της μοναδιαίας κυψελίδας στην βασική κατάσταση είναι 6.52 Å.

Κάθε ένα από τα πλεονάζοντα άτομα (τύπου-III) δημιουργεί τρεις δεσμούς με τρία άτομα της επιφάνειας (τύπου-II) αδρανοποιώντας από έναν δεσμό τους. Ταυτόχρονα δημιουργεί έναν τέταρτο αδύναμο δεσμό με ένα άτομο το οποίο βρίσκεται στην ακριβώς απέναντι πλευρά του επιπέδου σε μια θέση που είναι γνωστή ως αντιδεσμική θέση (antibonding site) [103–105] δημιουργώντας μια δομή αλτήρα. Το τελικό αποτέλεσμα είναι να ελαττώνεται ο συνολικός αριθμός ακόρεστων δεσμών της δομής. Από μετέπειτα μελέτες πάνω σε αυτήν την μεμβράνη [106] προκύπτει πως ο σχηματισμός της δομής του αλτήρα είναι μια εξωθερμική αντίδραση η οποία συμβαίνει χωρίς να χρειάζεται να ξεπεραστεί κάποιο ενεργειακό φράγμα, όταν υπάρχουν επαρκή πλεονάζοντα άτομα Si.

Στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται οι μονοατομικές μεμβράνες πυριτίου που προκύπτουν από τις γεωμετρίες των 5×5 και 7×7 αναδομημένων επιφανειών του μοντέλου DAS. Για την κατασκευή των δομών κρατήθηκαν τα τρία πρώτα επίπεδα όπως εμφανίζονται στο Σχήμα 3.5. Οι δύο δομές εμφανίζουν ορισμένα μικρά και μεγάλα πλεγματικά κενά, καθώς και επίπεδες περιοχές με κυψελική εξαγωνική γεωμετρία στις οποίες υπάρχουν δεσμευμένα πλεονάζοντα άτομα πάνω από το επίπεδο. Διαφέρουν στο ότι η δομή 5×5 έχει μόνο ένα μικρό κενό μεταξύ των μεγαλύτερων οπών, ενώ η δομή 7×7 έχει δύο τέτοια μικρά κενά. Διαφέρουν επίσης στον αριθμό πλεοναζόντων ατόμων που μπορούν να προσκολληθούν ανάμεσα στις οπές. Οι βελτιστοποιημένες πλεγματικές σταθερές για τις μοναδιαίες κυψελίδες είναι 18.43 Å και 25.80 Å για τις δομές 5×5 και 7×7 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.8: Μονοστρωματικές δομές πυριτίου: (a) 5×5 γεωμετρία, (b) 7×7 γεωμετρία. Τα άνω και κάτω πλαίσια της κάθε εικόνας απεικονίζουν την κάτωψη και την πλάγια όψη αντίστοιχα. Οι γραμμές ορίζουν τις μοναδιαίες κυψελίδες.

Τα αποτελέσματα για την σχετική σταθερότητα των παραπάνω μονοστρωματικών μεμβρανών πυριτίου (σιλισένιο, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×5 , 7×7) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Οι τιμές που εμφανίζονται είναι οι σχετικές ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στην κάθε γεωμετρία και την πιο σταθερή διάταξη και δίνονται σε eV ανά άτομο. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα, η πιο σταθερή υπέρλεπτη δομή πυριτίου (χαμηλότερη ενέργεια) είναι η γεωμετρία $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ και ακολουθεί η διάταξη 7×7 η οποία είναι λιγότερο σταθερή κατά 31 meV ανά άτομο. Είναι εντυπωσιακό πως η εξαγωνική κυψελική δομή του σιλισενίου, μαζί με την διδιάστατη δομή 5×5 είναι οι λιγότερο σταθερές γεωμετρίες. Η συνολική ενέργεια ανά άτομο είναι υψηλότερη κατά 48 meV (σιλισένιο) και 42 meV (5×5) από την ενέργεια της δομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Αυτό αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εύρημα καθώς υποδεικνύει πως το σιλισένιο στην ουσία δεν αποτελεί την πιο σταθερή διάταξη (τουλάχιστον όταν είναι ελεύθερο και δεν βρίσκεται πάνω σε κάποιο υπόστρωμα). Το αποτέλεσμα είναι μια πρώτη ένδειξη για την ενεργειακή “προτίμηση” του πυριτίου στις δύο διαστάσεις. Ωστόσο, συγκριτικά με τον τριδιάστατο κρύσταλλο Si το $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ είναι λιγότερο σταθερό κατά 592 meV/Si, μία μεγάλη ενεργειακή διαφορά που υποδεικνύει ότι γενικά οι διδιάστατες δομές Si ίσως είναι δύσκολο να κατασκευαστούν πειραματικά σε ελεύθερη μορφή (δηλαδή χωρίς να βρίσκονται πάνω σε κάποιο υπόστρωμα).

Structure	Silicon	Germanium	Carbon
Honeycomb	0.048	0.031	0.000
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	0.000	0.000	0.931
5×5	0.042	0.009	0.936
7×7	0.031	0.002	0.856

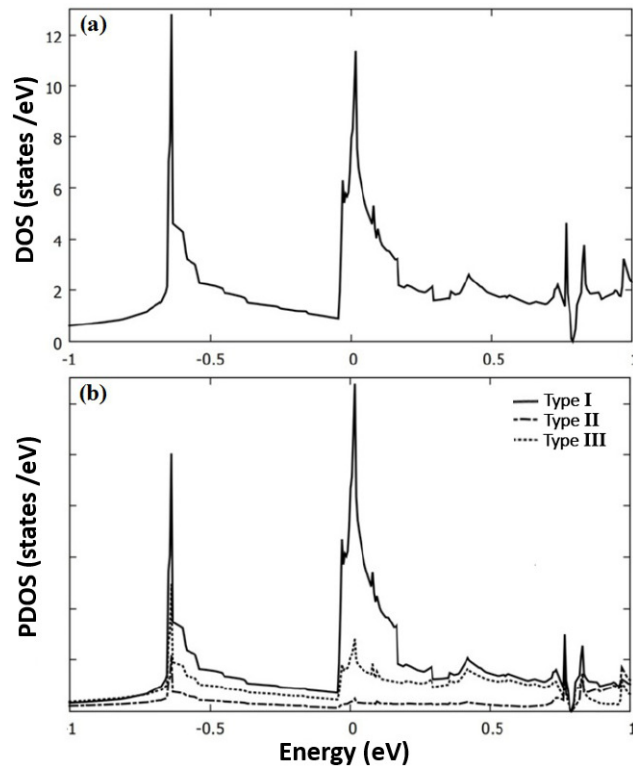
Πίνακας 3.1: Σχετική σταθερότητα μονοστρωματικών δομών πυριτίου, γερμανίου και άνθρακα. Τα αποτελέσματα δείχνουν τις ενεργειακές διαφορές ΔE (σε eV ανά άτομο) σε σχέση με την πιο σταθερή δομή. Οι εξαγωνικές κυψελικές διατάξεις Si και Ge εμφανίζουν καμπύλωση, ενώ για το C η γεωμετρία είναι πλήρως επίπεδη (γραφένιο).

Ως σημείο αναφοράς για την εγκυρότητα αυτών των αποτελεσμάτων, οι ίδιες ακριβώς γεωμετρικές προσομοιώθηκαν για τον άνθρακα, όπου αναδείχθηκε μια τελείως διαφορετική εικόνα για την ενεργειακή προτίμηση των μονοστρωματικών δομών. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, υπάρχει μια τεράστια διαφορά ενέργειας (μεγαλύτερη από 0.85 eV ανά άτομο) μεταξύ των υπόλοιπων γεωμετριών του C σε σχέση με την πιο σταθερή δομή η οποία είναι το κυψελικό γραφένιο. Είναι γνωστό πως ο σχηματισμός ισχυρών δεσμών sp^2 ευνοείται ενεργειακά για δομές βασισμένες στον άνθρακα, κάτι που κάνει το γραφένιο να είναι το σύστημα με την υψηλότερη ενέργεια συνοχής. Η συνολική εικόνα των αποτελεσμάτων δείχνει πως, αντίθετα από τον άνθρακα, οι γεωμετρίες του σιλισενίου και του γερμανενίου δεν είναι εν τέλει οι πιο σταθερές διατάξεις.

Προκειμένου να ελεγχθεί περαιτέρω η σταθερότητα των μονοστρωματικών δομών με την χαμηλότερη ενέργεια, μελετήθηκαν επίσης οι συχνότητες των ταλαντώσεων μέσω του υπολογισμού της δυναμικής μήτρας της μοναδιαίας κυψελίδας. Όλες οι συχνότητες προκύπτουν πραγματικές, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι οι διατάξεις που προσομοιώθηκαν αντιστοιχούν σε δομές τοπικού ελαχίστου της ενέργειας. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της δομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, οι υπολογισμοί έδειξαν ότι ο πιο “μαλακός” τρόπος ταλάντωσης (soft vibrational mode) έχει συχνότητα περίπου 81 cm^{-1} . Σε αυτόν τον τρόπο ταλάντωσης, τα άτομα τύπου I κινούνται κάθετα στο επίπεδο κατά μια κατεύθυνση και τα άτομα τύπου II και I κινούνται επίσης κάθετα στο επίπεδο αλλά προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νέων αυτών υλικών, συγκρίνοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του σιλισενίου με αυτήν της δομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ αναδεικνύεται πως οι δύο διατάξεις διαφέρουν σημαντικά. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3 (σελ. 28) το ελεύθερο σιλισένιο προβλέπεται πως είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος με κορυφές στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων περίπου 0.7 eV εκατέρωθεν του επιπέδου Fermi. Αντιθέτως, η υπέρλεπτη δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ έχει μία υψηλή κορυφή στο διάγραμμα DOS ακριβώς πάνω στο επίπεδο Fermi και η διάταξη είναι μεταλλική. Η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων

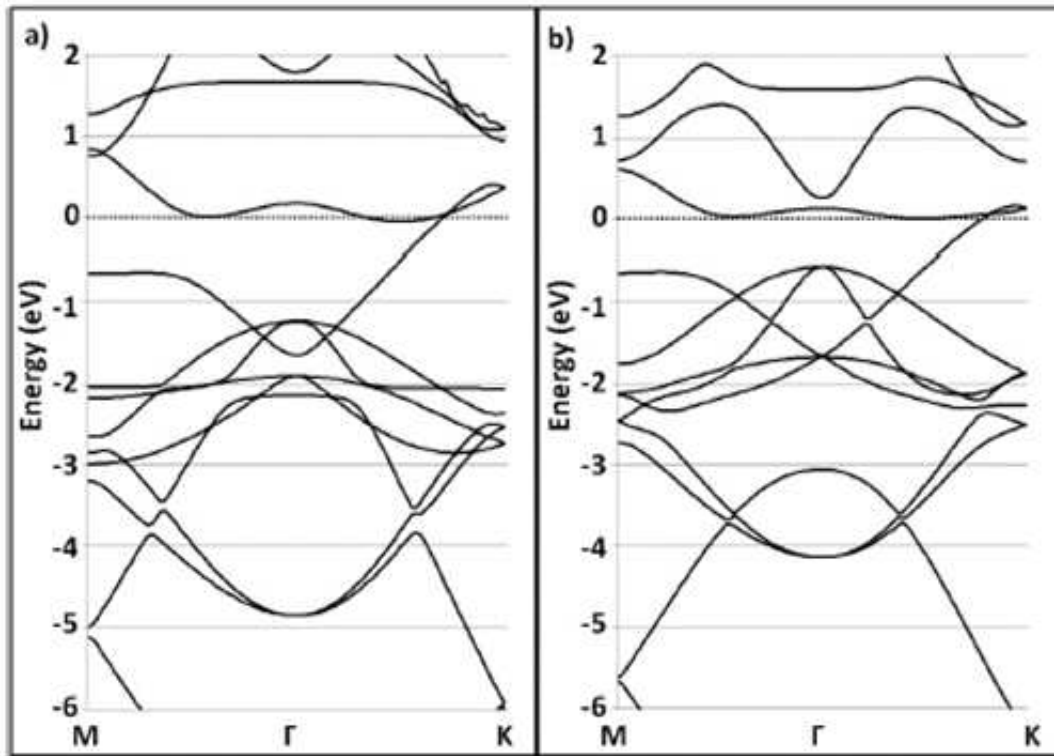
για την νέα δομή φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 3.9 και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας παραμέτρους που ελέγχθηκαν για την επαρκή σύγκλιση των αποτελεσμάτων. Το άνω πλαίσιο του Σχήματος 3.9 εμφανίζει την συνολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων με την συνεισφορά όλων των ατόμων, ενώ το κάτω πλαίσιο εμφανίζει τις επονομαζόμενες προβολές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων σε συγκεκριμένα άτομα (site-projected density of states). Κάθε καμπύλη αντιπροσωπεύει την συνεισφορά στην πυκνότητα καταστάσεων των διαφορετικών τύπων ατόμων (I, II, I) όπως ορίζονται στο Σχήμα 3.7. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα άτομα τύπου I έχουν την υψηλότερη συνεισφορά στο ενεργειακό εύρος κοντά στο επίπεδο Fermi, ενώ τα άτομα τύπου II και III έχουν σημαντικά χαμηλότερη συμβολή.



Σχήμα 3.9: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων της δομής πυριτίου $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Το επίπεδο Fermi έχει μετατοπιστεί στην ενέργεια 0 eV. Το πλαίσιο (a) απεικονίζει το συνολικό DOS και το πλαίσιο (b) τις προβολές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων σε συγκεκριμένα άτομα (site-projected DOS). Οι συμπαγείς γραμμές, οι διακεκομμένες ευθείες και οι διακεκομμένες τελείες στο Σχήμα (b) εμφανίζουν τις συνεισφορές στο DOS από τα άτομα τύπου I, II και III αντίστοιχα. Οι τύποι των ατόμων ορίζονται στο Σχήμα 3.7(c).

Στο Σχήμα 3.10 εμφανίζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για την δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ πυριτίου και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα στις ζώνες. Η δομή είναι μεταλλική και εμφανίζει μια ηλεκτρονιακή ζώνη η οποία διαπερνά το επίπεδο Fermi στην κατεύθυνση υψηλής συμμετρίας που συνδέει το σημείο Γ με το σημείο K της πρώτης ζώνης Brillouin. Στο σχήμα φαίνεται επίσης μια ηλεκτρονιακή ζώνη που έχει μηδαμινή διασπορά (dispersion), παρα-

μένοντας σχεδόν παράλληλη με το επίπεδο Fermi κατά μήκος της κατεύθυνσης M-Γ-K. Αυτό το αποτέλεσμα είναι συνεπές με τις κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα DOS του Σχήματος 3.9 και αποτελούν την κύρια συνεισφορά στις καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi.



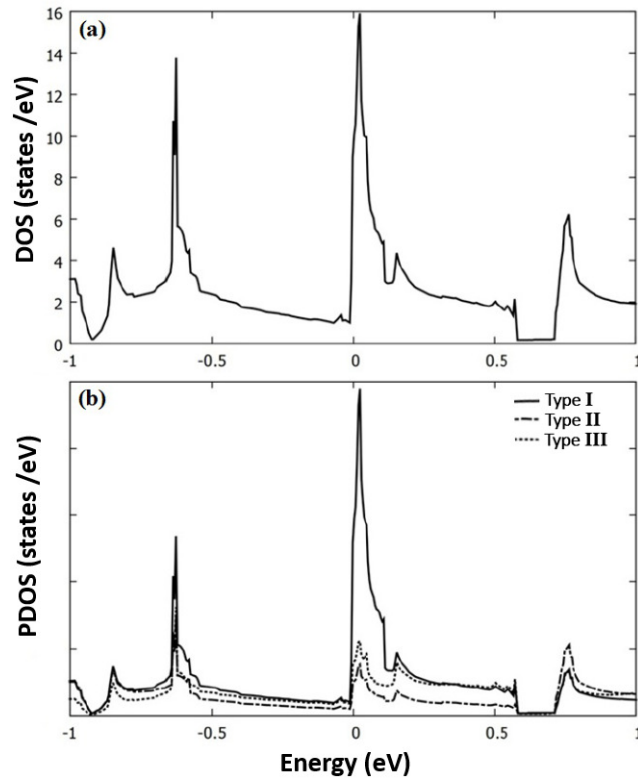
Σχήμα 3.10: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για διδιάστατες δομές $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (a) πυριτίου και (b) γερμανίου. Το επίπεδο Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0 eV.

3.4 Υπέρλεπτες μεμβράνες γερμανίου

Οι δομές πυριτίου αποτέλεσαν την βάση μιας αντίστοιχης μελέτης για την σταθερότητα μονοατομικών διατάξεων από γερμάνιο. Επιλέχθηκαν δομές με τις γεωμετρίες $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×5 και 7×7 παρόμοιες με τις αντίστοιχες που εμφανίζονται στα Σχήματα 3.7 και 3.8 για το πυρίτιο. Η βελτιστοποίηση των πλεγματικών παραμέτρων δίνει τις τιμές 6.89 Å, 18.82 Å και 26.61 Å για τις δομές $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×5 και 7×7 αντίστοιχα. Η σχετική σταθερότητα αποτυπώνεται στα αποτελέσματα του Πίνακα 3.1, με την διάταξη $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ να είναι η πιο σταθερή γεωμετρία για το Ge, όπως στην περίπτωση του Si. Αντίθετα από το πυρίτιο ωστόσο, η ενεργειακή διαφορά από την δομή 7×7 είναι μόλις 2 meV ανά άτομο, επομένως οι δύο αυτές γεωμετρίες είναι εξίσου πιθανό να μπορούν να σχηματιστούν ως μονοατομικά φύλλα. Είναι εντυπωσιακό πως και στην περίπτωση του Ge, το γερμανένιο στην δομή κηρήθρας μαζί με την δομή 5×5 είναι οι λιγότερο σταθερές υπέρλεπτες διατάξεις έχοντας ενεργειακή διαφορά 31 meV και 9 meV ανά άτομο από την δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ α-

ντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν πως η ενεργειακή προτίμηση του πυριτίου και του γερμανίου για τον υβριδισμό sp^3 ευνοεί τον σχηματισμό δομών οι οποίες αφήνουν τον μικρότερο δυνατό αριθμό ακόρεστων δεσμών. Στο σιλισένιο και στο γερμανένιο κάθε άτομο δημιουργεί μόνο 3 από τους 4 δεσμούς της τετραεδρικής συμμετρίας (Σχήμα 3.2), ενώ στις υπόλοιπες γεωμετρίες του Σχήματος ;; ορισμένα από τα άτομα έχουν κατάλληλες θέσεις ώστε να συμπληρώνεται ένας επιπλέον δεσμός (π.χ. τα άτομα τύπου II στο Σχήμα 3.7). Το αποτέλεσμα είναι να ελαττώνεται ο συνολικός αριθμός ακόρεστων δεσμών, γεγονός που περιορίζει το συνολικό ενεργειακό κόστος και οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη σταθερότητα.

Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες στην περίπτωση του γερμανίου, το Σχήμα 3.11 απεικονίζει την συνολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για μια υπέρλεπτη μεμβράνη στην διάταξη $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Αυτή η μονοστρωματική δομή γερμανίου είναι μεταλλική, με χαρακτηριστικά που μοιάζουν με την πυκνότητα καταστάσεων της αντίστοιχης δομής πυριτίου. Υπάρχει μια υψηλή κορυφή στο επίπεδο Fermi και άλλη μία περίπου 0.6 eV χαμηλότερα στον άξονα της ενέργειας. Η ύπαρξη μιας τέτοιας κορυφής συνεπάγεται σε ορισμένες περιπτώσεις στην ύπαρξη μαγνητισμού. Ο σιδηρομαγνητισμός σε ένα σύστημα προκύπτει, κατά κύριο λόγο, όταν το πλήθος των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω είναι διαφορετικός από το πλήθος των ηλεκτρονίων με σπιν κάτω. Η ύπαρξη μαγνητισμού ρίχνει την δυναμική ενέργεια του συστήματος λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, όμως ταυτόχρονα αυξάνει την κινητική τους ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής, καθώς ηλεκτρόνια με ίδιο σπιν δεν μπορούν να έχουν το ίδιο k άρα χρειάζεται να καταλάβουν ενεργειακά υψηλότερες καταστάσεις (απαγορευτική αρχή του Pauli). Το λεγόμενο κριτήριο του Stoner [107] βασίζεται στην σύγκριση των δύο αυτών όρων και μπορεί να αποδειχθεί ότι εάν το πολλαπλάσιο της πυκνότητας καταστάσεων στο επίπεδο Fermi επί την δυναμική ενέργεια που προκύπτει από την ανισότα των σπιν είναι μεγαλύτερο του 1, το σύστημα είναι πιο σταθερό σε μία μαγνητική κατάσταση. Πράγματι, συνυπολογίζοντας την πόλωση των σπιν (spin-polarized calculations) η δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ γερμανίου εμφανίζει μια πεπερασμένη μαγνητική ροπή 0.28 mB (Bohr magneton) ανά μοναδιαία κυψελίδα. Αντίθετα, η μαγνητική ροπή της αντίστοιχης μεμβράνης πυριτίου είναι μικρή, περίπου 0.05 mB ανά μοναδιαία κυψελίδα.

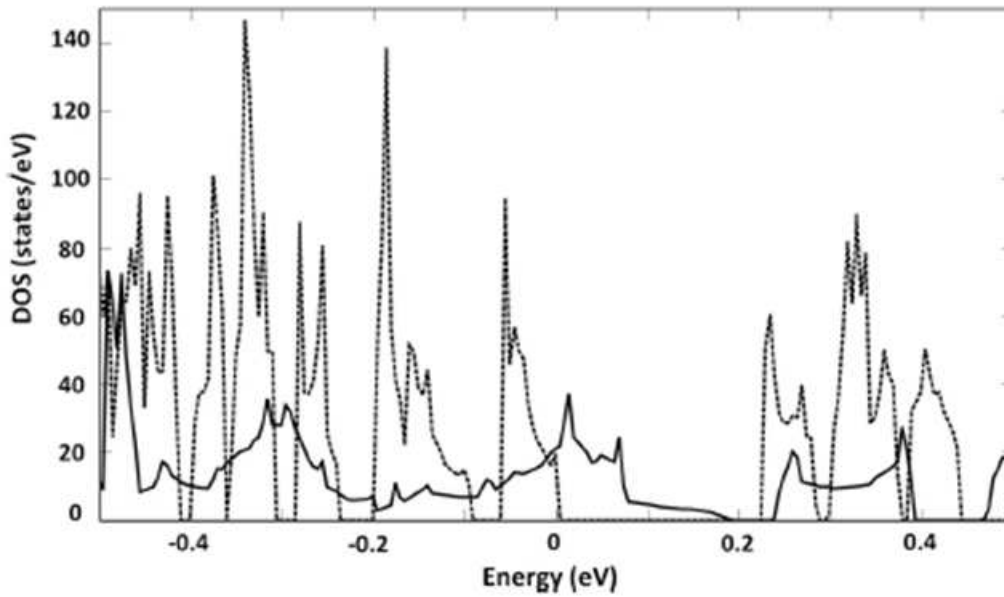


Σχήμα 3.11: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) γερμανίου στην διδιάστατη γεωμετρία $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Το επίπεδο Fermi έχει μετατοπιστεί στην ενέργεια 0 eV. (a) Συνολικό DOS και (b) προβολές DOS σε συγκεκριμένα άτομα. Οι συμπαγείς γραμμές, οι διακεκομμένες ευθείες και οι διακεκομμένες τελείες στην εικόνα (b) εμφανίζουν τις συνεισφορές στο DOS από τα άτομα τύπου I, II και III αντίστοιχα. Οι τύποι των ατόμων ορίζονται στο Σχήμα 3.7.

Το Σχήμα 3.11(b) απεικονίζει τις προβολές της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων σε συγκεκριμένα άτομα της θεμελιώδους κυψελίδας. Παρόμοια με την δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ πυριτίου, τα άτομα τύπου I έχουν την υψηλότερη συνεισφορά στο συνολικό DOS, ενώ τα άτομα τύπου II έχουν την μικρότερη. Στο Σχήμα 3.10(b) εμφανίζεται το διάγραμμα ηλεκτρονικών ζωνών για το γερμάνιο $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Όπως και στο πυρίτιο, τα αποτελέσματα δείχνουν έναν μεταλλικό χαρακτήρα χωρίς ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στην ζώνη σθένους και την ζώνη αγωγιμότητας. Εμφανίζεται μια ηλεκτρονική ζώνη η οποία διαπερνά το επίπεδο Fermi κατά μήκος της γραμμής υψηλής συμμετρίας Γ -K και άλλη μία η οποία είναι παράλληλη με το επίπεδο Fermi και δημιουργεί την αντίστοιχη κορυφή του διαγράμματος DOS.

Κατά αντιστοιχία με το Si, μελετήθηκαν οι συχνότητες των ταλαντώσεων για τις πιο σταθερές δομές γερμανίου ως ένας επιπλέον έλεγχος για την σταθερότητά τους. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλες οι συχνότητες είναι πραγματικές και μικρότερες από εκείνες που βρέθηκαν στο πυρίτιο. Για την δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ge η πιο “μαλακή” ταλάντωση έχει συχνότητα 11 cm^{-1} , με τα άτομα τύπου I να ταλαντώνονται κάθετα στο επίπεδο και δύο διαδοχικά τέτοια άτομα να κινούνται σε αντίθετες

κατευθύνσεις μεταξύ τους.



Σχήμα 3.12: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων γερμανίου στις διδιάστατες γεωμετρίες 5×5 (συνεχόμενη γραμμή) και 7×7 (διακεκομμένη γραμμή). Το επίπεδο Fermi έχει μετατοπιστεί στην ενέργεια 0 eV.

Το Σχήμα 3.12 απεικονίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για τις δομές διδιάστατου γερμανίου 5×5 και 7×7 . Η δομή 5×5 είναι μεταλλική ενώ η δομή 7×7 εμφανίζει ένα μικρό ενεργειακό χάσμα 0.23 eV. Δεδομένου ότι οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi στην δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ κυριαρχούνται από τα άτομα τύπου I, είναι λογικό πως οι διαφορές στις θέσεις αυτών των ατόμων στην περίπτωση των δομών 5×5 και 7×7 μπορούν να οδηγήσουν στα ποικίλα χαρακτηριστικά των διαγραμμάτων DOS του Σχήματος 3.12.

3.5 Συμπεράσματα

Η “χημεία” πίσω από τον σχηματισμό των διατάξεων $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 5×5 και 7×7 είναι σχετικά απλή αλλά ταυτόχρονα επαρκής για να υποδείξει πως οι δομές αυτές αποτελούν ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ελεύθερων διδιάστατων μεμβρανών πυριτίου και γερμανίου, παρόλο που δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα δημιουργίας πιο περίπλοκων διατάξεων. Στην πράξη όμως, είναι πιθανό οι μονοατομικές μεμβράνες Si και Ge να σχηματίζονται μόνο ως μετασταθείς διατάξεις πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα, ή εν γένει μέσω του κατάλληλου χειρισμού άλλων εξωτερικών παραμέτρων. Είναι αναμενόμενο πως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός υποστρώματος και των υπερκείμενων μεμβρανών Si, Ge μπορεί να επηρεάσουν την σχετική σταθερότητα των διαφορετικών γεωμετριών. Ειδικότερα, οι διαφορές ανάμεσα στις πλεγματικές σταθερές της εκάστοτε δομής με

το αντίστοιχο υπόστρωμα (incommensurability) ή ο σχηματισμός δεσμών μεταξύ τους, μπορεί να καταστήσουν το σιλισένιο ή το γερμανένιο πιο σταθερά από την ελεύθερη δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ η οποία έχει την χαμηλότερη ενέργεια. Από την άλλη, όταν μεμβράνες Si και Ge αναπτύσσονται σε λιγότερο δραστικά υποστρώματα, όπως σε γραφένιο ή AlN [93, 108], η πιθανότητα σχηματισμού των διδιάστατων δομών $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ή 7×7 αυξάνεται.

Κεφάλαιο 4

Σιλισένιο σε Μεταλλικά Υποστρώματα

Το 2012 δημοσιεύονται από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες τα πρώτα αδιάσειστα πειραματικά δεδομένα για την ανάπτυξη μιας ενιαίας επίστρωσης πυριτίου πάνω σε υποστρώματα Ag(111) [44, 109–112]. Ωστόσο ανάλογα με τις ακριβείς παραμέτρους των πειραμάτων, όπως τη θερμοκρασία του υποστρώματος και τον ρυθμό εναπόθεσης του πυριτίου, αναφέρονται υπερδομές με διαφορετικές γεωμετρίες. Το γεγονός αυτό προκάλεσε ένα βαθμό σύγχυσης στην ερευνητική κοινότητα για το ποια δομή ήταν εν τέλει πιο κοντά στο θεωρητικό σιλισένιο και τις ιδιότητές του. Ένα επίσης δύσκολο αλλά σημαντικό ερώτημα για αυτές τις μεμβράνες είναι ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του πυριτίου και του αργύρου, καθώς και η ύπαρξη [44, 113–116] ή μη [117–121] των κώνων Dirac στα άκρα της πρώτης ζώνης Brillouin. Ορισμένες πειραματικές μετρήσεις angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) στις επιστρώσεις σιλισενίου εμφάνιζαν πράγματι γραμμικές ενεργειακές ζώνες κοντά στο επίπεδο Fermi, οι οποίες δεν εμφανίζονταν σε αντίστοιχα πειράματα στις καθαρές επιφάνειες αργύρου [44]. Ένα μέρος της ερευνητικής κοινότητας [44, 114, 117, 121, 122] θεώρησε πως πήγαζαν από την επίστρωση σιλισενίου και το γεγονός πως το ελεύθερο σιλισένιο προβλέπεται να έχει τον κώνο Dirac, ενώ άλλες ερευνητικές ομάδες [119, 123–126] θεωρούσαν πως επρόκειτο για τις ζώνες sp του υποστρώματος Ag. Πλέον θεωρείται πως αυτές οι γραμμικές ζώνες προέρχονται από τον υβριδισμό μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του υποστρώματος και του σιλισενίου και πως οι κώνοι Dirac “καταστρέφονται” από την αλλαγή της συμμετρίας που εμφανίζουν οι υπερδομές σε σχέση με το ελεύθερο σιλισένιο [119, 123, 124]. Αυτό το “άνοιγμα” ενός ενεργειακού χάσματος στο σημείο K αναδείχθηκε και για διδιάστατο πυρίτιο ανεπτυγμένο πάνω σε μια επιφάνεια $ZrBr_2$ από τους Fleurence et al. [127], επιβεβαιώνοντας πως η αλλαγή στο προφίλ λυγισμού της επίστρωσης

επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της μεμβράνης.

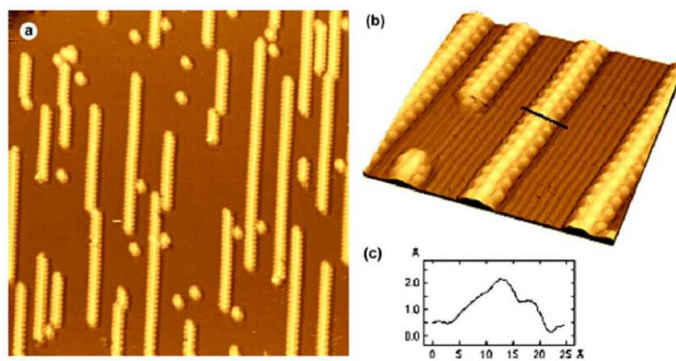
Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ελέγχθηκε μέσω υπολογισμών από πρώτες αρχές, η σταθερότητα και τα χαρακτηριστικά του σιλισενίου όταν αναπτύσσεται πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα [128, 129]. Μελετήθηκαν οι δομές που έχουν βρεθεί πειραματικά, σε μια προσπάθεια να αναδυθούν οι μηχανισμοί πίσω από την πολυμορφία που εμφανίζουν οι επιστρώσεις του διδιάστατου πυριτίου. Οι υπερκυψελίδες των προσομοιώσεων αποτελούνται από ένα μεταλλικό υπόστρωμα στη μορφή μιας πλάκας με τέσσερα ατομικά επίπεδα ατόμων Ag. Τα άτομα του χαμηλότερου επιπέδου της μεταλλικής πλάκας δεν αφέθηκαν ελεύθερα σε κινήσεις κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων, ενώ όλα τα υπόλοιπα άτομα εξισορροπήθηκαν έτσι ώστε η ολική ενέργεια του συστήματος να συγκλίνει εντός 10^{-4} eV. Περαιτέρω έλεγχοι έδειξαν επαρκή σύγκλιση των ενεργειακών διαφορών σε σχέση με την ενέργεια κατωφλίου, το μέγεθος του πλέγματος των σημείων k στον αντίστροφο χώρο και των υπόλοιπων παραμέτρων των θεωρητικών υπολογισμών.

4.1 Πρώτες πειραματικές ενδείξεις

Από πειραματική σκοπιά, μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νανοδομών είναι η εναπόθεση ατόμων σε μεταλλικές ή ημιαγώγιμες επιφάνειες μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως CVD (chemical vapor deposition) ή επιταξία από την αέριο φάση και ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των τεχνικών εναπόθεσης σε κενό (ultrahigh vacuum deposition - UHV). Είναι μια μέθοδος που αποτρέπει τον σχηματισμό τριδιάστατων κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, κάτι που αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα για το σιλισένιο καθώς το πυρίτιο είναι πιο σταθερό στην τριδιάστατη δομή διαμαντιού από ότι στην δομή σιλισενίου.

Πριν ακόμη επιβεβαιωθεί πειραματικά η κατασκευή του διδιάστατου πυριτίου το 2012, μέσω αυτής της μεθόδου είχαν ήδη παρατηρηθεί νανοδομές Si πάνω σε επιφάνειες Ag(001) [130] και Ag(110) [131–134]. Αυτές οι δομές αρχικά θεωρήθηκε πως είναι νανοκαλώδια πυριτίου που αναπτύσσονταν σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις των υποστρωμάτων όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1 από το άρθρο των Léandri et al. [130]. Παράλληλα έγιναν κάποιες πρώτες θεωρητικές μελέτες του μηχανισμού που οδηγεί στην δημιουργία αυτών των νανοκαλωδίων [135] όπου μέσω θεωρίας DFT ερευνήθηκε η προσρόφηση ατόμων Si σε μεταλλικές επιφάνειες και προτάθηκαν οι πιο πιθανές ατομικές διατάξεις.

Ωστόσο σε μετέπειτα μελέτες της ίδιας πειραματικής ομάδας πάνω σε επιφάνειες Ag(110) αποδείχθηκε πως δεν σχηματίζονταν νανοκαλώδια αλλά διδιάστατες νανοκορδέλλες πυριτίου οι οποίες αναπτύσσονταν μέσω επιταξίας πάνω στην επιφάνεια αργύρου [43, 136]. Ανέδειξαν μέσω θεωρίας DFT πως η ατομική διάταξη αυτών των νανοκορδέλλων έμοιαζε πολύ με την δομή του σιλισε-



Σχήμα 4.1: Εικόνες STM μιας επίστρωσης Si πάνω σε ένα υπόστρωμα Ag(110) σε θερμοκρασία δωματίου. (a) $42 \times 42 \text{ nm}^2$ συνολική άποψη της επιφάνειας, (b) $12.1 \times 12.1 \text{ nm}^2$ μεγέθυνση που αποκαλύπτει σειρές από άτομα κατά μήκος της κατεύθυνσης $[\bar{1}10]$, (c) το υψομετρικό προφίλ κατά μήκος της μαύρης γραμμής της εικόνας b. Αρχικά οι δομές αυτές θεωρήθηκε πως είναι νανοκαλώδια και νανοσωματίδια πυριτίου ενώ στην πραγματικότητα επρόκειτο για νανοκορδέλλες σιλισενίου, όπως θα αποδεικνυόταν από το 2009 και μετά. [130]

νίου [137]. Αντίστοιχα για τις νανοδομές στην επιφάνεια Ag(001) προτάθηκε ένα νέο θεωρητικό μοντέλο [138], το οποίο επίσης ανέδειξε την πιθανότητα δημιουργίας μιας επίστρωσης σιλισενίου αντί του σχηματισμού νανοκαλωδίων όπως είχε προταθεί αρχικά. Αυτές οι πειραματικές μελέτες συνεχίστηκαν με έμφαση πλέον στις νανοκορδέλλες [113, 122, 139] καθώς από την θεωρία [36–39, 91, 137, 138] είχε εδραιωθεί η σταθερότητα του μονοατομικού πλέγματος κηρήθρας Si μολονότι δεν προβλεπόταν πως είναι πλήρως επίπεδο.

Πέρα από τις νανοκορδέλλες, η πρώτη αναφορά για την κατασκευή μιας ολοκληρωμένης μονοατομικής μεμβράνης σιλισενίου έγινε το 2010 [140]. Η συγκεκριμένη μελέτη βασίστηκε σε εικόνες STM από πειράματα επιταξίας ατόμων Si πάνω σε μια επιφάνεια Ag(111) και δημοσίευσε αποτελέσματα για την σύνθεση μιας δομής πυριτίου με υψηλή συμμετρία, όπου τα άτομα ήταν διατεταγμένα σε ένα πλέγμα κηρήθρας σε μια σχεδόν επίπεδη διάταξη. Μάλιστα η επίστρωση εμφανιζόταν ως μια μεγάλη επιφάνεια χωρίς πλεγματικές ατέλειες ικανή να καλύψει ακόμη και πτυχώσεις ή ατέλειες του υποστρώματος. Η ανάλυση για το μήκος δεσμού $Si - Si$ έδειχνε μια απόσταση περίπου 1.8-1.9 Å ανάμεσα στα γειτονικά άτομα, μια τιμή αρκετά μικρότερη της τιμής για το πυριτικό διαμάντι (2.35 Å) αλλά και από τις θεωρητικές προβλέψεις για το σιλισένιο (2.28 Å). Μάλιστα στο ίδιο άρθρο το θεωρητικό μοντέλο DFT που παρουσιάστηκε ως η πιθανή δομή του σιλισενίου έπεφτε σε αντιφάσεις σε σχέση με τις εικόνες STM. Η τιμή για την πλεγματική παράμετρο θεωρήθηκε αρκετά ύποπτη [109, 114, 141, 142] και ακολούθησε μια περίοδος όπου καμία άλλη πειραματική ομάδα δεν κατάφερε να αναπαράγει τα ίδια αποτελέσματα.

Αποδείχθηκε αργότερα [143] πως αυτό που εμφανιζόταν στην μελέτη του 2010 [140] ως σιλισένιο ήταν ουσιαστικά μια καθαρή επιφάνεια αργύρου χωρίς άτομα πυριτίου επάνω. Η εξήγηση που

δόθηκε ήταν πως η καθαρή επιφάνεια Ag(111) μπορεί να “μιμηθεί” μια πλεγματική δομή κηρήθρας σε εικόνες STM, με αποτέλεσμα να παρερμηνευθεί ως μια πολύ συμπιεσμένη επίστρωση σιλισενίου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως contrast inversion στην βιβλιογραφία και οφείλεται σε κάποια ξαφνική αλλαγή στις ιδιότητες της ακίδας του μικροσκοπίου (π.χ. προσρόφηση κάποιου “ξένου” ατόμου ή μορίου στην άκρη της ακίδας) [143, 144]

Όλη αυτή η προηγούμενη δουλειά παρέμεινε σχετικά αφανής μέχρι το 2012 όταν κατασκευάστηκε για πρώτη φορά μια πλήρης μονοατομική επίστρωση σιλισενίου πάνω σε μια επιφάνεια Ag(111) [44]. Η απονομή του βραβείου Νόμπελ το 2010 στους Geim και Novoselov για την δουλειά τους πάνω στο γραφένιο, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι και το σιλισένιο εμφάνιζε κώνους Dirac στις θεωρητικές μελέτες, έδωσε μια ακόμη μεγαλύτερη ώθηση στην έρευνα για τα 2D υλικά πέραν του γραφενίου και ξεκίνησε ένας “αγώνας δρόμου” για την κατασκευή τους.

4.2 Πυρίτιο σε επιφάνειες Ag(111)

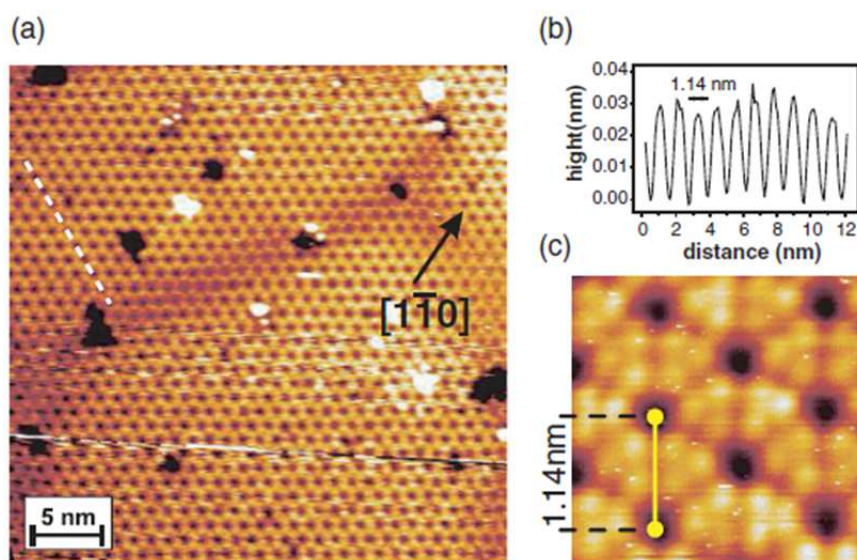
Ο άργυρος είναι ένα σχετικά αδρανές μέταλλο και για αυτό το λόγο αποτελεί ένα από τα πιο κατάλληλα υποστρώματα για πειράματα επιταξίας. Κρυσταλλώνεται σε ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (FCC) με πλεγματική σταθερά 4.079 Å. Η επιλογή της επιφάνειας Ag(111) που έγινε στη μελέτη του 2010 [140] αποδείχθηκε πως ήταν ιδανική καθώς η συγκεκριμένη επιφάνεια εμφανίζει πράγματι την κατάλληλη συμμετρία και την κατάλληλη πλεγματική σταθερά για την κατασκευή σιλισενίου. Μια χρήσιμη έννοια για τις ενότητες που ακολουθούν αποτελεί ο παράγοντας επικάλυψης λ , ο οποίος ορίζεται ως ο αριθμός ατόμων Si/Å².

Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί DFT βασίστηκαν στην προσέγγιση GGA (PW91 [86]) με χρήση του λογισμικού πακέτου VASP [87]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των ιοντικών πυρήνων έγινε μέσω της προσέγγισης ΠΑΩ [88] και η ενέργεια κατώφλιου για την βάση επιπέδων κυμάτων ορίστηκε στα 250 eV. Περαιτέρω έλεγχοι με υψηλότερο κατώφλι στα 300 eV έδειξαν ότι επιτεύχθηκε επαρκής σύγκλιση της ολικής ενέργειας με αλλαγές μικρότερες από 4 meV ανά κυψελίδα. Η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [145] και ένα πλέγμα $4 \times 4 \times 1$ σημείων k. Οι επιφάνειες αργύρου προσομοιώθηκαν ως μεταλλικές πλάκες αποτελούμενες από 4 ατομικά επίπεδα με τις θέσεις των ατόμων του κατώτατου στρώματος να διατηρούνται σταθερές στις κρυσταλλικές τους θέσεις κατά την διάρκεια των υπολογισμών.

Σιλισένιο 4×4

Το Σχήμα 4.2 παρουσιάζει εικόνες STM της πρώτης δομής σιλισενίου που ανακαλύφθηκε το 2012 σε πειράματα εναπόθεσης πυριτίου πάνω σε ένα υπόστρωμα Ag(111) [44]. Εμφανίζεται μια μονοατομική επίστρωση πυριτίου (Σχήμα 4.2 (a)) της οποίας η θεμελιώδης κυψελίδα αντιστοιχεί σε μια υπερκυψελίδα 4×4 σε σχέση με την θεμελιώδη κυψελίδα της επιφάνειας Ag(111), ή σε μια υπερκυψελίδα 3×3 σε σχέση με το ελεύθερο σιλισένιο. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [109, 112]. Όπως θα γίνει εμφανές στις επόμενες ενότητες, οι περισσότερες επιστρώσεις που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα αποτελούν διαταραγμένες υπερδομές της θεμελιώδους κυψελίδας 1×1 του ελεύθερου σιλισενίου, με διαφορετική μορφολογία και λυγισμό. Αξίζει να σημειωθεί πως στην βιβλιογραφία οι μεμβράνες παίρνουν το όνομά τους σύμφωνα με την υπερκυψελίδα του υποστρώματος στην οποία αντιστοιχούν, χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό του Wood (π.χ. η δομή του Σχήματος 4.2 είναι γνωστή ως σιλισένιο 4×4).

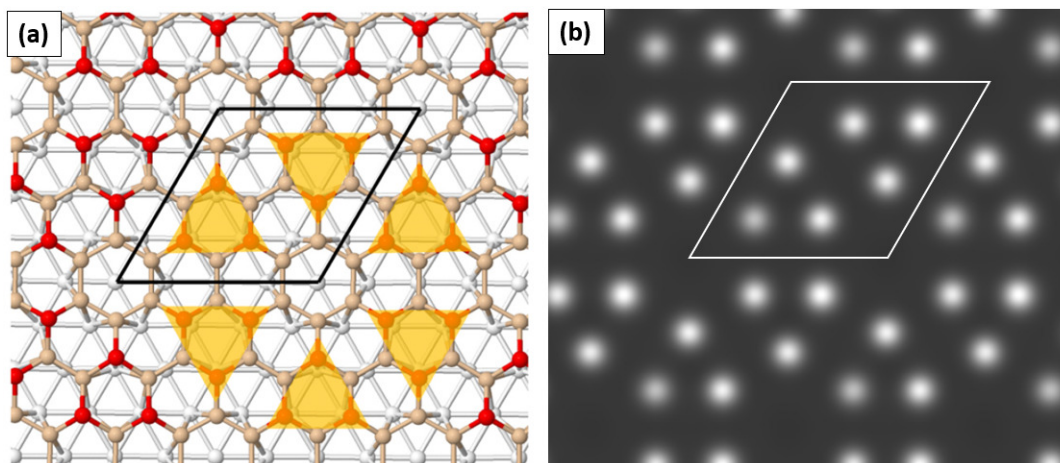


Σχήμα 4.2: (a) Εικόνα STM μιας μονοατομικής επίστρωσης Si πάνω σε ένα υπόστρωμα Ag(111) όπου είναι εμφανής η δομή κρηθήρας (b) Υψομετρικό προφίλ κατά μήκος της λευκής διακεκομμένης γραμμής της εικόνας a. Τα μαύρα κέντρα στην μικρογραφία STM έχουν απόσταση 1.14 nm μεταξύ τους, το οποίο αντιστοιχεί σε 4 φορές την πλεγματική σταθερά του Ag(111) υποδεικνύοντας μια συμμετρία 4×4 . (c) Τοπογραφία STM υψηλής ανάλυσης της επίστρωσης Si.[44]

Στην μεγεθυμένη εικόνα του Σχήματος 4.2(c) εμφανίζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τα φωτεινά σημεία που σχηματίζουν το εξαγωνικό πλέγμα, όπου γίνεται ξεκάθαρο πως κάθε φωτεινό σημείο αποτελείται από 3 προεξέχοντα άτομα Si τα οποία σχηματίζουν μια διάταξη γνωστή ως “δομή λουλουδιού”. Αυτό συμβαίνει διότι τα άτομα Si της επίστρωσης καταλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις μεταξύ τους σε σχέση με τα άτομα του υποστρώματος. Έτσι ορισμένα άτομα Si εναποτίθενται ακριβώς πάνω από άτομα Ag της επιφάνειας με αποτέλεσμα να βρίσκονται σε με-

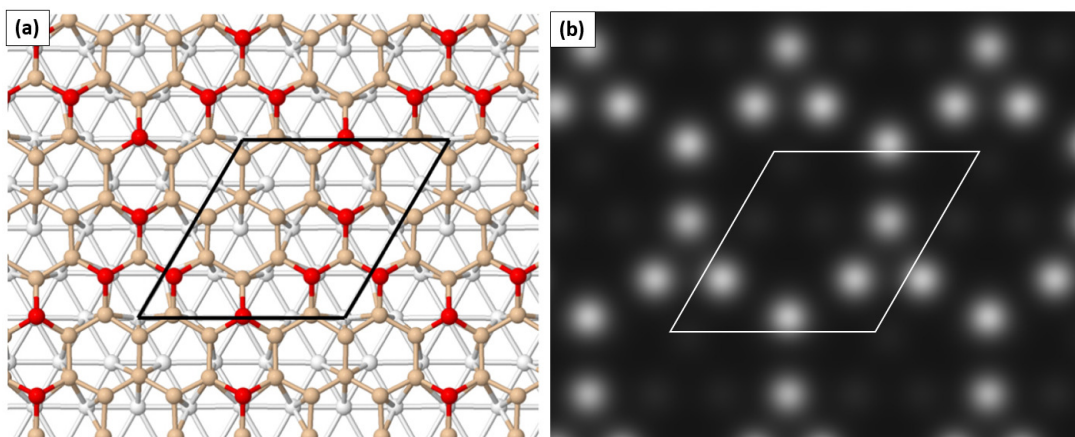
γαλύτερο ύψος. Τα υπόλοιπα άτομα Si καταλαμβάνουν τις λεγόμενες κοίλες (hollow) θέσεις που βρίσκονται ανάμεσα σε άτομα Ag του υποστρώματος με αποτέλεσμα να έχουν χαμηλότερες θέσεις υψομετρικά.

Στο Σχήμα 4.3 φαίνεται μια λεπτομερής σχηματική αναπαράσταση της ολοκληρωμένης μονοατομικής επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια Ag(111) και η αντίστοιχη προσομοίωση της εικόνας STM όπως προβλέπεται από τους δικούς μας υπολογισμούς [128]. Εφεξής η δομή αυτή αναφέρεται ως $4 \times 4 - I$. Η βασική κυψελίδα έχει 18 άτομα Si πάνω σε μια επιφάνεια 4×4 (16 άτομα Ag) με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.155$ άτομα Si/ \AA^2 και βρίσκουμε ότι η γεωμετρία είναι σταθερή, δηλαδή αποτελεί τοπικό ελάχιστο της ολικής ενέργειας. Έχει περιοδικότητα περίπου 11.57 \AA και εμφανίζει έναν σημαντικό λυγισμό περίπου 0.97 \AA ανάμεσα στο πιο χαμηλό και στο πιο υψηλό άτομο Si. Τα τρία υψηλότερα άτομα Si [σημειωμένα με κόκκινο χρώμα στο Σχήμα 4.3(a)] σχηματίζουν τις τριγωνικές προεξοχές της δομής “λουλουδιού”, αντιστοιχούν στα φωτεινά σημεία της προσομοίωσης STM στο Σχήμα 4.3(b) και απέχουν 3.84 \AA μεταξύ τους ενώ η απόσταση γειτονικών ατόμων πυριτίου είναι 2.33 \AA . Το πρώτο επίπεδο Ag κάτω από την επίστρωση εμφανίζει επίσης έναν λυγισμό με πλάτος περίπου 0.45 \AA . Τα αποτελέσματα είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τις προηγούμενες μελέτες [44, 109, 112] και η γεωμετρία της επίστρωσης Si μαζί με την προσομοίωση STM βρίσκονται ταυτίζονται με τις σκοτεινές και φωτεινές κηλίδες που εμφανίζονται στην πειραματική εικόνα STM του Σχήματος 4.2.



Σχήμα 4.3: (a) Σχηματική αναπαράσταση και (b) προσομοίωση της εικόνας STM μίας 4×4 μονοατομικής επίστρωσης Si με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.155$ άτομα Si/ \AA^2 σε μια επιφάνεια Ag(111) [44, 128] (εφεξής $4 \times 4 - I$). Η χαρακτηριστική δομή “λουλουδιού” του Σχήματος 4.2 χρωματίζεται με κίτρινο. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινες σφαίρες. Οι κόκκινες σφαίρες βρίσκονται πιο ψηλά σε σχέση με το υπόστρωμα, σε θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Ag της επιφάνειας και αντιστοιχούν στα φωτεινά σημεία της εικόνας STM. Η μοναδιαία κυψελίδα σημειώνεται με (a) μαύρες και (b) άσπρες γραμμές. Τα άτομα Ag απεικονίζονται ως λευκές σφαίρες.

Πέραν αυτής της δομής η οποία έχει κατασκευαστεί πειραματικά, υπάρχει ακόμη μια μονοατομική μεμβράνη Si που μπορεί να δημιουργηθεί σε μια επιφάνεια Ag(111) με τον ίδιο βαθμό επικάλυψης $\lambda = 0.155$ άτομα Si/Å². Αυτή η διάταξη [Σχήμα 4.4(a)] προτάθηκε από τους Kara et al. [146] μέσω υπολογισμών DFT και εφεξής θα αναφέρεται ως $4 \times 4 - \text{II}$. Το μέγεθος της θεμελιώδους κυψελίδας και ο αριθμός των ατόμων Ag και Si είναι ίδιος στις δομές $4 \times 4 - \text{I}$ και $4 \times 4 - \text{II}$, όμως οι δύο διατάξεις διαφέρουν στην σχετική μετατόπιση του φύλλου Si σε σχέση με τα επιφανειακά άτομα Ag του υποστρώματος. Λόγω αυτής της μικρής σχετικής μετατόπισης παρατηρείται ένα ελαφρώς διαφορετικό προφίλ λυγισμού στις δύο δομές.



Σχήμα 4.4: (a) Σχηματική αναπαράσταση και (b) προσομοίωση της εικόνας STM μίας 4×4 μονοστρωματικής δομής Si με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.155$ άτομα Si/Å² σε μια επιφάνεια Ag(111) [128, 146] (εφεξής $4 \times 4 - \text{II}$). Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινες σφαίρες. Οι κόκκινες σφαίρες βρίσκονται πιο ψηλά σε σχέση με το υπόστρωμα, σε θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Ag της επιφάνειας και αντιστοιχούν στα φωτεινά σημεία της εικόνας STM. Η μοναδιαία κυψελίδα σημειώνεται με (a) μαύρες και (b) άσπρες γραμμές. Τα άτομα Ag απεικονίζονται ως λευκές σφαίρες.

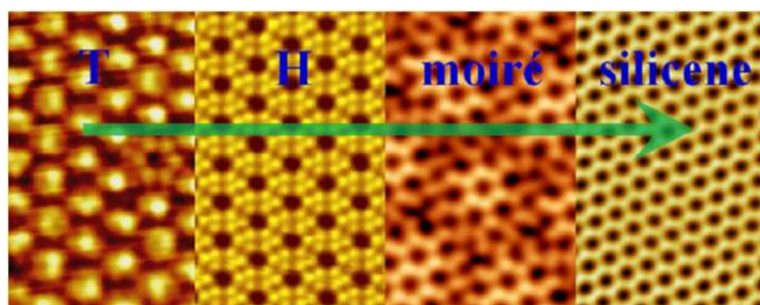
Τα άτομα Si στην δομή $4 \times 4 - \text{II}$ ανήκουν σε τρεις κατηγορίες με διαφορετικά ύψη. Μέσα σε μια θεμελιώδη κυψελίδα, τα τέσσερα κόκκινα άτομα Si του Σχήματος 4.4 έχουν ύψος περίπου 3.0 Å σε σχέση με τη μέση θέση της επιφάνειας Ag κατά τον άξονα z . Τρία άτομα Si βρίσκονται σε ύψος περίπου 2.6 Å, ενώ οι θέσεις των υπόλοιπων 11 ατόμων Si βρίσκονται στο χαμηλότερο ύψος των 2.0 Å. Το πρώτο επίπεδο Ag του υποστρώματος επίσης εμφανίζει μικρό λυγισμό με πλάτος περίπου 0.35 Å. Τα κόκκινα άτομα της δομής $4 \times 4 - \text{II}$ είναι αυτά που εμφανίζονται ως φωτεινές κηλίδες στην προσομοίωση της εικόνας STM εάν αυτή η δομή παρατηρηθεί πειραματικά, κατά αντιστοιχία με την δομή “λουλουδιού” που παρατηρείται στην διάταξη $4 \times 4 - \text{I}$.

Παρά τις σημαντικές δομικές διαφορές ανάμεσα τους, οι ενέργειες των δύο γεωμετριών είναι πολύ κοντά. Συγκεκριμένα η δομή $4 \times 4 - \text{II}$ είναι οριακά λιγότερο σταθερή από την $4 \times 4 - \text{I}$ κατά περίπου 0.02 eV ανά θεμελιώδη κυψελίδα. Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με ένα βασικό χαρακτηριστικό της διαβροχής (wetting) πυριτίου πάνω στον άργυρο. Από την μία πλευρά οι

δεσμοί $Si - Ag$ είναι αρκετά ισχυροί ώστε να διευκολύνουν την διαβροχή των ατόμων Si σε επίπεδες δομές αντί της συσσώρευσης σε τριδιάστατους κρυστάλλους. Από την άλλη πλευρά οι δεσμοί $Si - Ag$ είναι σχετικά “μαλακοί” και επιτρέπουν την εμφάνιση διαφορετικών μονοατομικών δομών που έχουν παρόμοια τοπολογία δεσμών αλλά διαφέρουν σε σχέση με τον βαθμό και το προφίλ του λυγισμού.

Ημιτελείς δομές 4×4

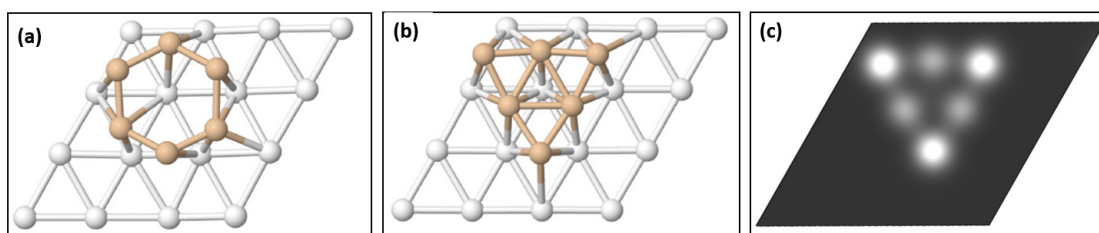
Την ίδια χρονιά με τα πρώτα πειράματα των Vogt et al. εμφανίζονται στην βιβλιογραφία αναφορές για επιστρώσεις σιλισενίου με διαφορετικές υπερδομές σε σχέση με το υπόστρωμα. Οι Feng et al. [110] παρατήρησαν την σύνθεση διαφορετικών μονοατομικών επιπέδων Si, η δομή των οποίων επηρεάζεται από την θερμοκρασία του υποστρώματος και τον βαθμό επικάλυψης. Στο Σχήμα 4.5 εμφανίζονται οι δομές που παρατηρήθηκαν μέσω μικροσκοπίας STM καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων Si της επίστρωσης [110]. Σε χαμηλή επικάλυψη παρατηρούνται δύο διαφορετικές υπερδομές (H και T) των οποίων οι θεμελιώδεις κυψελίδες αντιστοιχούν σε υπερκυψελίδες 4×4 του υποστρώματος Ag(111), όπως και στα πειράματα των Vogt et al. [44] όμως αποτελούν ημιτελείς επιστρώσεις σιλισενίου (incomplete silicene).



Σχήμα 4.5: Εικόνες STM διαφορετικών υπερδομών που σχηματίζονται μέσω επιταξίας ατόμων Si σε επιφάνειες Ag(111). Το πράσινο βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση αυξανόμενου βαθμού επικάλυψης, δηλαδή αυξανόμενο αριθμό ατόμων Si στην επιφάνεια. [110]

Στην περίπτωση της δομής T σχηματίζονται εξαγωνικοί δακτύλιοι από άτομα Si οι οποίοι είναι πλήρως απομονωμένοι μεταξύ τους και βρίσκονται στα άκρα μιας κυψελίδας 4×4 σε σχέση με το υπόστρωμα. Σε λίγο υψηλότερη επικάλυψη η θεώρηση των ερευνητών είναι πως σχηματίζεται μια νέα δομή (H) που αποτελείται από περισσότερα άτομα Si τα οποία διατάσσονται σε εξαγωνικούς δακτυλίους με μεγαλύτερη πυκνότητα. Αυτοί οι δακτύλιοι δεν είναι απομονωμένοι αλλά σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ τους, αφήνοντας ωστόσο κάποια κενά σημεία στο κέντρο της κυψελίδας. Η δομή H εμφανίζει πολλές ομοιότητες με την δομή $4 \times 4 - I$ των Vogt et al. [44] όμως κατά τους Feng et al. [110] τα σκοτεινά σημεία στην εικόνα STM (Σχήμα 4.5) είναι κενά, δηλαδή δεν έχουν άτομα πυριτίου αφήνοντας την επίστρωση σιλισενίου ημιτελή.

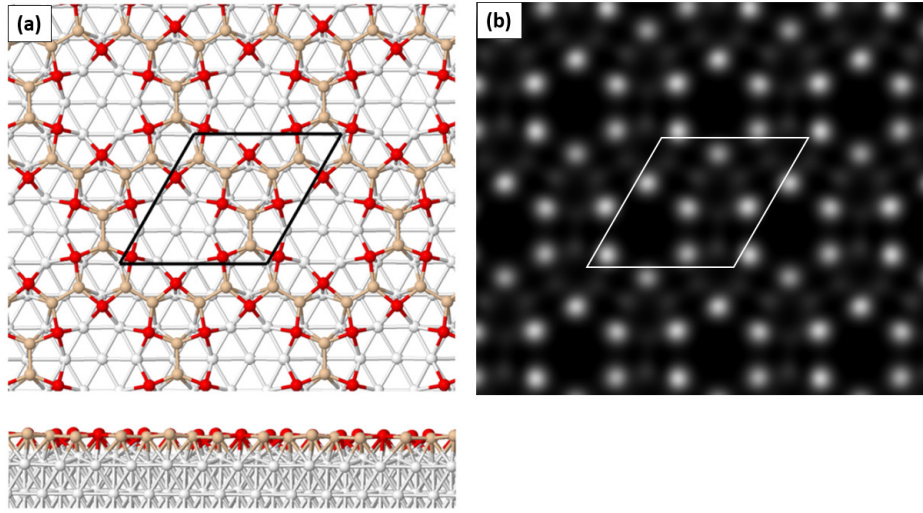
Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής [128] προσομοιώθηκαν οι δομές T και H των Feng et al. [110] μέσω υπολογισμών DFT. Η δομή T αποτελείται από μεμονωμένους δακτυλίους Si που σχηματίζουν μια οργανωμένη διάταξη όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6(a). Η θεμελιώδης κυψελίδα της δομής περιλαμβάνει έξι άτομα Si πάνω σε μια επιφάνεια 4×4 Ag, έτσι στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.052$ άτομα $\text{Si}/\text{\AA}^2$. Ελέγχθηκε η σταθερότητα αυτής της δομής και βρέθηκε πως, χωρίς αδρανοποίηση των ατόμων Si με υδρογόνο, οι δακτύλιοι μετατίθενται αυθόρμητα στην λιγότερο συμμετρική γεωμετρία του Σχήματος 4.6(b) δημιουργώντας ένα συσσωμάτωμα. Ονομάζουμε αυτήν την γεωμετρία $4 \times 4 - \text{III}$ και όπως θα εξηγηθεί παρακάτω, η δομή αυτή είναι ασταθής σε σχέση με την συγχώνευση των δακτυλίων σε πυκνότερες διατάξεις.



Σχήμα 4.6: (a) Η προτεινόμενη [110, 128] θεμελιώδης κυψελίδα της δομής χαμηλής επικάλυψης Si πάνω σε μια επιφάνεια Ag(111) και (b) η ίδια δομή μετά από χαλάρωση (spontaneous relaxation) των ατόμων, εφεξής $4 \times 4 - \text{III}$. (c) Προσομοίωση της εικόνας STM για την δομή της εικόνας b. Ο παράγοντας επικάλυψης είναι $\lambda = 0.052$ άτομα $\text{Si}/\text{\AA}^2$ (Άτομα Si: πορτοκαλί σφαίρες, Άτομα Ag: λευκές σφαίρες).

Η αμέσως επόμενη μονοατομική δομή Si (σύμφωνα με τον βαθμό επικάλυψης) που προτάθηκε από τους Feng et al. [110] είναι η διάταξη H. Στο Σχήμα 4.7 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση αυτής της γεωμετρίας όπως προβλέπεται από τους υπολογισμούς στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (δομή $4 \times 4 - \text{IV}$) και η προσομοίωση της εικόνας STM. Η θεμελιώδης κυψελίδα περιλαμβάνει 12 άτομα Si σε μια επιφάνεια 4×4 Ag και ο παράγοντας επικάλυψης είναι $\lambda = 0.104$ άτομα $\text{Si}/\text{\AA}^2$. Αυτή η δομή αντιστοιχεί σε ένα τοπικό ελάχιστο της ολικής ενέργειας ακόμη και χωρίς αδρανοποίηση των ατόμων Si. Οι αποστάσεις των ατόμων πυριτίου είναι 2.39\AA για τους δεσμούς μεταξύ των παραμορφωμένων εξαγωνικών δακτυλίων και 2.41\AA για τους δεσμούς Si-Si που γεφυρώνουν γειτονικούς δακτυλίους. Η δομή $4 \times 4 - \text{IV}$ δεν είναι πλήρως επίπεδη και εμφανίζει έναν μικρό λυγισμό 0.26\AA , δηλαδή περίπου το μισό του ελεύθερου σιλισενίου.

Οι δομές $4 \times 4 - \text{III}$ και $4 \times 4 - \text{IV}$ αντιστοιχούν σε διαφορετικούς βαθμούς επικάλυψης πυριτίου πάνω στην επιφάνεια Ag(111). Υπάρχει λοιπόν η πιθανότητα περιοχές χαμηλής επικάλυψης της δομής III να αναδιαταχθούν σε μια εκτεταμένη διδιάστατη επίστρωση της δομής IV αφήνοντας κάποια μέρη του υποστρώματος Ag ως ακάλυπτες επιφάνειες. Εάν ορίσουμε ως E_{III} και E_{IV} τις απόλυτες τιμές των ολικών ενεργειών για τις θεμελιώδεις κυψελίδες των δομών III και IV αντίστοιχα, ενώ ως $E_{\text{Ag}}^{4 \times 4}$ την αντίστοιχη τιμή για την ακάλυπτη 4×4 επιφάνεια Ag(111), τότε η



Σχήμα 4.7: (a) Σχηματική αναπαράσταση και (b) προσομοίωση της εικόνας STM της μονοστρωματικής δομής Si [110, 128] με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.104$ άτομα Si/Å² σε μια επιφάνεια Ag(111), εφεξής 4×4-IV. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινες σφαίρες. Οι κόκκινες σφαίρες βρίσκονται πιο ψηλά σε σχέση με το υπόστρωμα, σε θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Ag της επιφάνειας και αντιστοιχούν στα φωτεινά σημεία της εικόνας STM. Η μοναδιαία κυψελίδα σημειώνεται με (a) μαύρες και (b) άσπρες γραμμές. Τα άτομα Ag απεικονίζονται ως λευκές σφαίρες.

ποσότητα:

$$\Delta E_{\text{III}}^{\text{IV}} = E_{\text{IV}} + E_{\text{Ag}}^{4 \times 4} - 2 \times E_{\text{III}} \quad (4.1)$$

δίνει το ενεργειακό κέρδος μετά από την συγχώνευση της δομής III σε κομμάτια της δομής IV και τμήματα γυμνής επιφάνειας αργύρου. Βρίσκουμε ότι $\Delta E_{\text{III}}^{\text{IV}} = 1.64$ eV, ένα σημαντικό ενεργειακό κέρδος για τον παραπάνω μετασχηματισμό. Με άλλα λόγια, ένα θετικό $\Delta E_{\text{III}}^{\text{IV}}$ στην Εξίσωση 4.1 υποδηλώνει ότι η δομή 4×4-III είναι ασταθής σε σχέση με την δημιουργία της δομής 4×4-IV πάνω σε ένα υπόστρωμα Ag(111). Παρόλο που η δομή 4×4-IV αντιστοιχεί σε ένα τοπικό ελάχιστο της ενέργειας και είναι μάλιστα πιο σταθερή σε σχέση με την δομή 4×4-III, μπορεί να μετασχηματιστεί στην πιο πυκνή γεωμετρία της δομής 4×4-I αν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ώστε η μετακίνηση των ατόμων Si να είναι δυνατή. Εάν ορίσουμε ως E_{I} την απόλυτη ενέργεια της θεμελιώδους κυψελίδας της δομής I, τότε το πρόσημο της ποσότητας:

$$\Delta E_{\text{IV}}^{\text{I}} = 2 \times E_{\text{I}} + E_{\text{Ag}}^{4 \times 4} - 3 \times E_{\text{IV}} \quad (4.2)$$

αποτελεί το κριτήριο του εάν ο μετασχηματισμός από την δομή 4×4-IV στην δομή 4×4-I ευνοείται. Οι πολλαπλασιαστές (2× και 3×) εξασφαλίζουν ότι ο συνολικός αριθμός ατόμων Ag και Si είναι ίδιος για τις δύο διατάξεις των οποίων συγκρίνονται οι ενέργειες. Συγκεκριμένα συγκρίνονται οι ενέργειες της δομής IV από τη μία πλευρά και ενός μείγματος της δομής I και τμημάτων γυμνού υποστρώματος Ag από την άλλη. Βρίσκουμε ότι $\Delta E_{\text{IV}}^{\text{I}} = 5.10$ eV, το οποίο

αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό κέρδος. Το αποτέλεσμα αναδεικνύει την θερμοδυναμική τάση που εμφανίζει το πυρίτιο πάνω στον άργυρο να σχηματίσει την πυκνότερη διάταξη I εάν επαρκούν η θερμοκρασία και ο αριθμός των ατόμων Si.

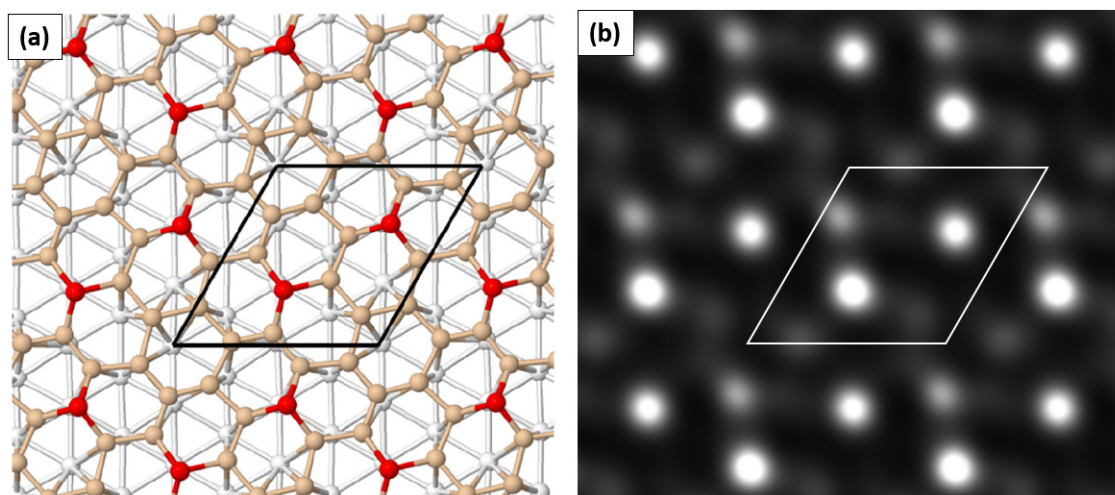
Σιλισένιο $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$

Σε ακόμη μεγαλύτερη επικάλυψη σχηματίζεται μια νέα φάση σιλισενίου η οποία μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να εμφανίσει ένα μοτίβο “Moiré” όπως είναι γνωστό στην βιβλιογραφία. Το μοτίβο “Moiré” είναι ένα φαινόμενο στα μαθηματικά, την φυσική αλλά και τις τέχνες, όπου κατά την υπέρθεση δύο εικόνων ή μοτίβων αναδύεται μια νέα εικόνα λόγω της συμβολής που συμβαίνει σε ορισμένα σημεία του επιπέδου.

Σύμφωνα με τους Feng et al. η εικόνα STM Σχήμα 4.5(moiré) αντιστοιχεί σε μια υπερδομή σιλισενίου η οποία μπορεί να περιγραφεί ως $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ σε σχέση με την επιφάνεια Ag(111) ή ως $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R40.9^\circ$ σε σχέση με το ελεύθερο σιλισένιο. Η θεμελιώδης κυψελίδα της συγκεκριμένης φάσης έχει υποστεί μια περιστροφή 30° σε σχέση με τα θεμελιώδη διανύσματα της επιφάνειας και οι πλεγματικές σταθερές της είναι κατά $2 \times \sqrt{3}$ φορές μεγαλύτερες από τις σταθερές του υποστρώματος Ag(111). Αντίστοιχα, σε σχέση με το ελεύθερο σιλισένιο τα πλεγματικά διανύσματα είναι $\sqrt{7}$ φορές μεγαλύτερα στις δύο κατευθύνσεις της θεμελιώδους κυψελίδας, έχουν περιστραφεί κατά 40.9° και προκύπτουν εφαρμόζοντας τον μετασχηματισμό $(\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3 \end{smallmatrix})$ στα θεμελιώδη διανύσματα 1×1 της Εικόνας 3.2. Ορισμένα άτομα Si καταλαμβάνουν θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Ag του υποστρώματος με αποτέλεσμα να βρίσκονται σε μεγαλύτερο ύψος από την επιφάνεια και να φαίνονται ως πιο φωτεινά σημεία στις εικόνες STM.

Σύμφωνα με τους Feng et al. το μοτίβο Moiré εμφανίζεται διότι δεν ταυτίζονται ακριβώς οι πλεγματικές σταθερές της επίστρωσης με αυτές του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, η επίστρωση που δημιουργείται έχει πλεγματική σταθερά $\sqrt{7}$ φορές την πλεγματική σταθερά του ελεύθερου σιλισενίου, που αντιστοιχεί σε 1.02 nm. Η αντίστοιχη υπερκυψελίδα $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ του υποστρώματος έχει πλεγματική σταθερά $2 \times \sqrt{3}$ φορές την πλεγματική σταθερά της επιφάνειας Ag(111) που αντιστοιχεί σε μήκος 1 nm. Αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο υπερκυψελίδων είναι ο λόγος που δημιουργείται το μοτίβο Moiré καθώς σε ορισμένα σημεία οι θέσεις των ατόμων Si είναι κατάλληλες για τον σχηματισμό σταθερών εξαγώνων σιλισενίου, ενώ σε άλλα σημεία η μικρή απόκλιση από τις κατάλληλες θέσεις δημιουργεί διαταραγμένες δομές με πλεγματικές ατέλειες. Η ίδια υπερδομή $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ παρατηρήθηκε και από τους Jamgotchian et al. [112] χωρίς ωστόσο να αναφέρονται σε ένα πιο ευρύ μοτίβο Moiré.

Μελετήσαμε την σταθερότητα και τις δομικές λεπτομέρειες της δομής $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ (Σχήμα 4.8) και επιβεβαιώσαμε το ίδιο προφίλ λυγιμού (corrugation profile) που αναφέρεται στις προηγούμενες μελέτες [110, 112]. Η θεμελιώδης κυψελίδα περιλαμβάνει 15 άτομα Si ανά 12 άτομα Ag του



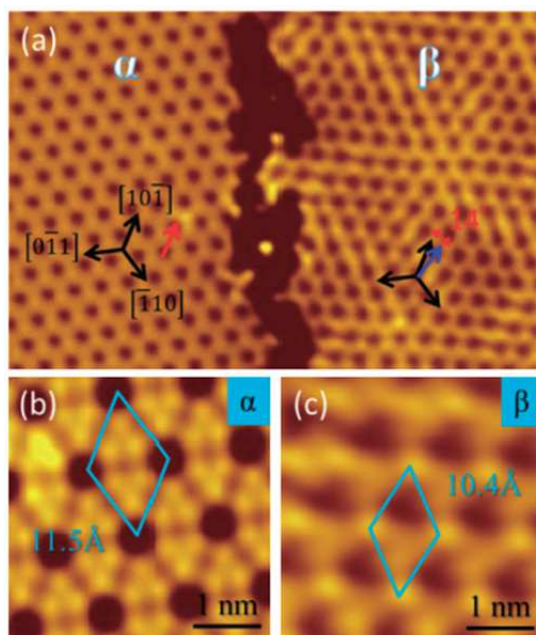
Σχήμα 4.8: (a) Σχηματική αναπαράσταση και (b) προσομοίωση της εικόνας STM για μια $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ μονοστρωματική δομή Si με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.161$ άτομα Si/Å² σε μια επιφάνεια Ag(111) [110, 112, 128]. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινες σφαίρες. Οι κόκκινες σφαίρες βρίσκονται πιο ψηλά σε σχέση με το υπόστρωμα, σε θέσεις ακριβώς πάνω από άτομα Ag της επιφάνειας και αντιστοιχούν στα φωτεινά σημεία της εικόνας STM. Η μοναδιαία κυψελίδα σημειώνεται με (a) μαύρες και (b) άσπρες γραμμές. Τα άτομα Ag απεικονίζονται ως λευκές σφαίρες.

πρώτου επιπέδου του υποστρώματος και έχει παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.161$ άτομα Si/Å². Η δομή $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ εμφανίζει έναν σημαντικό λυγισμό με πλάτος περίπου 1.1 Å για τα άτομα Si. Αυτό το μεγάλο πλάτος επιτρέπει στους δεσμούς Si – Si να αποκτήσουν τιμές από 2.28-2.30 Å, δηλαδή πολύ κοντά στο μήκος δεσμών του κρυσταλλικού πυριτίου (2.35 Å). Τα άτομα που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα στο Σχήμα 4.8(a) βρίσκονται σε πιο υψηλές θέσεις και είναι αυτά που εμφανίζονται ως φωτεινές κηλίδες στην προσομοίωση της εικόνας STM [Σχήμα 4.8(b)].

Σιλισένιο $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ δομές I και II

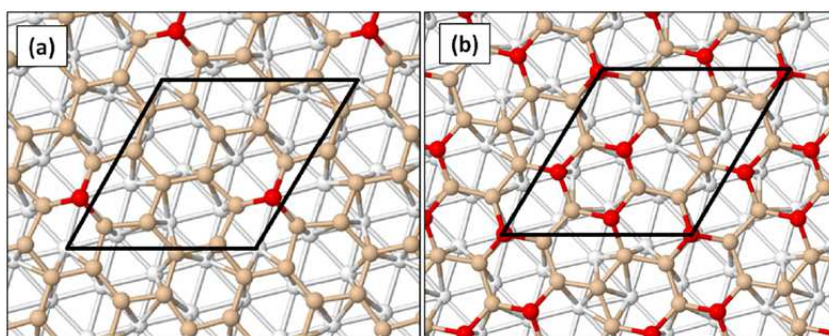
Πειραματιζόμενοι με τις παραμέτρους της θερμοκρασίας και την διάρκεια εναπόθεσης ατόμων Si στην επιφάνεια Ag(111), οι Lin et al. [109] παρατήρησαν την συνύπαρξη δύο διαφορετικών δομών σιλισενίου. Σε χαμηλή επικάλυψη παρατήρησαν την διάταξη $4 \times 4 - I$, όμως συνεχίζοντας την εναπόθεση παρατήρησαν την μετάβαση σε μια νέα διάταξη, την $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$. Αυτή η νέα υπερδομή είναι περιστραμμένη κατά 13.9° σε σχέση με την επιφάνεια Ag(111) και τα πλεγματικά διανύσματα είναι $\sqrt{13}$ φορές μεγαλύτερα και στις δύο κατευθύνσεις. Το Σχήμα 4.9 δείχνει την ανάλυση STM στην οποία φαίνεται η συνύπαρξη των δύο δομών, με κάθε μία να έχει ξεχωριστή τοπολογία στα φωτεινά και σκοτεινά σημεία ανάλογα με το πόσο ψηλά βρίσκεται το κάθε άτομο Si σε σχέση με το υπόστρωμα.

Σε μια αντίστοιχη μελέτη, μέσω ανάλυσης LEED και STM οι Jamgotchian et al. [112] πα-



Σχήμα 4.9: (a) Εικόνα STM όπου εμφανίζεται η συνύπαρξη δύο διαφορετικών δομών μιας επίστρωσης σιλισενίου πάνω σε μια επιφάνεια Ag(111). (b) Η δομή $4 \times 4 - I$ (c) η δομή $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ.[109]$

ρατήρησαν την συνύπαρξη τριών διαφορετικών δομών στην επιφάνεια Ag(111), συγκεκριμένα των $4 \times 4 - I$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ και $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$. Κατάφεραν μάλιστα να ξεχωρίσουν δύο διαφορετικές υπερδομές $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ τις οποίες ονομάζουν τύπου- I και τύπου- II, οι οποίες έχουν μεν την ίδια συμμετρία μεταξύ τους, όμως τα άτομα Si μέσα στην θεμελιώδη κυψελίδα καταλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις σε σχέση με τα άτομα Ag του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται δύο διαφορετικές εικόνες STM. Η συνύπαρξη αυτών των διατάξεων έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες πειραματικές ομάδες [111, 147]



Σχήμα 4.10: Μονοστρωματικές δομές $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ [129] (a) Τύπου I, και (b) Τύπου II πάνω σε υπόστρωμα Ag, με επιφανειακή πυκνότητα $\lambda = 0.149$ άτομα Si/Å². Οι γραμμές προσδιορίζουν την μοναδιαία κυψελίδα και οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα Si σε υψηλότερες θέσεις. [άτομα Si: πορτοκαλί και κόκκινες σφαίρες, άτομα Ag: λευκές σφαίρες].

Το Σχήμα 4.10 δείχνει τα αποτελέσματα των δικών μας υπολογισμών [129] για τις δύο πιθανές

μονοατομικές μεμβράνες, οι οποίες έχουν 14 άτομα Si πάνω από μια επιφάνεια αργύρου ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)R13.9° (εφεξής αποκαλούμενη $\sqrt{13} \times \sqrt{13} - I$ για την εικόνα 4.10(a) και $\sqrt{13} \times \sqrt{13} - II$ για την εικόνα 4.10 (b)). Αυτή η επικάλυψη αντιστοιχεί σε μια επιφανειακή πυκνότητα $\lambda = 0.149$ άτομα Si/Å², την χαμηλότερη τιμή από όλες τις δομές που σχηματίζουν ένα ολοκληρωμένο φύλλο πυριτίου. Τα γενικά δομικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.10(a) είναι σε συμφωνία με αυτά σε προηγούμενες μελέτες [111, 112, 147], συγκεκριμένα η ύπαρξη ενός συνεχούς δικτύου δεσμών με δομή κηρήθρας και η περιοδικότητα της δομής. Υπάρχουν μικρές διαφορές όσον αφορά τον λυγισμό της μεμβράνης στις δύο περιπτώσεις. Βρέθηκε ότι ένα άτομο Si βρίσκεται σε ύψος 3.25 Å πάνω από το υπόστρωμα, ενώ τα ύψη όλων των υπόλοιπων ατόμων Si είναι 2.26 Å. Συνεπώς έχουμε μια συνολική διαφορά 0.99 Å ως κάθετη απόσταση μεταξύ του υψηλότερου και του χαμηλότερου ατόμου Si της επίστρωσης. Η διάταξη τύπου II της εικόνας 4.10(b) έχει τέσσερα προεξέχοντα άτομα Si ανά μοναδιαία κυψελίδα με διαφορά ύψους περίπου 0.80 Å. Η δομή τύπου II είναι οριακά πιο σταθερή από την διάταξη τύπου I, κατά 0.14 eV ανά θεμελιώδη κυψελίδα. Όπως και στις προηγούμενες διατάξεις, τα κόκκινα άτομα των εικόνων είναι αυτά που εμφανίζονται ως φωτεινές κηλίδες στα αντίστοιχα πειράματα STM.

Σιλισένιο $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Η πιο πυκνή επίστρωση που παρατηρήθηκε από τους Feng et al. (Σχήμα 4.5 -silicene) ήταν μια εξαγωνική δομή που είχε τον μεγαλύτερο βαθμό επικάλυψης και προσδιορίστηκε από τους ερευνητές ως η διάταξη που μοιάζει περισσότερο με το ελεύθερο σιλισένιο. Η πλεγματική παράμετρος έχει μήκος 0.64 nm που αντιστοιχεί σε μια υπερδομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ σε σχέση με το ελεύθερο σιλισένιο. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δομές, δεν αναφέρθηκε η αντίστοιχη υπερκυψελίδα του υποστρώματος Ag(111), καθώς η περιοδικότητα $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ δεν μπορούσε να ταυτιστεί με κάποια υπερκυψελίδα της επιφάνειας. Οι ερευνητές θεώρησαν πως αυτή η $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ δομή δημιουργήθηκε πάνω από προϋπάρχουσες δομές Si ως μια δεύτερη επίστρωση και πως πρόκειται για “ελεύθερο” σιλισένιο που δεν επηρεάζεται από τα άτομα Ag της επιφάνειας. Η ίδια $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ αναδομημένη υπερδομή σιλισενίου παρατηρήθηκε σε μετέπειτα μελέτες [114, 148–150] και ερμηνεύτηκε με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή ως μια δεύτερη επίστρωση σιλισενίου που αναπτύσσεται πάνω από προϋπάρχουσες δομές πυριτίου. Συνήθως εμφανίζεται πάνω από δομές της φάσης 4×4 και η ανάλυση STM δείχνει μια απόσταση περίπου 2 Å ανάμεσα στην πρώτη επίστρωση Si 4×4 και στο υπερκείμενο σιλισένιο $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [149]. Σε ακόμη μεγαλύτερες επικαλύψεις αναπτύσσονται περισσότερες επιστρώσεις με απόσταση ανάμεσα στα διαδοχικά $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ επίπεδα στα 3 Å και αυτό το πολυστρωματικό σιλισένιο εμφανίζει μεταλλικές ιδιότητες [150]. Μετέπειτα μελέτες DFT [151] εξηγούν αυτές τις επιστρώσεις ως δομές που βασίζονται στις γεωμετρικές που προβλέψαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής[42] για το ελεύθερο σιλισένιο και περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3.3. Συγκεκριμένα, η δεύτερη επίστρωση που

αναπτύσσεται εμφανίζει τους σχηματισμούς αλτήρα του Σχήματος 3.7 (σελ. 33).

4.3 Μετασχηματισμοί μεταξύ δομών

Για να κατανοηθεί ο λόγος για τον οποίο εμφανίζεται αυτός ο πολυμορφισμός των μονοατομικών επιστρώσεων Si πάνω στις επιφάνειες Ag(111), πρέπει να αναλυθούν οι βασικοί χημικοί μηχανισμοί που ενεργοποιούνται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης πυριτίου. Το κοινό χαρακτηριστικό σε όλα τα πειράματα επιταξίας είναι η άφιξη νέων ατόμων Si στην επιφάνεια, είτε ως επιπρόσθετα άτομα σε γυμνά τμήματα του υποστρώματος είτε ως πλεονάζοντα άτομα πάνω από προϋπάρχουσες μονοατομικές επιστρώσεις. Είναι γνωστό πως οι χημικές διαδικασίες που ενεργοποιούνται από τα πλεονάζοντα άτομα οδηγούν σε πολύ ενδιαφέροντα φαινόμενα για διάφορους τύπους υλικών όπως το γραφένιο και άλλα νανοσυστήματα [105, 152–155]. Για το λόγο αυτό μελετήσαμε την επιρροή των πλεονάζοντων ατόμων Si στην σταθερότητα των υπέρλεπτων μεμβρανών καθώς αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με το υπόστρωμα και με την επίστρωση σιλισενίου. Στα συγκεκριμένα συστήματα της παρούσας μελέτης τα πλεονάζοντα άτομα παίζουν βασικό ρόλο καθώς διευκολύνουν τους μετασχηματισμούς από δομές Si με χαμηλές επιφανειακές πυκνότητες σε διατάξεις με υψηλότερη επικάλυψη.

Ημιτελές σιλισένιο

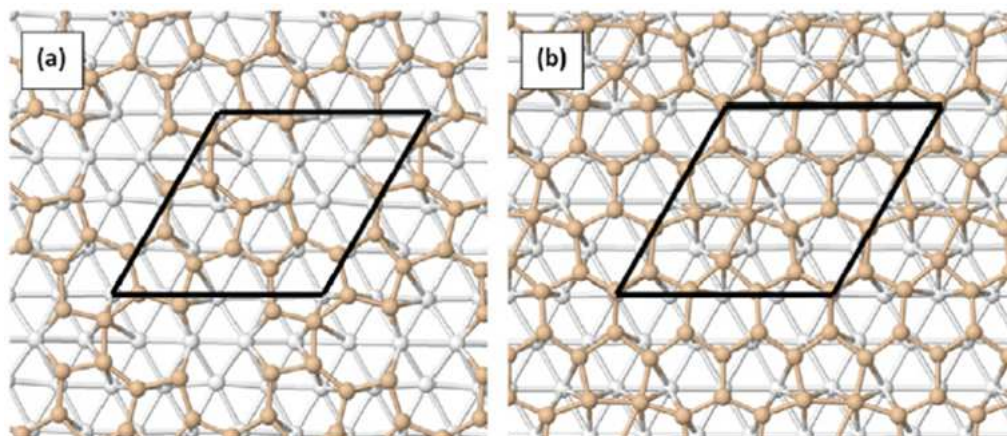
Ξεκινώντας από την γυμνή επιφάνεια Ag(111) ένα απομονωμένο άτομο Si καταλαμβάνει μια λεγόμενη “κοίλη” θέση (hollow). Όταν αυτό το άτομο “φτάσει” στην περιοχή ενός δακτυλίου της δομής $4 \times 4 - \text{III}$ (Σχήμα 4.6), παγιδεύεται στην περιφέρεια του δακτυλίου με ενέργεια δέσμευσης 0.30 eV. Αυτή η διάταξη είναι πιο σταθερή κατά 0.13 eV σε σύγκριση με μια διάταξη όπου το επιπλέον άτομο Si τοποθετείται πάνω από τον δακτύλιο. Η προσθήκη ενός δεύτερου ατόμου Si πλάγια στον δακτύλιο οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της ενέργειας κατά 0.86 eV. Συνεπώς, με συνεχή εναπόθεση ατόμων Si, τα κενά μεταξύ των δακτυλίων της δομής $4 \times 4 - \text{III}$ σταδιακά καλύπτονται.

Όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα των υπολογισμών [128], ο ίδιος μηχανισμός εμφανίζεται και στην δομή $4 \times 4 - \text{IV}$. Άτομα Si που αρχικά εναποτίθενται πάνω από υπάρχοντα άτομα της δομής $4 \times 4 - \text{IV}$, μεταπηδούν στην γυμνή επιφάνεια Ag στα κενά ανάμεσα από τους δακτυλίους. Έξι τέτοια διαδοχικά βήματα αρκούν για να συμπληρωθούν τα κενά και να μετατρέψουν την ατελή δομή $4 \times 4 - \text{IV}$ στην ενιαία δομή $4 \times 4 - \text{I}$ του Σχήματος 4.3 (σελ. 48). Ο Πίνακας 4.1 συνοψίζει τα αποτελέσματα για το ενεργειακό κέρδος που συνδέεται με το κάθε βήμα αυτού του μετασχηματισμού. Όλες οι διαδικασίες είναι ισχυρά εξώθερμες και αλλάζουν σταδιακά την επικάλυψη από $\lambda = 0.104$ άτομα Si/Å² σε $\lambda = 0.150$ άτομα Si/Å². Το Σχήμα 4.11 απεικονίζει

Adatom	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth
Energy Gain (eV)	0.71	1.26	1.14	0.96	1.40	1.51
Energy Gain (eV)	1.42	1.40	0.76	1.58	1.57	1.73

Πίνακας 4.1: Το ενεργειακό κέρδος (ΔE) κατά τη διάρκεια της διαδοχικής παγίδευσης επιπλέον ατόμων Si σε κενές θέσεις ανάμεσα στους δακτυλίους της δομής $4 \times 4 - IV$. Χρειάζονται συνολικά έξι νέα άτομα για να μετασχηματιστεί σταδιακά η δομή $4 \times 4 - IV$ στην $4 \times 4 - I$ του Σχήματος 4.3 και για όλα τα βήματα οι πιο σταθερές θέσεις για τα πλεονάζοντα άτομα είναι στα κενά ανάμεσα από τους δακτυλίους. Η ενεργειακή διαφορά ΔE υπολογίζεται σε σχέση με δομές όπου τα νέα άτομα τοποθετούνται πάνω από τους δακτυλίους (πρώτη γραμμή) ή πάνω στην γυμνή επιφάνεια του υποστρώματος μακριά από τους δακτυλίους (δεύτερη γραμμή).

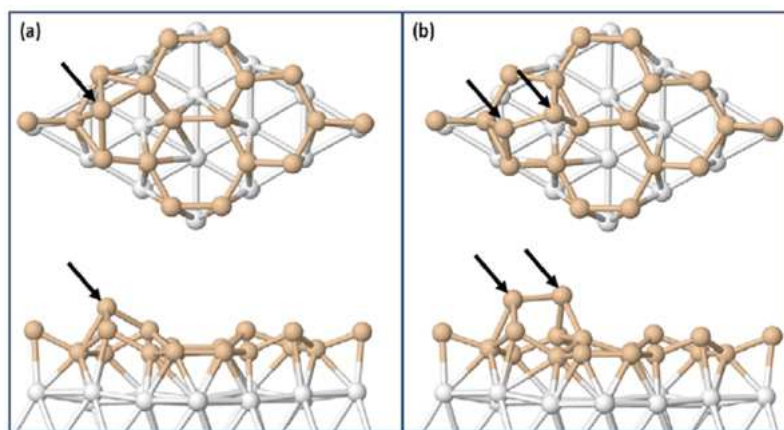
δύο από τις ενδιάμεσες διατάξεις με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.121$ άτομα Si/ \AA^2 και $\lambda = 0.147$ άτομα Si/ \AA^2 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.11: Ενδιάμεσες διατάξεις λόγω παγίδευσης πλεονάζοντων ατόμων Si σε κενές θέσεις ανάμεσα στους δακτυλίους της δομής $4 \times 4 - IV$ του Σχήματος 4.7 (σελ. 52). (a) Δύο πλεονάζοντα άτομα Si, (b) πέντε πλεονάζοντα άτομα Si. (Άτομα Si: πορτοκαλί, άτομα Ag: άσπρες σφαίρες.)

Ενσωμάτωση ατόμων

Η εναπόθεση ατόμων Si πάνω από την ενιαία δομή $4 \times 4 - I$ δημιουργεί επιπρόσθετα άτομα της μορφής που φαίνεται στο Σχήμα 4.12(a). Δύο τέτοια άτομα μπορούν να δημιουργήσουν ένα διμερές με το σχηματισμό που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.12(b). Η ενέργεια δέσμευσης αυτού του πλεονάζοντος διμερούς (ad-dimer) έναντι στην διάσπαση σε μεμονωμένα άτομα είναι 0.39 eV. Στην περίπτωση της δομής $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ βρέθηκε το αντίθετο, δηλαδή τα απομονωμένα πλεονάζοντα άτομα Si είναι πιο σταθερά από ένα διμερές, με ενεργειακή διαφορά περίπου 0.17 eV [128].



Σχήμα 4.12: Κάτοψη και πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας της μονοστρωματικής μεμβράνης του Σχήματος 4.3 (σελ. 48) με πλεονάζοντα άτομα Si από πάνω. (a) ένα μεμονωμένο άτομο Si, (b) ένα πλεονάζον διμερές Si. (Άτομα Si: πορτοκαλί, άτομα Ag: άσπρες σφαίρες.)

Αυτά τα επιπλέον άτομα πάνω από τις επιστρώσεις μπορούν και στις δύο περιπτώσεις να αλληλεπιδράσουν περαιτέρω με το φύλλο σιλισενίου και να ενσωματωθούν στο εσωτερικό του πλέγματος κηρήθρας. Οι πραγματικές λεπτομέρειες για το πως συμβαίνει αυτή η διαδικασία ενσωμάτωσης είναι πολύπλοκες και καθώς σχετίζονται με μία μετάβαση φάσης μεγάλων υπερκυψελίδων δεν μπορούν να μελετηθούν μέσω υπολογισμών DFT. Υπάρχει ωστόσο ένας απλός έλεγχος που μπορεί να γίνει για να αποφασιστεί εάν ένας συγκεκριμένος μετασχηματισμός από μια δομή χαμηλής πυκνότητας A σε μια πυκνότερη διάταξη B ευνοείται ενεργειακά. Αυτός ο έλεγχος [129] είναι το πρόσημο της εξής ενεργειακής διαφοράς:

$$\Delta E_A^B = \beta \times E_B - (\alpha \times E_A + \gamma \times E_C) \quad (4.3)$$

όπου E_A και E_B είναι οι ολικές ενέργειες (απόλυτες τιμές) των μοναδιαίων κυψελίδων των δομών A και B . Το E_C είναι η ολική ενέργεια (απόλυτη τιμή) μιας μοναδιαίας κυψελίδας της δομής A με ένα πλεονάζον διμερές Si για την περίπτωση 4×4 , ή με ένα πλεονάζον μεμονωμένο άτομο Si για την περίπτωση $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$. Οι πολλαπλασιαστές α , β και γ είναι κανονικοποιημένοι σύμφωνα με τον συνολικό αριθμό ατόμων πυριτίου και επιλέγονται για κάθε συγκεκριμένο συγκρινόμενο ζεύγος $A - B$ έτσι ώστε ο συνολικός αριθμός ατόμων Si και Ag να είναι ίδιος ανάμεσα στις δομές που συγκρίνονται.

Το κριτήριο είναι: ένας αριθμός β θεμελιωδών κυψελίδων της δομής B να περιέχει το ίδιο πλήθος ατόμων Si και Ag όσο ο συνδυασμός α θεμελιωδών κυψελίδων της αρχικής δομής A και γ θεμελιωδών κυψελίδων της δομής A με ένα πλεονάζον διμερές ή άτομο για τις περιπτώσεις 4×4 και $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ αντίστοιχα. [129]

Θετικές τιμές του ΔE_A^B υποδηλώνουν ότι είναι ενεργειακά προτιμητέο για την δομή A να μετασχηματιστεί στην δομή B μέσω της ενσωμάτωσης των διμερών ή των μεμονωμένων ατόμων

στο εσωτερικό της επίστρωσης.

Συνεπώς, εάν υπάρχει επαρκής αριθμός επιπρόσθετων ατόμων, το μονοατομικό φύλλο μπορεί να υποστεί έναν περαιτέρω μετασχηματισμό από την δομή χαμηλής επικάλυψης $4 \times 4 - I$ (ή $4 \times 4 - II$), στην γεωμετρία υψηλότερης επικάλυψης $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. Συγκεκριμένα, εάν E_d είναι η απόλυτη ενέργεια της γεωμετρίας του διμερούς του Σχήματος 4.12(b) και $E_{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}}$ είναι η αντίστοιχη τιμή για την δομή $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, τότε βρίσκουμε για την ποσότητα:

$$\Delta E_{4 \times 4 - I}^{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}} = 4 \times E_{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}} - 4 \times E_{4 \times 4 - I} - E_d \quad (4.4)$$

την τιμή $\Delta E_{4 \times 4 - I}^{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}} = 5.3 \text{ meV}$. Οι πολλαπλασιαστές στην εξίσωση έχουν επιλεγθεί ώστε να εξασφαλιστεί ότι οι δομές που συγκρίνονται έχουν τον ίδιο συνολικό αριθμό ατόμων Si και Ag. Η φυσική ερμηνεία του θετικού πρόσημου της ποσότητας $\Delta E_{4 \times 4 - I}^{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}}$ είναι πως από άποψη σταθερότητας των δομών, ευνοείται τα επιπρόσθετα άτομα Si να ενσωματωθούν στο εσωτερικό της μεμβράνης σε αντίθεση με το να παραμείνουν ως προεξοχές.

Ο αντίστοιχος έλεγχος πραγματοποιήθηκε και για τις υπόλοιπες δομές όπου παρατηρείται ένα ενεργειακό όφελος ($\Delta E_{\sqrt{13} \times \sqrt{13}}^{4 \times 4 - I}$) 29.1 meV και 19.9 meV για τα πολύμορφα $\sqrt{13} \times \sqrt{13} - I$ και $\sqrt{13} \times \sqrt{13} - II$ αντίστοιχα, να μετασχηματιστούν στην δομή $4 \times 4 - I$. Παρομοίως υπάρχει ένα ενεργειακό όφελος 28.8 meV και 16.8 meV για τον μετασχηματισμό των Τύπου I και Τύπου II $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ δομών, να μετασχηματιστούν στην δομή $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$. Ως επιπλέον έλεγχος για την ορθότητα των αποτελεσμάτων, η χρήση ενός υποστρώματος με 5 ατομικά επίπεδα Ag δίνει $\Delta E_{\sqrt{13} \times \sqrt{13}}^{4 \times 4 - I}$, $\Delta E_{\sqrt{13} \times \sqrt{13}}^{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}}$ και $\Delta E_{4 \times 4 - I}^{2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}}$ στα 23.4 meV, 21.5 meV και 4.5 meV αντίστοιχα [129].

Βασίζόμενοι σε αυτά τα αποτελέσματα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι εν γένει οι δομές χαμηλότερης επιφανειακής πυκνότητας μετασχηματίζονται σε πιο πυκνές γεωμετρίες. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του Si και του Ag είναι επαρκής ώστε η εναπόθεση Si πάνω σε μια επιφάνεια Ag(111) να οδηγήσει σε διαβροχή (wetting) του υποστρώματος και όχι στην δημιουργία εκτενών τριδιάστατων κρυστάλλων Si, τουλάχιστον στα αρχικά στάδια που μελετήθηκαν εδώ. Από την άλλη πλευρά, αυτή η αλληλεπίδραση δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να επιβάλλει μόνο μία ή δύο μονοστρωματικές δομές. Σε συνδυασμό με την τάση του Si για λυγισμό (buckling), ένα χαρακτηριστικό που πηγάζει από την προτίμηση του sp^3 υβριδισμού, οι σχετικά ασθενείς δεσμοί $Si - Ag$ επιτρέπουν την εμφάνιση πολλών διαφορετικών γεωμετριών. Αυτές οι γεωμετρίες εμφανίζουν παρόμοια τοπολογία με το σιλισένιο, αλλά έχουν διαφορετικό παράγοντα επικάλυψης και αντιστοιχούν σε διαφορετικά διαδοχικά στάδια της συνεχούς εναπόθεσης.

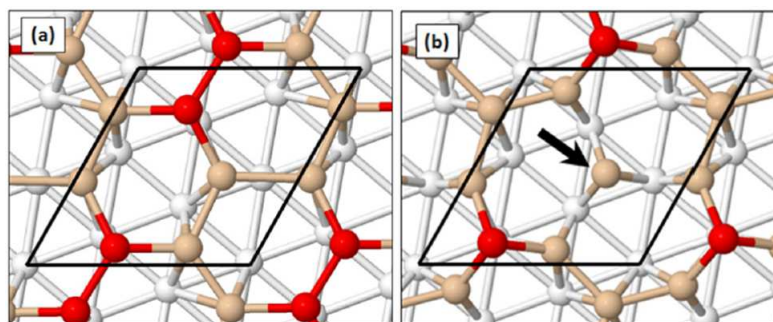
Εκτός από τις ολικές ενέργειες, η εμφάνιση των διαφορετικών δομών στα πειράματα επιταξίας εξαρτάται επίσης από την κινητική των χημικών αντιδράσεων στις διαδικασίες που εμπλέκονται.

Συγκεκριμένα παίζει μεγάλο ρόλο η διάχυση των ατόμων Si πάνω στο υπόστρωμα ή πάνω στην επίστρωση και η ενσωμάτωσή τους στις μονοατομικές μεμβράνες. Παρόλο που δεν μελετήσαμε τα ενεργειακά φράγματα που εν γένει εμφανίζονται σε αυτές τις διεργασίες, τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναδεικνύουν την γενική θερμοδυναμική τάση. Όταν η διάχυση και η ενσωμάτωση των ατόμων Si είναι ενεργοποιημένες χημικές διαδικασίες, ευνοείται ο σταδιακός μετασχηματισμός προς πιο πυκνές μονοστρωματικές δομές. Οι διαφορές των ολικών ενεργειών αποκαλύπτουν μια ξεκάθαρη τάση προς τον σχηματισμό ενιαίων φύλλων με δομή κηρήθρας και αυξανόμενη πυκνότητα. Ο μετασχηματισμός από δομές χαμηλής επικάλυψης προς πυκνότερες μονοστρωματικές διατάξεις μπορεί να προκύψει είτε μέσω της συνένωσης αραιών δομών, είτε μέσω ενσωμάτωσης επιπρόσθετων ατόμων Si στο εσωτερικό της επίστρωσης.

4.4 Πυρίτιο πάνω σε ιρίδιο

Δομές

Πέραν του υποστρώματος Ag, το 2013 οι Meng et al. [156] κατάφεραν να κατασκευάσουν μια μονοατομική επίστρωση Si πάνω σε μια επιφάνεια Ir(111). Η θεμελιώδης κυψελίδα της δομής περιλαμβάνει 6 άτομα Si πάνω σε μια επιφάνεια $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, με την επιφανειακή πυκνότητα να είναι $\lambda = 0.134$ άτομα Si/Å². Σε συνδυασμό με υπολογισμούς DFT βρήκαν πως ένα άτομο Si εξέρχεται από την επιφάνεια κατά περίπου 0.83 Å σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα.

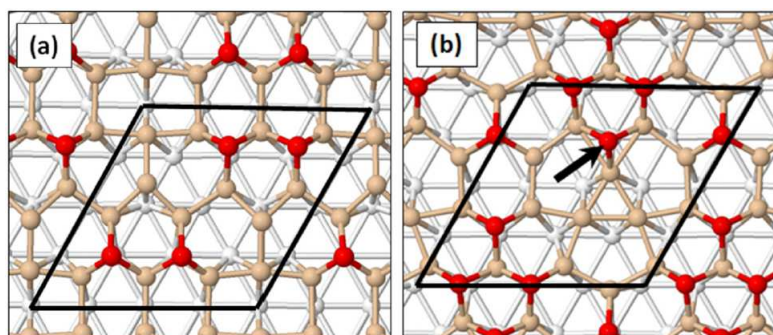


Σχήμα 4.13: Δύο πιθανές μονοατομικές δομές πυριτίου $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.134$ άτομα Si/Å² σε μια επιφάνεια Ir(111). Το μαύρο βέλος στην εικόνα (b) σημειώνει ένα άτομο Si το οποίο δεν σχηματίζει δεσμούς με την υπόλοιπη επίστρωση. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινο χρώμα, με τα κόκκινα άτομα να βρίσκονται σε υψηλότερες θέσεις σε σχέση με το υπόστρωμα. Η θεμελιώδης κυψελίδα σημειώνεται με μαύρες γραμμές και τα άτομα Ir με λευκό χρώμα.

Μέσω υπολογισμών στα πλαίσια της παρούσας διατριβής [129] επιβεβαιώνεται η τοπική σταθερότητα της δομής $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (Σχήμα 4.13 (a)), όμως προκύπτει πως εξέρχουν από την επιφάνεια δύο άτομα Si ανά κυψελίδα αντί για ένα, με υψομετρική διαφορά περίπου 0.49 Å σε σχέση με την

υπόλοιπη μεμβράνη. Βρέθηκε επίσης ότι εάν τα άτομα διαταραχθούν από την διάταξη της δομής του Σχήματος 4.13(a), τότε η δομή μπορεί να μετασχηματιστεί σε μια άλλη κοντινή γεωμετρία με χαμηλότερη ενέργεια. Αυτό το δεύτερο πολύμορφο απεικονίζεται στο Σχήμα 4.13(b). Σε αυτήν την περίπτωση ένα άτομο Si βρίσκεται σε μια κοίλη θέση (hollow position) πάνω από τρία άτομα Ag, χωρίς άμεσους δεσμούς με άλλα κοντινά άτομα Si της επικάλυψης (σημειώνεται με μαύρο βέλος στο Σχήμα 4.13 (b)). Με αυτόν τον τρόπο διαταράσσεται η συνέχεια του φύλλου, με την συνολική ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο δομές να είναι 0.12 eV ανά θεμελιώδη κυψελίδα.

Το ιρίδιο και ο άργυρος έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή με μια μικρή διαφορά στο μήκος δεσμών, 2.71 Å για το Ir και 2.89 Å για το Ag και παρόμοια τοπολογία στην επιφάνεια (111). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι έχει κατασκευαστεί πειραματικά μια μονοατομική δομή πυριτίου πάνω στο ιρίδιο, μας οδήγησε να μελετήσουμε τη σταθερότητα παρόμοιων κυψελοειδών δομών με αυτές που έχουν βρεθεί στην περίπτωση του Ag αλλά τοποθετημένες πάνω σε μια επιφάνεια Ir(111). Μέσω της κατάλληλης αλλαγής στις πλεγματικές παραμέτρους, οι επιφανειακές πυκνότητες για τις επιστρώσεις Si πάνω στο Ir είναι $\lambda = 0.157, 0.165, 0.171$ άτομα Si/Å² για τα πολύμορφα $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$, 4×4 και $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ αντίστοιχα.



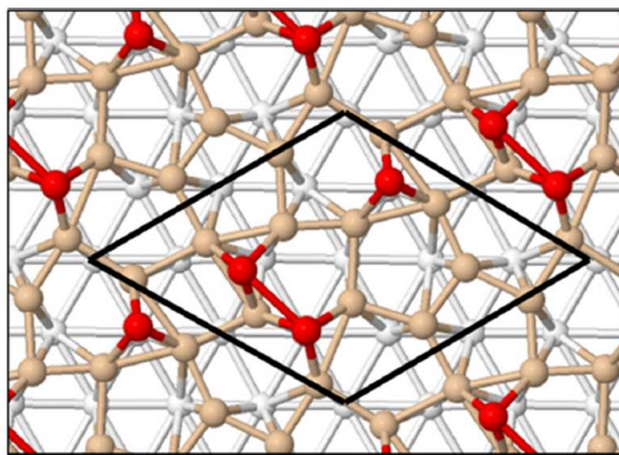
Σχήμα 4.14: Δύο πιθανές μονοατομικές δομές πυριτίου 4×4 με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.165$ άτομα Si/Å² σε μια επιφάνεια Ir(111). Το μαύρο βέλος στην εικόνα (b) σημειώνει ένα άτομο Si το οποίο βρίσκεται πάνω από άλλα άτομα της επίστρωσης. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινο χρώμα, με τα κόκκινα άτομα να βρίσκονται σε υψηλότερες θέσεις σε σχέση με το υπόστρωμα. Η θεμελιώδης κυψελίδα σημειώνεται με μαύρες γραμμές και τα άτομα Ir με λευκό χρώμα.

Το Σχήμα 4.14 δείχνει δύο δυνατές διατάξεις 4×4 πάνω στο υπόστρωμα Ir, παρόμοιες με αυτές που έχουν αναφερθεί για την εναπόθεση σε Ag [44, 146]. Η επιφανειακή τους πυκνότητα είναι υψηλότερη από την πιο πυκνή μονοστρωματική μεμβράνη πάνω στο υπόστρωμα Ag, δηλαδή από την δομή Ag – $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ με $\lambda = 0.161$ άτομα Si/Å². Στο πρώτο πολύμορφο που φαίνεται στο Σχήμα 4.14(a) τα άτομα Si παραμένουν στην μορφή ενός ενιαίου πλέγματος κηρήθρας όμως λυγίζουν πολύ περισσότερο από ότι στην αντίστοιχη δομή στο υπόστρωμα Ag(111). Η υψομετρική διαφορά στις θέσεις των ατόμων Si της επίστρωσης σε αυτή την περίπτωση είναι 1.87 Å, δηλαδή

περισσότερο από το διπλάσιο της αντίστοιχης τιμής της περίπτωσης του Ag (0.89 Å). Ένα ακόμη αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό αυτής της δομής συγκρίνοντάς την με την αντίστοιχη της πάνω στο Ag, είναι οι υψηλές παραμορφώσεις σε κάποιους από τους εξαγωνικούς δακτυλίους. Αυτές οι διαφορές μεταξύ των δομών που αναπτύσσονται πάνω στα δύο υποστρώματα σχετίζονται με το γεγονός ότι οι επιστρώσεις έχουν μεγαλύτερο παράγοντα επικάλυψης πάνω στο Ir καθώς η πυκνότητα των ατόμων Si είναι μεγαλύτερη ανά Å².

Συγκρίνοντας τις ολικές ενέργειες των δομών που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.14, η διάταξη της εικόνας (a) είναι πιο σταθερή κατά 22 meV ανά άτομο Si από την (b). Η αντίστοιχη διαφορά στις ενέργειες στην περίπτωση του υποστρώματος Ag είναι 3 meV ανά άτομο Si, δηλαδή πολύ μικρότερη. Η αιτία αυτής της διαφοροποίησης ανάμεσα στα δύο υποστρώματα για τις δύο δομές 4 × 4 μπορεί να εντοπιστεί στο γεγονός ότι στην δομή του Σχήματος 4.14(b) ένα άτομο Si είναι μετατοπισμένο πάνω από τα υπόλοιπα άτομα Si της επίστρωσης αντί να βρίσκεται στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Στην ακόμη μεγαλύτερη επιφανειακή επικάλυψη $\lambda = 0.171$ άτομα Si/Å² εμφανίζεται ο ίδιος τύπος παραμόρφωσης στην μεμβράνη με ορισμένα άτομα πάνω από την επίστρωση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15 της δομής $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ υπάρχουν τρία άτομα Si ανά θεμελιώδη κυψελίδα τα οποία είναι μετατοπισμένα σε θέσεις πάνω από άλλα άτομα Si.

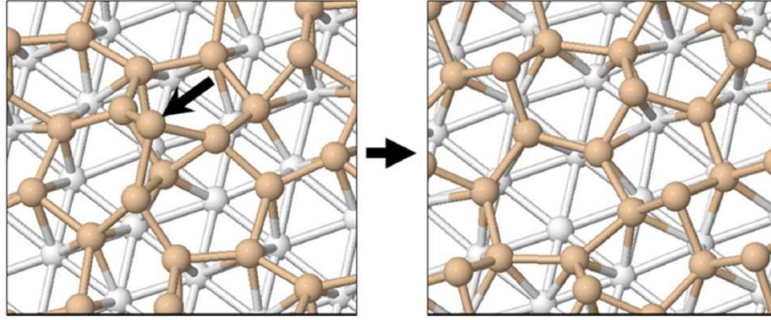


Σχήμα 4.15: Η μονοατομική δομή πυριτίου $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ με παράγοντα επικάλυψης $\lambda = 0.171$ άτομα Si/Å² πάνω σε μια επιφάνεια Ir(111). Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί και κόκκινο χρώμα, με τα κόκκινα άτομα να βρίσκονται σε υψηλότερες θέσεις σε σχέση με το υπόστρωμα. Η θεμελιώδης κυψελίδα σημειώνεται με μαύρες γραμμές και τα άτομα Ir με λευκό χρώμα.

Μετασχηματισμοί μεταξύ δομών

Όπως στην περίπτωση του υποστρώματος Ag, ερευνήθηκε η πιθανότητα ενσωμάτωσης πλεοναζόντων ατόμων και διμερών Si στο εσωτερικό των μονοστρωματικών επιστρώσεων του υποστρώμα-

τος Ir(111). Οι ενεργειακές διαφορές για τα $\Delta E_{\sqrt{7} \times \sqrt{7}}^{\sqrt{13} \times \sqrt{13}}$, $\Delta E_{\sqrt{7} \times \sqrt{7}}^{4 \times 4}$ και $\Delta E_{\sqrt{13} \times \sqrt{13}}^{4 \times 4}$ είναι 44.1 meV, 51.1 meV και 3.6 meV αντίστοιχα. Οδηγούμαστε στο ίδιο συμπέρασμα πως οι δομές με χαμηλότερες επιφανειακές πυκνότητες μετασχηματίζονται σε πιο πυκνές γεωμετρίες. Το Σχήμα 4.16(a) δείχνει την πιο σταθερή διάταξη ενός μεμονωμένου πλεονάζοντος ατόμου Si πάνω από τη μονοατομική μεμβράνη $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι είναι ενεργειακά προτιμητέο για αυτή τη διάταξη να μετασχηματιστεί στην μορφή 4×4 του Σχήματος 4.16(b).



Σχήμα 4.16: (a) Η πιο σταθερή διάταξη ενός πλεονάζοντος ατόμου (σημειωμένου με το μαύρο βέλος) πάνω από την μεμβράνη $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ στην περίπτωση του υποστρώματος Ir(111). Αυτή η διάταξη μπορεί να μετασχηματιστεί στην δομή της εικόνας (b) η οποία είναι μια μονοατομική επιστρώση 4×4 με μεγαλύτερη πυκνότητα ατόμων Si. Τα άτομα Si απεικονίζονται με πορτοκαλί χρώμα ενώ τα άτομα Ir με λευκό.

Περαιτέρω εναπόθεση ατόμων Si πάνω από την μεμβράνη 4×4 δεν ευνοεί τον σχηματισμό της πυκνότερης δομής $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ($\Delta E_A^B = -25.4 \text{ meV/Si}$). Αντίθετα από την περίπτωση του υποστρώματος Ag, για μια πυκνή δομή $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ πάνω σε ιρίδιο το ενιαίο δίκτυο δεσμών με δομή κηρήθρας καταστρέφεται με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η σταθερότητα.

4.5 Συμπεράσματα

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων [128, 129] μπορούν να εντοπιστούν ορισμένα βασικά σημεία που είναι σημαντικά για τον σχηματισμό μονοατομικών επιστρώσεων Si πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα.

- Πρώτον, ο πολυμορφισμός των δομών αναδύεται από έναν συνδυασμό ορισμένων παραμέτρων. Συγκεκριμένα από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης επιπλέον άτομα Si καταφθάνουν στην επιφάνεια προσχηματισμένων επιστρώσεων και από το ότι η ελαστικότητα της μεμβράνης σιλισενίου επιτρέπει την ενσωμάτωση αυτών των ατόμων σε γεωμετρίες με δομή κηρήθρας.
- Δεύτερον, πως υπάρχει ένα κατώφλι χαμηλότερης δυνατής επικάλυψης για τον σχηματισμό μιας ολοκληρωμένης μεμβράνης πυριτίου. Για δομές κοντά σε αυτό το όριο, όπως η δομή

$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ στο ιρίδιο, οι ολοκληρωμένες και οι μη ολοκληρωμένες γεωμετρίες μπορεί να είναι σχεδόν εκφυλισμένες ενεργειακά.

- Οι διαφορετικοί τύπου υποστρώματος έχουν διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες και πιθανότητα διαφορετική ισχύ αλληλεπίδρασης με άτομα Si. Ως εκ τούτου, κάποιες μονοστρωματικές δομές Si με επικάλυψη που είναι χαμηλότερη από το ανώτατο όριο για ένα υπόστρωμα, μπορεί να μην σχηματίζονται πάνω σε ένα άλλο υλικό γιατί ξεπερνούν το ανώτατο όριο επικάλυψης εκείνου του υλικού.
- Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που ρυθμίζει τους μετασχηματισμούς των επιστρώσεων είναι η θερμοκρασία. Η συμπερίληψη της θερμοκρασίας μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) στο πρόβλημα των μετασχηματισμών φάσεων (phase transitions) θα μπορούσε να αποκαλύψει επιπρόσθετες βασικές λεπτομέρειες σχετικά με τους μηχανισμούς που ελέγχουν την μορφολογία των υπέρλεπτων μεμβρανών Si σε διάφορα υποστρώματα.

4.6 Αποκόλληση-ανύψωση σιλισενίου από μεταλλικά υποστρώματα

Στην Ενότητα 4 μελετήθηκε ο σχηματισμός μιας πληθώρας διδιάστατων πολύμορφων που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά, μέσω της εναπόθεσης πυριτίου πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες όπως ο άργυρος και το ιρίδιο. Αυτά τα πολύμορφα διαφέρουν μεταξύ τους σε σχέση με την επιφανειακή πυκνότητα και τον λυγισμό, όμως όλα εμφανίζουν την ίδια τοπολογία κηρήθρας στους δεσμούς ανάμεσα στα άτομα πυριτίου. Αδιαμφισβήτητα, η ανάπτυξη αυτών των επιστρώσεων είναι ένα πολύ σημαντικό πρώτο βήμα για την κατασκευή συστημάτων βασισμένα στο σιλισένιο. Ωστόσο, για τις περισσότερες τεχνολογικές εφαρμογές είναι απαραίτητη η αποκόλληση της επίστρωσης από το μεταλλικό υπόστρωμα ώστε είτε να χρησιμοποιηθεί ως ελεύθερη μεμβράνη είτε να μεταφερθεί στην επιφάνεια ενός μονωτή.

Δεδομένου ότι τα άτομα πυριτίου αλληλεπιδρούν με τα επιφανειακά άτομα αργύρου και σχηματίζουν δεσμούς Si – Ag, για να επιτευχθεί η αποκοπή αυτών των δεσμών και ο διαχωρισμός της μεμβράνης σιλισενίου από το υπόστρωμα είναι απαραίτητη η χημική επεξεργασία. Μπορούν να αντληθούν χρήσιμες πληροφορίες από την “χημεία” του πυριτίου προς αυτήν την κατεύθυνση. Κατ’ αρχάς, όπως και στο γραφένιο, η υδρογόνωση του σιλισενίου μπορεί να οδηγήσει σε ένα σταθερό, σχετικά αδρανές δι-διάστατο υλικό, το επονομαζόμενο σιλισάνιο (silicane) [41, 157–161]. Το σιλισάνιο είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο χάσμα [159] όπου τα άτομα πυριτίου ακολουθούν ένα σχήμα

υβριδισμού sp^3 με τετραεδρικούς δεσμούς ανάμεσα σε γειτονικά άτομα Si και H. Η διάσπαση των μορίων H_2 και η επακόλουθη προσρόφηση πάνω στις επιστρώσεις είναι εξώθερμες διαδικασίες και οδηγούν σε συγκεκριμένα μοτίβα υδρογόνωσης. Σε προηγούμενες μελέτες [162, 163] έχει βρεθεί ότι άτομα υδρογόνου επικολλώνται σε μονοστρωματικές μεμβράνες Si οι οποίες βρίσκονται πάνω σε υποστρώματα Ag(110) και πως η παρατεταμένη υδρογόνωση οδηγεί σε πλήρη αποκόλληση των μεμβρανών από την επιφάνεια.

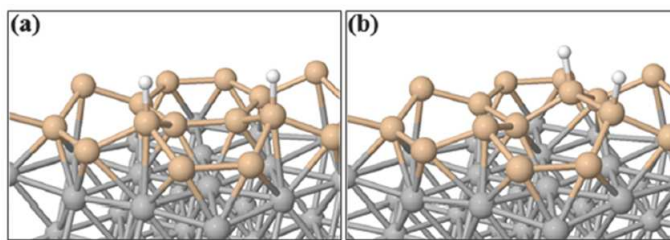
Ένας άλλος χρήσιμος μηχανισμός σχετίζεται με την παρουσία παρεμβολών ασβεστίου ανάμεσα στα φύλλα πυριτίου, καθώς στον κρύσταλλο $CaSi_2$ τα διδιάστατα φύλλα Si σταθεροποιούνται σε μια τοπολογία δεσμών παρεμφερή με το σιλισένιο [164–169]. Ως εκ τούτου, η χημική παρεμβολή με ασβέστιο φαίνεται να είναι μια εύλογη επιλογή ως χημική διεργασία για την διάσπαση των δεσμών $Si - Ag$ χωρίς να διαταραχθεί η διάταξη των ατόμων Si από την δομή κηρήθρας.

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιώντας υπολογισμούς από πρώτες αρχές, δείχνουμε ότι η υδρογόνωση και η παρεμβολή με ασβέστιο είναι ενεργειακά προτιμητέες χημικές διεργασίες για τις επιστρώσεις σιλισενίου σε μια επιφάνεια Ag(111) [170]. Επιλέχθηκε η μοναδιαία κυψελίδα της δομής $4 \times 4 - I$ όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 4.3 (σελ. 48) καθώς αποτελεί μια από τις πιο σταθερές και πειραματικά επιβεβαιωμένες διατάξεις για το σιλισένιο πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα της μελέτης αντιδράσεων υδρογόνου με μια επίστρωση και με μια λωρίδα σιλισενίου και στην συνέχεια η χημική παρεμβολή ασβεστίου ανάμεσα στην επίστρωση και το υπόστρωμα.

Υδρογόνωση

Το Σχήμα 4.17 δείχνει δύο πιθανές διατάξεις που θα μπορούσαν να προκύψουν από την διάσπαση ενός μορίου υδρογόνου και την προσρόφηση των μεμονωμένων ατόμων σε μια μεμβράνη σιλισενίου πάνω σε μια επιφάνεια αργύρου. Τα άτομα υδρογόνου σχηματίζουν δεσμούς $Si - H$ με μήκος 1.51 \AA τα οποία εξέχουν κάθετα από την επίστρωση Si. Συγκριτικά με τον συνδυασμό ενός φύλλου σιλισενίου χωρίς άτομα H και ενός ελεύθερου μορίου H_2 στο κενό, οι διατάξεις στα Σχήματα 4.17(a) και (b) είναι πιο σταθερές κατά 0.98 eV και 0.72 eV αντίστοιχα. Παρατηρείται ένα ενεργειακό κέρδος 0.78 eV όταν το ζεύγος των ατόμων H προσροφάται σε δεύτερες-πλησιέστερες γειτονικές θέσεις Si. Επομένως, η διάσπαση μορίων H_2 πάνω από την μονοστρωματική μεμβράνη σιλισενίου είναι μια εξώθερμη αντίδραση.

Εάν συνεχιστεί η υδρογόνωση, η κάλυψη υδρογόνου αυξάνεται και τα άτομα H συσσωρεύονται ως προσροφήσεις στην μοναδιαία κυψελίδα σιλισενίου $4 \times 4 - I$. Το Σχήμα 4.18 απεικονίζει την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του συστήματος καθώς περισσότερα άτομα H σχηματίζουν δεσμούς $Si - H$. Συγκεκριμένα, η ποσότητα ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ: (της ενέργειας μιας διάταξης με n επιπλέον άτομα H) και (της ενέργειας του σιλισενίου σε Ag χωρίς άτομα H

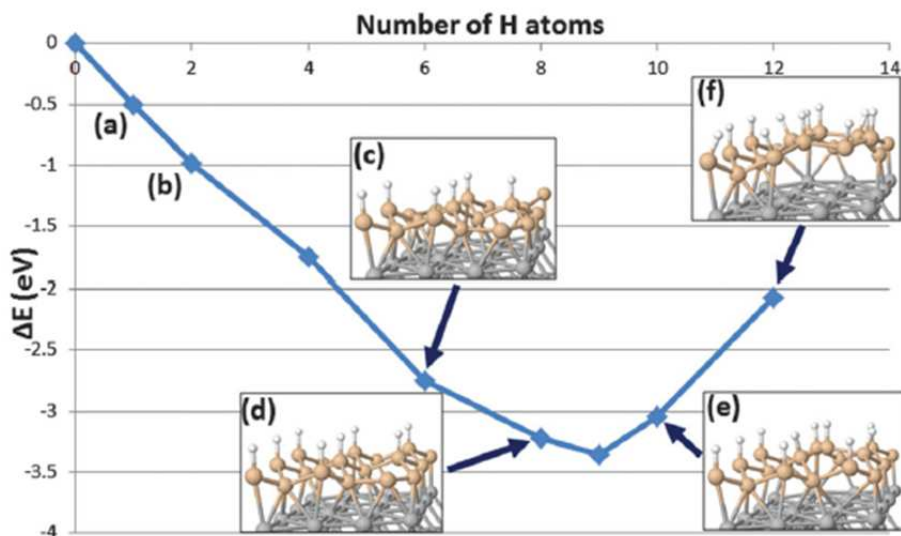


Σχήμα 4.17: Προσρόφηση δύο ατόμων υδρογόνου πάνω σε μια επίστρωση σιλισενίου σε ένα υπόστρωμα Ag(111). Αμφότερες οι διατάξεις αντιστοιχούν σε εξώθερμες αντιδράσεις διάσπασης μορίων H_2 με ενεργειακό κέρδος (a) 0.98 eV και (b) 0.72 eV. [άτομα Si: σκούρο κίτρινο χρώμα, άτομα Ag: γκρι χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα]. [170]

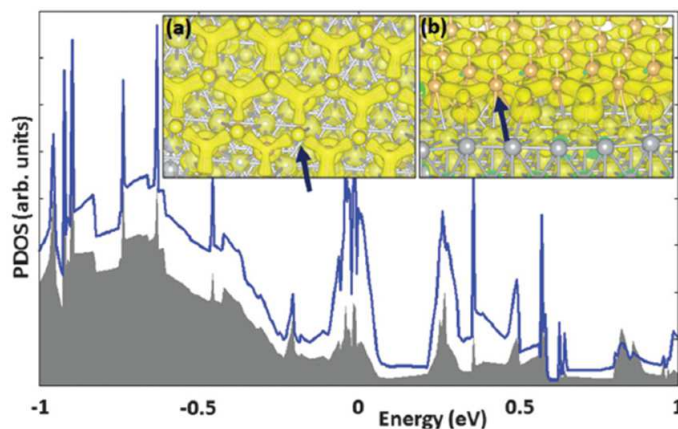
σε συνδυασμό με την ενέργεια $n/2$ μορίων H_2 στο κενό). Όπως δείχνουν τα δεδομένα, όλες οι διαδοχικές προσροφήσεις όπου τα άτομα H τοποθετούνται σε δεύτερες-γειτονικές θέσεις Si είναι ενεργειακά προτιμητέες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι εξετάστηκαν και άλλες διαμορφώσεις που δεν απεικονίζονται στο Σχήμα 4.18, με διαφορετικές διατάξεις των επιπλέον ατόμων H (για παράδειγμα πιο πυκνές γεωμετρίες Si – H). Για όλες τις επικαλύψεις υδρογόνου οι δομές που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.18 είναι οι πιο σταθερές γεωμετρίες.

Η διάταξη με την χαμηλότερη ολική ενέργεια προκύπτει για την επικάλυψη 50%, όπου τα μισά άτομα Si έχουν δεχθεί από ένα άτομο H. Περαιτέρω διάσπαση μορίων H_2 θα μπορούσε να αυξήσει την επικάλυψη υδρογόνου δημιουργώντας ζεύγη ατόμων H σε θέσεις Si πλησιέστερου γείτονα. Στα ένθετα (e) και (f) του Σχήματος το Σχήμα 4.18 εμφανίζονται δύο τέτοια αντιπροσωπευτικά παραδείγματα μετά την επίτευξη της κάλυψης 50% με υδρογόνο, ωστόσο αυτές οι αντιδράσεις γίνονται ενδόθερμες και κοστίζουν ενέργεια στο σύστημα. Με άλλα λόγια, η υδρογόνωση της επικάλυψης σιλισενίου είναι μια αυτό-περιοριζόμενη διαδικασία.

Σύμφωνα με τα σχετικά αποτελέσματα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων συγκεκριμένων ατόμων (PDOS) που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.19, η πιο σταθερή διάταξη με μισή κάλυψη υδρογόνου είναι μεταλλική. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των ατόμων Si με δεσμούς Si – H στην πυκνότητα καταστάσεων είναι σημαντικά μικρότερη από ότι των ατόμων Si χωρίς δεσμευμένα υδρογόνα. Στην περίπτωση του σιλισενίου χωρίς προσμίξεις, όλα τα άτομα Si συμμετέχουν εξίσου στην πυκνότητα ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια Fermi. Αντίθετα στο τροποποιημένο φύλλο Si του Σχήματος 4.19 η μεταπήδηση (hopping) ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται από την παρουσία των ατόμων H.

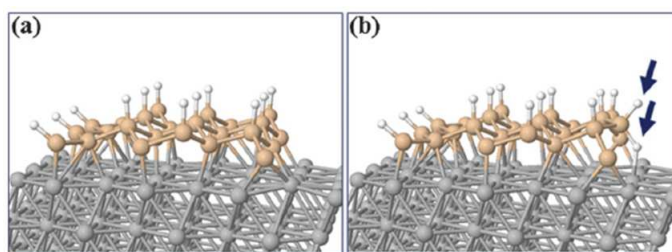


Σχήμα 4.18: Η μεταβολή στην ενέργεια κατά τη διάρκεια διαδοχικών αντιδράσεων προσρόφησης ατόμων H πάνω σε μια επίστρωση σιλισενίου σε υπόστρωμα Ag(111). Οι ένθετες εικόνες δείχνουν διατάξεις για επιλεγμένες επικαλύψεις ατόμων H. Για την διάταξη με n αριθμό ατόμων H, το ΔE αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά της εκάστοτε δομής και μιας επίστρωσης σιλισενίου χωρίς προσμίξεις H συν $n/2$ μόρια H_2 στο κενό. [άτομα Si: σκούρο κίτρινο χρώμα, άτομα Ag: γκρι χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα]. [170]



Σχήμα 4.19: Η προβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων (pDOS) στα άτομα Si για μια επίστρωση σιλισενίου σε ένα υπόστρωμα Ag(111). Η επίστρωση έχει 50% επικάλυψη προσμίξεων υδρογόνου. Το μηδέν στον άξονα της ενέργειας τίθεται στο επίπεδο Fermi (E_F). Η σκιασμένη περιοχή και η συμπαγής γραμμή στο διάγραμμα pDOS αντιστοιχούν σε άτομα Si με και χωρίς δεσμούς υδρογόνου αντίστοιχα. Οι ένθετες εικόνες δείχνουν την κάτοψη και την πλάγια όψη της δομής συμπεριλαμβανομένης της μερικής πυκνότητας φορτίου για ένα εύρος ενέργειας που εκτείνεται από -0.5 eV έως το E_F . [170]

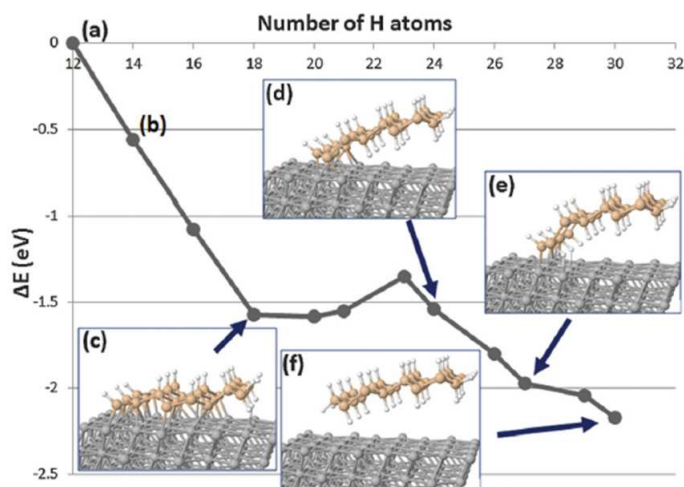
Ενώ η υψηλή επικάλυψη με υδρογόνο δεν ευνοείται ενεργειακά όταν η προσρόφηση των ατόμων H συμβαίνει μόνο στην μία πλευρά του φύλλου σιλισενίου, μπορεί να επιτευχθεί μια πιο πυκνή διαμόρφωση όταν οι προσμίξεις προστίθενται και στις δύο πλευρές της μονοατομικής μεμβράνης. Αυτή η διαδικασία πιθανόν να παρεμποδίζεται λόγω ενός ενεργειακού φράγματος στην περίπτωση μιας εκτεταμένης επίστρωσης σιλισενίου με μεγάλη επιφάνεια, καθώς απαιτείται τα άτομα H να διαπεράσουν διαμέσου της επίστρωσης [171]. Ωστόσο, η προσρόφηση ατόμων H και στις δύο πλευρές της επίστρωσης θα μπορούσε να είναι πιθανή στα άκρα του σιλισενίου. Για να ερευνηθεί αυτό το σενάριο προσομοιώθηκε μια λωρίδα σιλισενίου σε μια υπερκυψελίδα όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.20. Ξεκινώντας από μία λωρίδα χωρίς άτομα H, βρέθηκε ότι όπως και στην περίπτωση του εκτεταμένου μονοστρωματικού σιλισενίου, οι αντιδράσεις διάσπασης μορίων H_2 είναι εξώθερμες και μπορούν να οδηγήσουν στο μοτίβο υδρογόνωσης του Σχήματος 4.20(a).



Σχήμα 4.20: Υδρογόνωση μιας λωρίδας σιλισενίου σε μια επιφάνεια Ag(111). (a) Δώδεκα και (b) δεκατέσσερα άτομα υδρογόνου στην μοναδιαία κυψελίδα της λωρίδας. Τα βέλη δείχνουν τα επιπλέον δύο άτομα H στην εικόνα (b). [άτομα Si: σκούρο κίτρινο χρώμα, άτομα Ag: γκρι χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα]. [170]

Η επόμενη αντίδραση υδρογόνου σπάει έναν από τους δεσμούς $Si-Ag$ και δημιουργεί μια υδρογονούχα ομάδα $Si-H_2$ στα άκρα της μεμβράνης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20(b). Η παρουσία υδρογονούχων ομάδων πυριτίου έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες πειραματικές μελέτες υδρογόνωσης λωρίδων σιλισενίου, σε υποστρώματα Ag(110) [162, 163]. Η περαιτέρω προσθήκη υδρογόνου οδηγεί σε παρόμοια βήματα προσρόφησης και διάσπασης δεσμών $Si-Ag$ όπως απεικονίζονται στις ένθετες εικόνες του Σχήματος 4.21. Κατά αυτόν τον τρόπο, τμήματα της λωρίδας σιλισενίου σταδιακά απελευθερώνονται από το μεταλλικό υπόστρωμα με τη μορφή σιλισανίου. Τελικά, όλη η λωρίδα μετασχηματίζεται σε σιλισάνιο και αποκολλάται πλήρως από την επιφάνεια Ag [Σχήμα 4.21(f)]. Αυτή η διαδικασία αποκόλλησης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενα πειράματα υδρογόνωσης σιλισενίου σε επιφάνειες Ag(110) [162, 163]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση της παρούσας μελέτης για την επιφάνεια Ag(111), βρέθηκε ότι όλα τα βήματα υδρογόνωσης είναι εξώθερμα, με την εξαίρεση μιας αντίδρασης που μεσολαβεί και φέρει ένα ενεργειακό κόστος 0.20 eV. Ωστόσο, υπό διαρκή παροχή υδρογόνου, αυτό το μικρό ενεργειακό φράγμα μπορεί να ξεπεραστεί και να επιτευχθεί η πλήρης υδρογόνωση της μεμβράνης. Αξίζει να

σημειωθεί ότι λόγω του πεπερασμένου μεγέθους της υπερκυψελίδας, η ενέργεια να έχει υπερεκτιμηθεί στους υπολογισμούς εξαιτίας των δυνάμεων τάσης που αναπτύσσονται. Ως εκ τούτου είναι πιθανό το πραγματικό ενεργειακό φράγμα να είναι μικρότερο σε ένα αληθινό πείραμα.



Σχήμα 4.21: Ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας κατά τη διάρκεια διαδοχικών αντιδράσεων προσρόφησης ατόμων H πάνω σε μια επίστρωση σιλισενίου σε ένα υπόστρωμα Ag(111). Η λωρίδα σιλισενίου σταδιακά μετασχηματίζεται σε σιλισάνιο. Οι ένθετες εικόνες δείχνουν διατάξεις για επιλεγμένες συγκεντρώσεις ατόμων H. [άτομα Si: σκούρο κίτρινο χρώμα, άτομα Ag: γκρι χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα]. [170]

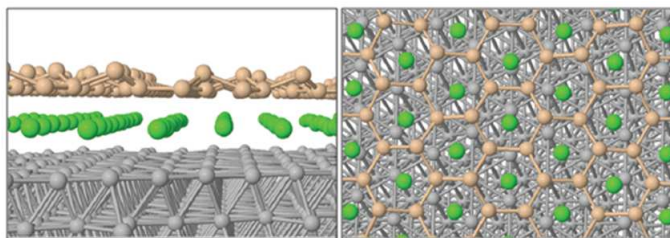
Παρεμβολή ασβεστίου

Στον κρύσταλλο της δομής CaSi_2 τα άτομα ασβεστίου παρεμβάλλονται ανάμεσα στους εξαγωνικούς δακτυλίους διαδοχικών επιπέδων Si που είναι διατεταγμένα σε μία δομή κηρήθρας. [169] Η παρεμβολή Ca είναι δυνατή και σε άλλα οιονεί-2D υλικά, όπως στο CaGe_2 , στο CaC_6 και σε νανο-γραφένια. [172, 173] Η τάση του ασβεστίου να δημιουργεί αυτές τις δομές ανοίγει την πιθανότητα για μια χημική τροποποίηση των επιστρώσεων Si σε μεταλλικά υποστρώματα. Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε αυτή η παρεμβολή ατόμων Ca, χρησιμοποιώντας υπερκυψελίδες με 4 επίπεδα ατόμων Ag και την μοναδιαία κυψελίδα $4 \times 4 - \text{I}$. Εξετάστηκαν τρία δυνατά σενάρια:

- i τα άτομα Ca να παραμένουν πάνω σε γυμνές επιφάνειες του υποστρώματος Ag
- ii τα άτομα Ca να προσροφώνται πάνω στην επίστρωση πυριτίου
- iii τα άτομα Ca να παρεμβάλλονται ανάμεσα στην επίστρωση Si και το υπόστρωμα αργύρου.

Για χαμηλές συγκεντρώσεις προσμίξεων ασβεστίου (3-5 άτομα Ca ανά μοναδιαία κυψελίδα $4 \times 4 - \text{I}$), η πιο σταθερή από τις παραπάνω τρεις δομές είναι αυτή όπου τα άτομα Ca είναι πάνω

από την επίστρωση σιλισενίου. Για αυτές τις συγκεντρώσεις ασβεστίου, το ενεργειακό κέρδος όταν τα άτομα Ca μεταπηδούν από την γυμνή επιφάνεια Ag πάνω στο φύλλο πυριτίου είναι τουλάχιστον 0.2 eV ανά άτομο Ca. Οι διατάξεις αυτές με 3,4 και 5 άτομα Ca πάνω από την μεμβράνη σιλισενίου είναι πιο σταθερές από τις ανάλογες δομές όπου οι προσμίξεις Ca παρεμβάλλονται ανάμεσα στο πυρίτιο και τον άργυρο, κατά 4.53 eV, 2.70 eV και 1.15 eV αντίστοιχα. Αντίθετα, για υψηλότερες συγκεντρώσεις με 6-9 άτομα Ca ανά κυψελίδα $4 \times 4 - I$, είναι ενεργειακά προτιμητέο για τις προσμίξεις ασβεστίου να καταλαμβάνουν θέσεις κάτω από την μεμβράνη σιλισενίου (κατά 0.3-3.9 eV).



Σχήμα 4.22: Παρεμβολή ατόμων ασβεστίου ανάμεσα σε ένα ανυψωμένο φύλλο σιλισενίου και μια επιφάνεια Ag(111). Αριστερά και δεξιά φαίνονται η πλάγια όψη και η κάτοψη του συστήματος αντίστοιχα. [άτομα Si: σκούρο κίτρινο χρώμα, άτομα Ag: γκρι χρώμα, άτομα Ca: πράσινο χρώμα]. [170]

Το Σχήμα 4.22 δείχνει την διάταξη στην περίπτωση της πλήρους παρεμβολής με 9 άτομα Ca στην μοναδιαία κυψελίδα Si $4 \times 4 - I$. Τα άτομα Ca βρίσκονται κάτω από το κέντρο των εξαγωνικών δακτυλίων πυριτίου, με μέση θέση κατά τον άξονα z περίπου 2.7 \AA πάνω από την επιφάνεια Ag. Το φύλλο σιλισενίου από την άλλη μεριά είναι τόσο ανυψωμένο όπου το απόσταση του χαμηλότερου ατόμου Si είναι περίπου 4.8 \AA από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η προβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων στα άτομα πυριτίου (pDOS) αποκαλύπτει ότι η μεμβράνη σιλισενίου είναι μεταλλική για υψηλές συγκεντρώσεις Ca. Ωστόσο, περίπου στα 0.2 eV (για τα 9 άτομα Ca) και 0.3 eV (για τα 6 άτομα Ca) πάνω από την επιφάνεια Fermi υπάρχει ένα σημείο όπου η πυκνότητα καταστάσεων για το πυρίτιο μηδενίζεται.

Ελέγχθηκε, επίσης, η πιθανότητα τροποποίησης της επικάλυψης σιλισενίου με άτομα λιθίου [174], ωστόσο προέκυψε ότι τα άτομα Li δεν παρεμβάλλονται ανάμεσα στην μεμβράνη Si και στο μεταλλικό υπόστρωμα. Αντίθετα είναι ενεργειακά προτιμητέο οι προσμίξεις Li να παραμείνουν πάνω από την επίστρωση Si. Παρ' όλα αυτά, η αποδεδειγμένη ανάπτυξη σιλισενίου σε διάφορα υποστρώματα [44, 127, 156] σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μπορούν να παρεμβληθούν άλλου είδους άτομα ανάμεσα στα επίπεδα σταθερών δομών κηρήθρας [169], αφήνει το πεδίο ανοιχτό για μελλοντικές μελέτες.

Συμπεράσματα

Χρησιμοποιώντας την θεωρία DFT βρέθηκε ότι επικαλύψεις σιλισενίου πάνω σε υποστρώματα Ag(111) μπορούν να υδρογονωθούν πλήρως ή μερικώς, ανάλογα με το αν τα άτομα H μπορούν να αντιδράσουν με μία ή δύο από τις πλευρές της μεμβράνης. Στην δεύτερη περίπτωση, κατά τη διάρκεια της προσρόφησης υδρογόνου, η μεμβράνη σταδιακά μετασχηματίζεται από σιλισένιο σε σιλισάνιο, έναν ημιαγωγό μεγάλου χάσματος, και τελικά αποσπάται από το υπόστρωμα. Από την άλλη μεριά, η παροχή ασβεστίου οδηγεί σε παρεμβολή ατόμων Ca ανάμεσα στην επίστρωση σιλισενίου και την επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου. Παρόλο που το φύλλο ανυψώνεται από το υπόστρωμα, παραμένει μεταλλικό. Αυτή η διαδικασία προσφέρει κάποιες κατευθυντήριες γραμμές για άλλες χημικές παρεμβολές που ίσως να μπορούν να αλλάξουν την αγωγιμότητα της μεμβράνης σιλισενίου.

Κεφάλαιο 5

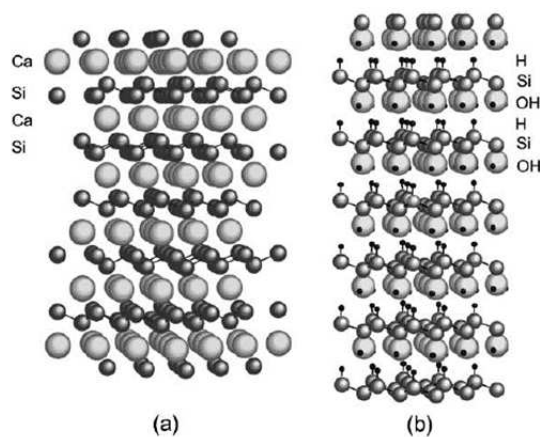
Χημικά Παράγωγα Διδιάστατων Δομών Πυριτίου και Γερμανίου

Παρά το γεγονός ότι η επιφάνεια του ελεύθερου σιλισενίου είναι χημικά αντιδραστική λόγω των εκτεθειμένων δεσμών sp^3 , η χημική τροποποίηση της μεμβράνης μπορεί να οδηγήσει σε σταθερά διδιάστατα φύλλα όταν αυτοί οι ακόρεστοι δεσμοί αδρανοποιηθούν. Πέρα, λοιπόν, από το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για καθαρό σιλισένιο και γερμανένιο, εξίσου σημαντική είναι η μελέτη των χημικά τροποποιημένων αναλόγων τους (π.χ. με άτομα H ή I) καθώς οι περισσότερες τεχνικές ανάπτυξης αυτών των διδιάστατων υλικών οδηγούν συνήθως σε τροποποιημένες μεμβράνες. Μάλιστα το ενδιαφέρον για αυτά τα 2D υλικά από Si και Ge υπήρχε ήδη πολύ πριν κατασκευαστεί το σιλισένιο πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Η σύνθεση διδιάστατων μεμβρανών Si μπορεί να επιτευχθεί με top-down τεχνικές οι οποίες περιλαμβάνουν την χημική και μηχανική επεξεργασία του διπυριτικού ασβεστίου ($CaSi_2$), ενός κρυστάλλου στον οποίο το πυρίτιο σχηματίζει ήδη διδιάστατα φύλλα με την γεωμετρία του σιλισενίου και αποτελεί τον κατάλληλο χημικό πρόδρομο. Επιπρόσθετα, οι ενδεχόμενες αλλαγές που μπορεί να επιφέρει αυτή η χημική τροποποίηση στις ιδιότητες των μεμβρανών Si και Ge μπορεί να οδηγήσουν σε νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν διδιάστατες μεμβράνες Si και Ge αδρανοποιημένες με H, I ή μόρια ακετονιτριλίου (CH_3CN). Εν γένει, οι επιδράσεις του υδρογόνου στα ηλεκτρονικά υλικά είναι περίπλοκες, σε ορισμένες περιπτώσεις επιζήμιες και σε άλλες ωφέλιμες [152, 175]. Η χημική τροποποίηση έχει προταθεί ως μια τεχνική σταθεροποίησης νανოსωλήνων που βασίζονται στο πυρίτιο και το γερμάνιο [176, 177].

5.1 Διδιάστατες δομές Si μέσω χημικής αποφλοιώσης

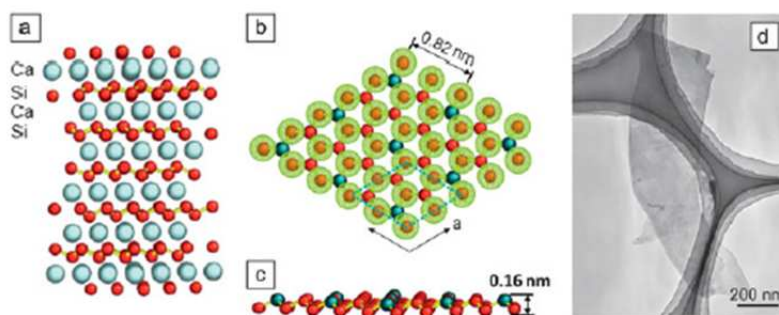
Ο κρύσταλλος CaSi_2 έχει εξαγωνική δομή και αποτελείται από διδιάστατα επίπεδα πυριτίου, μέσα στα οποία τα άτομα σχηματίζουν μια γεωμετρία παρόμοια με την επιφάνεια $\text{Si}(111)$ του διαμαντιού και καθ' επέκταση παρόμοια με το σιλισένιο (Σχήμα 5.1)[178, 179]. Τα επίπεδα αυτά είναι διαχωρισμένα μεταξύ τους μέσω στρώσεων ατόμων ασβεστίου, ωστόσο δεν πρόκειται για έναν κρύσταλλο van der Waals, όπως ο γραφίτης, αλλά για έναν ιοντικό κρύσταλλο ($\text{Ca}^{2+}(\text{Si}^-)_2$). Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Si και Ca δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς ανάμεσα στα διαφορετικά επίπεδα κάτι που πρακτικά δεν επιτρέπει την μηχανική αποφλοιώση. Στην χημική αποφλοιώση ωστόσο, η βασική ιδέα είναι να προσμιχθούν άλλα άτομα ή ιόντα μέσα στον αρχικό κρύσταλλο ώστε να διαχωριστούν τα γειτονικά στρώματα μεταξύ τους. Αυτή η τεχνική ανήκει στην κατηγορία των τοποτακτικών ή αλλιώς τοποχημικών αντιδράσεων (topotactic or topochemical reactions) κατά τις οποίες η δομή του τελικού παραγώγου της αντίδρασης καθορίζεται από την δομή του αρχικού κρυστάλλου, διατηρώντας μερικές από τις αρχικές συμμετρίες του πλέγματος. Ένα παράδειγμα είναι η αφαίρεση των ατόμων Ca από τον κρύσταλλο CaSi_2 μέσω τοποτακτικών αντιδράσεων με HCl, τεχνική γνωστή ως σύνθεση Wöhler [180] η οποία ανακαλύφθηκε το 1863. Ανάλογα με τις ακριβείς συνθήκες των πειραμάτων (π.χ. θερμοκρασία, ποσοστό διάλυσης HCl σε νερό), αυτή η διεργασία μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση δύο διαφορετικών δομών πυριτίου, του (Kautskys') siloxene ($\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$) [168, 181, 182] και του polysilane (Si_6H_6) [168, 183, 184]. Οι δύο αυτές δομές αποτελούν τροποποιημένες χημικές ενώσεις του σιλισενίου οι οποίες διατηρούν την διδιάστατη δομή των επιπέδων Si του αρχικού κρυστάλλου CaSi_2 , όμως περιέχουν είτε ομάδες υδροξυλίου είτε υδρογόνα με ισχυρούς δεσμούς πάνω στα άτομα Si. Παρόλο που σε αυτές τις μελέτες [168, 168, 181–184] είχε αναγνωριστεί από τους ερευνητές πως τα επίπεδα των siloxene και polysilane αποτελούν διδιάστατες δομές, δεν έγινε πειραματική προσπάθεια να απομονωθούν τα μονοατομικά φύλλα, καθώς δεν είχε ανακαλυφθεί ακόμη το γραφένιο και τα διδιάστατα υλικά δεν ήταν στο προσκήνιο.

Το 2005 οι Nakano et al. [164] κατάφεραν για πρώτη φορά να συνθέσουν ελεύθερα διδιάστατα νανοφύλλα (nanosheets) (Σχήμα 5.1) από κρυστάλλους siloxene. Το 2006 σε μια νέα μελέτη [165] η ίδια επιστημονική ομάδα κατάφερε μέσω χημικής αποφλοιώσης να συνθέσει μονοατομικά επίπεδα πυριτίου, αυτήν τη φορά από έναν κρύσταλλο CaSi_2 με προσμίξεις ατόμων Mg. Αυτές οι προσμίξεις έχουν την επίδραση να μειώσουν το συνολικό φορτίο στα αρνητικά φορτισμένα επίπεδα Si ελαττώνοντας την ιοντική αλληλεπίδραση μεταξύ Ca και Si στα γειτονικά επίπεδα. Στην συνέχεια, μέσω χημικών αντιδράσεων με υδροχλωρική προπυλαμίνη (propylamine hydrochloride) επιτυγχάνεται η εξαγωγή (deintercalation) των ατόμων Ca. Η όλη διεργασία οδηγεί στην σύνθεση μονοατομικών φύλλων σιλισενίου τα οποία έχουν προσμίξεις ατόμων Mg στο εσωτερικό της δομής,



Σχήμα 5.1: (a) Πλάγια αναπαράσταση του κρυστάλλου CaSi_2 όπου είναι εμφανή τα διαδοχικά επίπεδα από άτομα Si (σκούρες σφαίρες) και Ca (ανοιχτές σφαίρες). (b) Η δομή siloxene που δημιουργείται μετά από χημική αποφλοιώση του κρυστάλλου CaSi_2 . Ανάμεσα στα επίπεδα Si υπάρχουν προσμίξεις ατόμων H και O.

αλλά και ατόμων O στις εκτεθειμένες επιφάνειες των φύλλων (Σχήμα 5.2). Μετέπειτα έρευνες επικεντρώθηκαν σε πιά σύνθετες δομές, δείχνοντας ότι μέσω κατάλληλων χημικών αντιδράσεων του polysilane (Si_6H_6), με βρωμιούχο φαινυλομαγνήσιο (phenyl bromide) [167] ή δεκυλαμίνη (n-decylamine) [166] μπορεί να επιτευχθεί η κατασκευή διδιάστατων μεμβρανών πυριτίου τροποποιημένων με οργανικές ομάδες αντί για υδρογόνο.



Σχήμα 5.2: (a) Πλάγια αναπαράσταση του κρυστάλλου CaSi_2 όπου είναι εμφανή τα διαδοχικά επίπεδα από άτομα Si (κόκκινες σφαίρες) και Ca (μπλε σφαίρες). (b – c) Κάτοψη και πλάγια όψη των διδιάστατων δομών που δημιουργούνται μετά από χημική αποφλοιώση ενός κρυστάλλου CaSi_2 ο οποίος έχει προσμίξεις ατόμων Mg (σκούρο μπλε χρώμα). Το επίπεδο είναι “καλυμμένο” με άτομα οξυγόνου και από τις δύο πλευρές τα οποία δεν απεικονίζονται στο σχήμα. (d) Εικόνα TEM ενός τέτοιου επιπέδου. [165]

Μια κοινή επίδραση όλων των προαναφερθέντων τύπων χημικής αποφλοιώσης είναι πως τα μονοατομικά φύλλα πυριτίου που προκύπτουν περιέχουν προσμίξεις από ξένα άτομα (H, O, C, Mg) τα οποία μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί τρόπος να αφαιρεθούν. Ωστόσο, εάν μια τέτοιου είδους χημική τροποποίηση είναι ούτως ή άλλως επιθυμητή για κάποια τεχνολογική εφαρμογή (π.χ. άνοιγμα

ενεργειακού χάσματος), τότε αυτή η επίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ως επιπρόσθετο πλεονέκτημα. Όπως θα γίνει αντιληπτό στις επόμενες ενότητες, τα χημικά τροποποιημένα ανάλογα του σιλισενίου και του γερμανενίου εμφανίζουν ιδιότητες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε πολύ σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, κάτι που δίνει ακόμη μεγαλύτερη βαρύτητα στο γεγονός ότι έχει επιτευχθεί πειραματικά η κατασκευή τους.

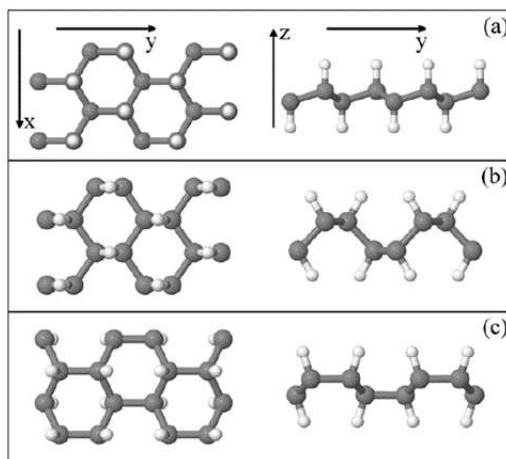
5.2 Υδρογόνωση ελεύθερων μεμβρανών Si και Ge

Ως υδρογόνωση ονομάζεται η διαδικασία χημικής αντίδρασης ενός μορίου υδρογόνου με μια επιφάνεια ή ένα μόριο. Αυτή η προσθήκη ατόμων υδρογόνου είναι μια από τις συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να συμπληρωθούν οι ακόρεστοι δεσμοί ενός συστήματος. Στην χημεία οι υδρογονάνθρακες οι οποίοι σχηματίζουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό είναι γνωστοί ως αλκένια (alkenes), ενώ οι υδρογονάνθρακες που έχουν αποκλειστικά μονούς δεσμούς ονομάζονται αλκάνια (alkanes). Από αυτόν τον ορισμό παίρνει το γραφένιο (graphene) το όνομά του καθώς περιέχει διπλούς δεσμούς (π , σ) μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Διατηρώντας την ίδια ορολογία, ένα πλήρως υδρογονωμένο φύλλο γραφενίου είναι γνωστό ως γραφάνιο (graphane, CH) καθώς τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν αποκλειστικά μονούς δεσμούς.

Γραφάνιο (Graphane)

Η υδρογόνωση του γραφενίου είναι από τις πρώτες χημικές διαδικασίες που μελετήθηκαν στην βιβλιογραφία, καθώς σε αρκετά πειράματα συχνά προέκυπταν υδρογονωμένα δείγματα. Θεωρητικές [185] και πειραματικές [186] μελέτες έχουν δείξει ότι η υδρογόνωση φύλλων γραφενίου τα μετασχηματίζει στο γραφάνιο, ένα διδιάστατο υλικό με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Το γραφάνιο αποτελεί μια σταθερή δομή με ενέργεια δέσμευσης συγκρίσιμη με αυτήν άλλων υδρογονανθράκων όπως το βενζόλιο (benzene), το κυκλοεξάνιο cyclohexane και το πολυαιθυλένιο polyethylene [185]. Όταν άτομα υδρογόνου προσροφώνται στο διδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα κηρήθρας του γραφενίου και στις δύο πλευρές του επιπέδου, μετατρέπουν τον τύπο του υβριδισμού από sp^2 σε sp^3 , δημιουργούν την χαρακτηριστική τετραεδρική τοπική γεωμετρία δεσμών και ανοίγουν ένα ενεργειακό χάσμα [41, 157, 158, 185, 187, 188]. Ανάλογα με την διάταξη των δεσμευμένων ατόμων υδρογόνου, το υδρογονωμένο φύλλο μπορεί να υιοθετήσει διαφορετικούς σχηματισμούς. Στην περίπτωση του γραφανίου, οι υπολογιστικές μελέτες έχουν δείξει [185, 187, 189–191] ότι η πιο σταθερή διαμόρφωση είναι η λεγόμενη διάταξη chair της οποίας η αντίστοιχη γεωμετρία φαίνεται στο Σχήμα 5.3a. Οι άλλοι δύο σχηματισμοί απεικονίζονται στα Σχήματα 5.3b και 5.3c και αποτελούν τις γεωμετρίες washboard και boat αντίστοιχα [187, 189–191].

Παρόλο που το washboard γραφάνιο είναι λιγότερο σταθερό από την διαμόρφωση chair, τα δύο



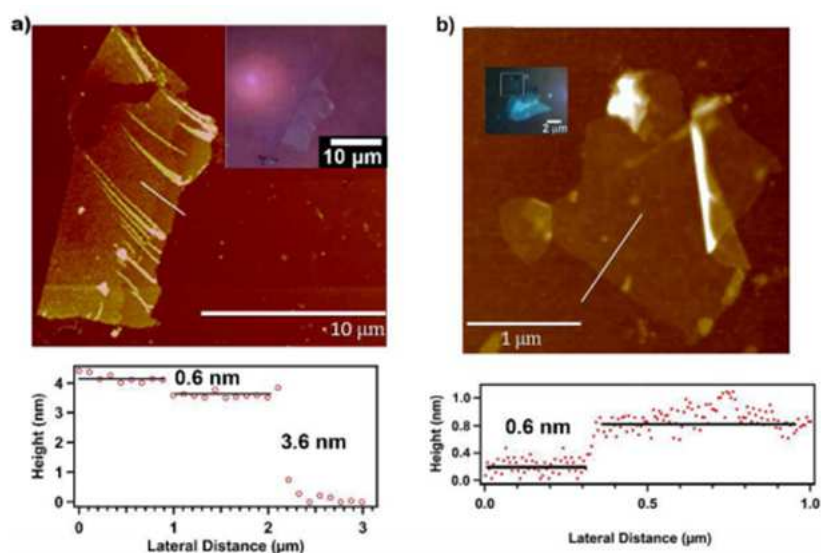
Σχήμα 5.3: Κάτοψη (αριστερά) και πλάγια όψη (δεξιά) διαφορετικών διαμορφώσεων του γραφάνιου: (a) chair, (b) washboard, (c) boat. [άτομα C: γκρι χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα].

πολύμορφα μπορεί να συνυπάρξουν σε ένα φύλλο γραφάνιου όταν αυτό υπόκειται σε μονοαξονική συμπίεση [187]. Κατά αυτόν τον τρόπο, δύναται να κατασκευαστούν υπερκυψελίδες γραφάνιου με εναλλασσόμενα τμήματα chair και washboard. Το υλικό παίρνει τον σχηματισμό ενός μοτίβου zig-zag, όπου τα αντίστοιχα τμήματα chair και washboard είναι μεν επίπεδα, αλλά σχηματίζουν μια γωνία μεταξύ τους που μεταβάλλεται ανάλογα με την συμπίεση.

Σιλισάνιο-Γερμανάνιο (Silicane-Germanane)

Επεκτείνοντας την ιδέα της χημικής τροποποίησης στο πυρίτιο και το γερμάνιο, μετέπειτα έρευνες μελέτησαν τις ιδιότητες των υδρογονωμένων παράγωγων του σιλισενίου και του γερμανενίου, τα οποία είναι γνωστά ως σιλισάνιο (silicane, SiH) και γερμανάνιο (germanane, GeH) αντίστοιχα [41, 96, 157–160, 163, 192–199]. Αποδείχθηκε πως, όπως και στο γραφάνιο, όταν άτομα υδρογόνου προσροφώνται στο διδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα κηρήθρας μετατρέπουν τον τύπο του υβριδισμού αποκλειστικά σε sp^3 . Στο σιλισένιο ο παράγοντας λυγισμού είναι 0.44 \AA και ο υβριδισμός της δομής είναι μια μίξη των $sp^2 - sp^3$. Η πλήρης υδρογόνωση αυξάνει τον λυγισμό στα 0.72 \AA , υιοθετείται πλήρως ο υβριδισμός sp^3 και ανοίγει ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων κοντά στα 3-4 eV [158].

Όσο για το γερμανάνιο, η πρώτη πλήρης υδρογονωμένη μεμβράνη GeH κατασκευάστηκε πειραματικά το 2013 από τους Bianco et al. [172] μέσω τοποχημικής αποφλοίωσης ενός κρυστάλλου CaGe_2 . Οι μονοατομικές μεμβράνες αποδείχθηκε πως παρέμεναν σταθερές μέχρι την θερμοκρασία των $75 \text{ }^\circ\text{C}$, όμως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε πως το υλικό γινόταν άμορφο και έχανε τα άτομα υδρογόνου. Οι ερευνητές κατάφεραν επίσης να μεταφέρουν τις μονοατομικές δομές πάνω σε επιφάνειες SiO_2/Si μέσω μηχανικής αποφλοίωσης (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4: Μικρογραφία AFM (πάνω πλαίσιο), υψομετρικό προφίλ (κάτω πλαίσιο) και μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου (ένθετο πλαίσιο) για (a) 6 - 7 επίπεδα GeH ή (b) μια μονοατομική μεμβράνη GeH, πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO₂/Si. [172]

Μεθοδολογία

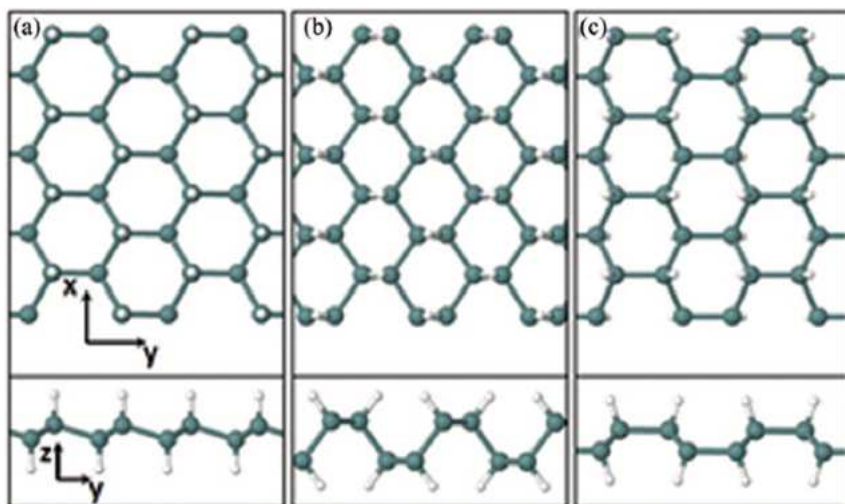
Για τους υπολογισμούς DFT χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πακέτο VASP [87], μία βάση επιπέδων κυμάτων με ενεργειακό κατώφλι 300 eV και η μέθοδος PAW [88] για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των ατομικών πυρήνων. Οι επιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης βασίστηκαν στην προσέγγιση GGA μέσω του ψευδοδυναμικού PW91 [86]. Για την μελέτη της μονοαξονικής συμπίεσης κατασκευάστηκαν υπερκυψελίδες 32 ατόμων Ge ή Si και 32 ατόμων H με μία μεγάλη διάσταση κατά μήκος της κατεύθυνσης y. Ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας βασίστηκε στην μέθοδο Monkhorst-Pack και το μέγεθος του πλέγματος των σημείων k στον αντίστροφο χώρο για τις υπερκυψελίδες ήταν $8 \times 1 \times 1$. Όλα τα άτομα αφέθηκαν ελεύθερα να μετακινηθούν έως ότου υπάρξει σύγκλιση της ολικής ενέργειας εντός 10^{-4} eV. Η απόσταση μεταξύ των απομονωμένων φύλλων κατά την κατεύθυνση z ήταν τουλάχιστον 20 Å ακόμη και στις περιπτώσεις όπου εμφανίζονται μεγάλες πτυχώσεις. Για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων στις θεμελιώδεις κυψελίδες η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο των τετραέδρων [90] και ένα πλέγμα $29 \times 29 \times 1$ σημείων k.

Μονοαξονική συμπίεση γερμανανίου

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν οι ιδιότητες διδιάστατων μεμβρανών GeH και SiH και η απόκρισή τους στην εφαρμογή μονο-αξονικής συμπίεσης [161]. Το γερμανάνιο, όπως και το γραφάνιο, μπορεί εμφανίσει διαφορετικές διαμορφώσεις ανάλογα με την διάταξη των ατόμων

υδρογόνου σε σχέση με το εξαγωνικό φύλλο κηρήθρας. Το Σχήμα 5.5 δείχνει τα τρία πολύμορφα GeH τα οποία είναι γνωστά ως chair (C – GeH), washboard (W – GeH) και boat (B – GeH) γερμανάνιο.

- Στην διάταξη chair τα υδρογόνα που σχηματίζουν τους δεσμούς Ge–H σε γειτονικά άτομα γερμανίου βρίσκονται σε αντίθετες θέσεις σε σχέση με το επίπεδο της δομής. Αυτό το μοτίβο συνεχίζει σε όλη την επιφάνεια του γερμανανίου με τα άτομα υδρογόνου να εναλλάσσονται πάνω και κάτω από την μεμβράνη κατά μήκος των δύο κατευθύνσεων της δομής.
- Στην διάταξη washboard τα άτομα υδρογόνου κατά μήκος της κατεύθυνσης zig-zag του γερμανανίου (άξονας x) βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου, ενώ κατά μήκος της κατεύθυνσης armchair (άξονας y) οι θέσεις τους εναλλάσσονται ανά δύο άτομα υδρογόνου. Η ακολουθία κατά μήκος της κατεύθυνσης armchair είναι δύο άτομα υδρογόνου πάνω από το επίπεδο, ακολουθούμενα από δύο άτομα υδρογόνου κάτω από το επίπεδο και ούτω καθ' εξής.
- Τέλος, στην διαμόρφωση boat, τα άτομα υδρογόνου εναλλάσσονται κατά μήκος της κατεύθυνσης zig-zag (άξονας x), ενώ κατά μήκος της κατεύθυνσης armchair (άξονας y) εναλλάσσονται ανά δύο με την ακολουθία δύο πάνω, δύο κάτω.



Σχήμα 5.5: Πολύμορφα γερμανανίου: (a) chair, (b) washboard και (c) boat διατάξεις. [161] Το άνω τμήμα των εικόνων δείχνει την κάτοψη και το κάτω τμήμα την πλάγια όψη των δομών [άτομα Ge: πράσινο χρώμα, άτομα H: λευκό χρώμα]

Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τα αποτελέσματα για τις βέλτιστες πλεγματικές παραμέτρους των μοναδιαίων κυψελίδων κάθε δομής. Πρέπει να τονιστεί ότι η θεμελιώδης κυψελίδα του chair γερμανανίου είναι τριγωνική και περιέχει μόνο τέσσερα άτομα συνολικά (2 Ge, 2 H). Τα στοιχεία

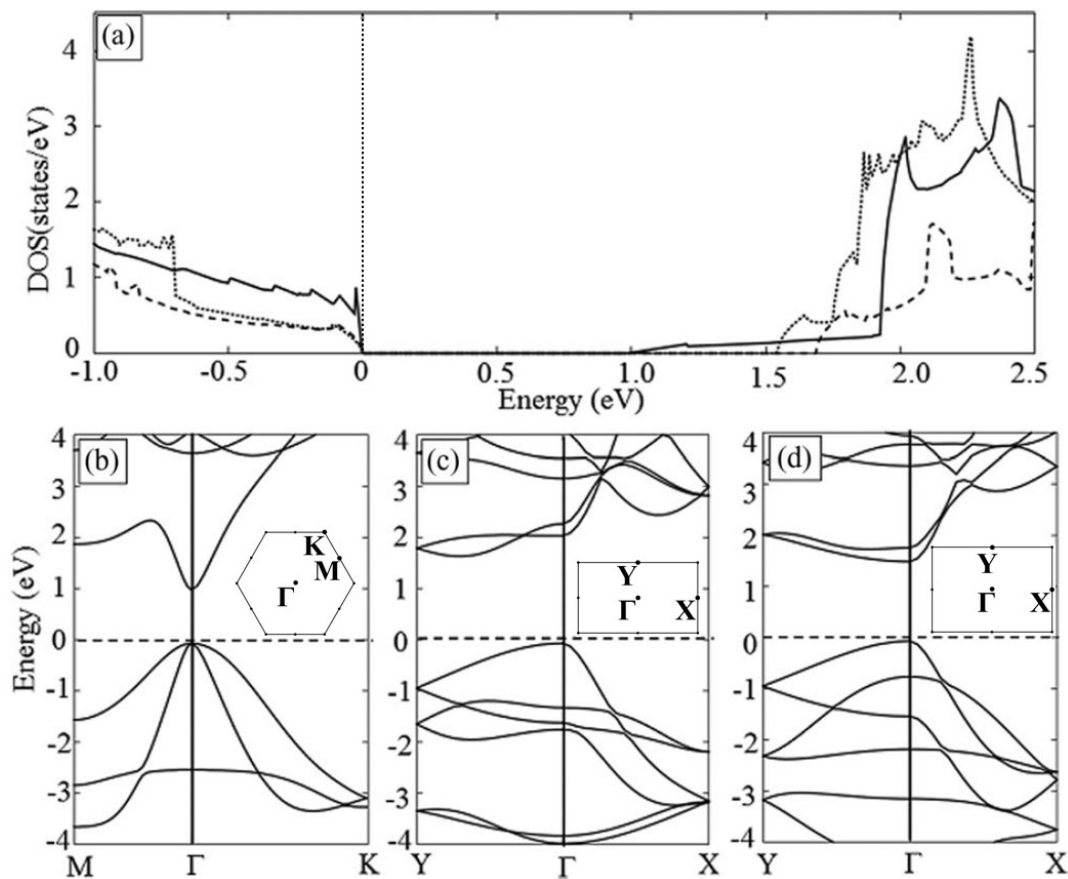
του Πίνακα 5.1 για το chair GeH δεν αναφέρονται στην θεμελιώδη κυψελίδα, αλλά σε μια συμβατική ορθογώνια μοναδιαία κυψελίδα με συνολικά οκτώ άτομα (4 Ge, 4 H), έτσι ώστε να μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τις πλεγματικές παραμέτρους των δομών washboard και boat. Προκύπτει ότι η δομή chair GeH είναι η πιο σταθερή από τα τρία πολύμορφα, με ενεργειακή διαφορά 22.3 meV/Ge και 25.5 meV/Ge από τα W – GeH και B – GeH αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των πλεγματικών παραμέτρων και της σχετικής σταθερότητας βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες DFT. [41, 158, 159, 199]

	Chair	Washboard	Boat
a (Å)	4.06	4.06	4.03
b (Å)	7.11	5.72	6.84
E (meV)	0.00	22.3	25.5

Πίνακας 5.1: Πλεγματικές παράμετροι (a και b) και οι σχετικές ενέργειες (E) σε meV ανά άτομο Ge για τα πολύμορφα γερμανίου chair (C – GeH), washboard (W – GeH) και boat (B – GeH) που απεικονίζονται στο Σχήμα 5.5

Οι τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις του GeH είναι όλες ημιαγώγιμες, όμως εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος (E_g). Όπως συνεπάγεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα DOS του Σχήματος 5.6, το ενεργειακό χάσμα του C – GeH είναι 0.97 eV, ενώ οι αντίστοιχες τιμές E_g για τα W – GeH και B – GeH είναι 1.70 eV και 1.56 eV. Τα διαγράμματα των ηλεκτρονιακών ζωνών του Σχήματος 5.6 αποκαλύπτουν ότι τα C – GeH και B – GeH έχουν άμεσα ενεργειακά χάσματα στο σημείο Γ , ενώ το χάσμα του W – GeH είναι έμμεσο. Η τιμή του χάσματος του C – GeH είναι πολύ κοντά στην τιμή που αναφέρεται σε μια προηγούμενη μελέτη DFT-GGA. [41] Από την άλλη, υπολογισμοί DFT-LDA βρίσκουν μεγαλύτερο χάσμα για το C – GeH [158, 159] (περίπου 1.4 - 1.5 eV) και μικρότερη τιμή για το B – GeH (1.3 eV) [159]. Είναι γνωστό ωστόσο ότι οι προσεγγίσεις LDA και GGA υποεκτιμούν το ενεργειακό χάσμα. Συμπεριλαμβάνοντας διορθώσεις πέραν της θεωρίας DFT μέσω υβριδικών συναρτησιακών (hybrid functionals) ή υπολογισμών GW, οι τιμές μετατοπίζονται στα 3.5 eV και 2.9 eV για τα C – SiH και B – GeH αντίστοιχα [159]. Σε άλλες μελέτες GW [197] βρέθηκε ένα αρκετά πιο μικρό χάσμα για το C – GeH (2.4 eV), τιμή η οποία είναι πιο συνεπής με το μικρότερο $E_g = 0.93$ eV της DFT-GGA. Σε γενικές γραμμές η σύγκριση μεταξύ των ενεργειακών χάσμάτων που υπολογίζονται με διαφορετικές τεχνικές (με ή χωρίς διορθώσεις πέραν της DFT) αποκαλύπτουν πως η επιλογή του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης παίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην πρόβλεψη της τιμής του E_g .

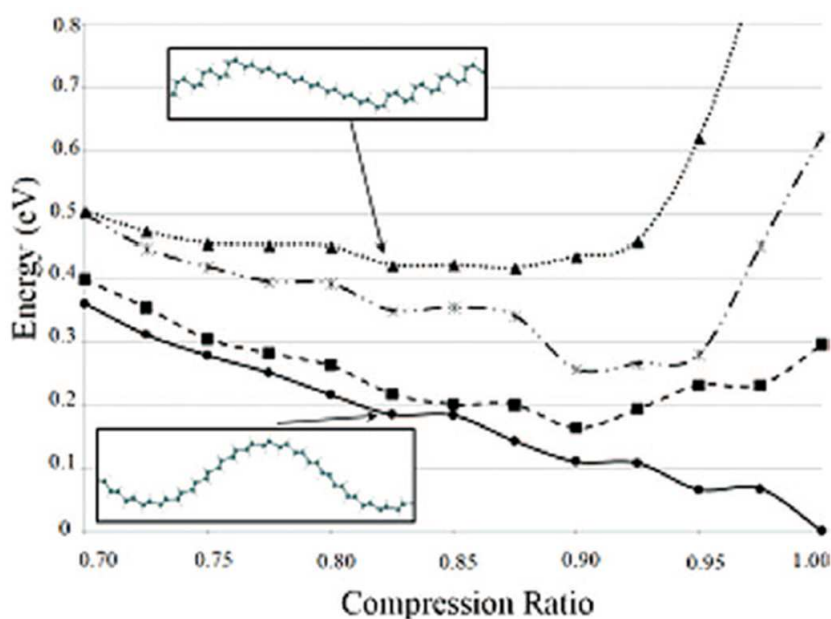
Δεδομένου ότι τα πολύμορφα C – GeH, W – GeH και B – GeH έχουν σημαντικές διαφορές στις



Σχήμα 5.6: Το πλαίσιο (a) εμφανίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τις δομές γερμανιού chair (ενιαία γραμμή), washboard (διακεκομμένη γραμμή με παύλες) και boat (διακεκομμένη γραμμή με τελείες). Τα πλαίσια (b)-(d) δείχνουν τα ηλεκτρονικά διαγράμματα ζωνών για τις ίδιες γεωμετρίες [chair (b), washboard (c) και boat (d)]. Οι ένθετες εικόνες απεικονίζουν την πρώτη ζώνη Brillouin της κάθε δομής μαζί με τα αντίστοιχα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μέγιστο της ζώνης σθένους σε όλες τις περιπτώσεις τίθεται στην ενέργεια 0 eV. [161].

ηλεκτρονικές τους ιδιότητες ενώ παράλληλα είναι συμβατά μεταξύ τους σε σχέση με τις χημικές τους ιδιότητες, ίσως μπορούν να συνδυαστούν σε νέες υβριδικές δομές με επιμέρους τμήματα που να εμφανίζουν διαφορετικό ενεργειακό χάσμα. Οι πλεγματικές παράμετροι από τον Πίνακα 5.1 δείχνουν ότι αυτό το σενάριο θα μπορούσε ενδεχομένως να υλοποιηθεί, εάν εφαρμοστεί μονοαξονική συμπίεση σε ένα φύλλο γερμανιού κατά μήκος της y -κατεύθυνσης του Σχήματος 5.5. Τα C-GeH και W-GeH έχουν σχεδόν μηδενική αναντιστοιχία πλεγματικών παραμέτρων κατά μήκος της x -κατεύθυνσης, η οποία θα μπορούσε έτσι να αποτελέσει ένα όριο (boundary) χωρίς να αναπτύσσονται δυνάμεις λόγω τάσης ανάμεσα στα chair και washboard τμήματα. Από την άλλη, η πλεγματική παράμετρος b του W-GeH είναι πολύ μικρότερη από αυτή του C-GeH. Συνεπώς η δημιουργία μιας υπερδομής chair-washboard θα μπορούσε να είναι ένας τρόπος ώστε το γερμανάνιο να απορροφήσει μονοαξονική συμπίεση κατά μήκος της κατεύθυνσης y . Παρόμοιες συνθήκες επιτρέπουν τον σχηματισμό υπερδομών γραφενίου όπως έχει βρεθεί σε προηγούμενες θεωρητικές

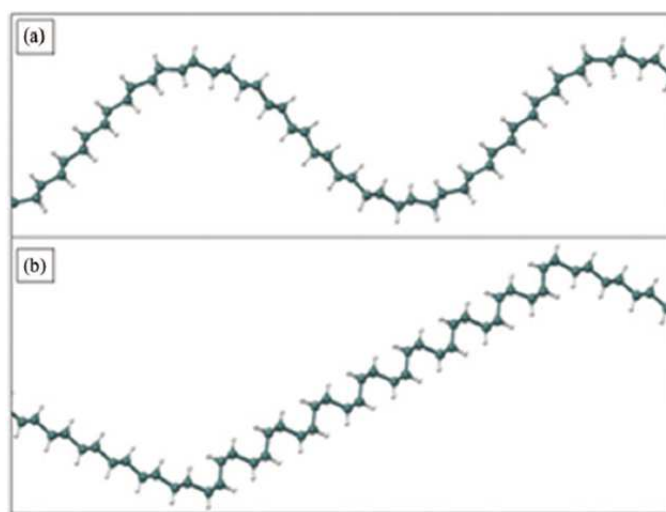
μελέτες [187]. Ένας εναλλακτικός τρόπος για να απορροφήσει το γερμανάνιο την συμπίεση είναι η δημιουργία κυματισμών/λυγισμού της διδιάστατης μεμβράνης. Μελετήθηκαν και τα δύο αυτά σενάρια για υπερκυφελίδες με μεταβλητό αριθμό εναλλασσόμενων λωρίδων chair και washboard που εκτείνονται παράλληλα με την κατεύθυνση x . Το Σχήμα 5.7 δείχνει τις ενεργειακές διαφορές για αρκετές από αυτές τις δομές όταν βρίσκονται υπό συμπίεση κατά τον άξονα y . Τα αποτελέσματα αναφέρονται σε υπερκυφελίδες με 32 άτομα Ge και 32 άτομα H με μικτή περιεκτικότητα σε chair και washboard. Η ενέργεια εμφανίζεται ως συνάρτηση του λόγου συμπίεσης λ , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της πλεγματικής παραμέτρου b της κάθε συμπίεσμνης δομής προς την τιμή ισορροπίας b του ασυμπίεστου chair γερμανανίου. Για λόγο συμπίεσης $\lambda = 1.00$ η περιοδικότητα της μεγάλης κατεύθυνσης (άξονας y) της υπερκυφελίδας ήταν 56.88 \AA και της μικρής κατεύθυνσης (άξονας x) 4.06 \AA . Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη και κάτω από ακραία συμπίεση σε πολύ χαμηλό $\lambda = 0.70$, η ενέργεια του συστήματος αυξάνεται μόνο κατά 6 meV ανά άτομο Ge συγκριτικά με το επίπεδο C – GeH όπου $\lambda = 1.00$. Η εμφάνιση μεγάλης ημιτονοειδούς καμπύλωσης φαίνεται να είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος ώστε το γερμανάνιο να απορροφήσει ακραίες τιμές συμπίεσης.



Σχήμα 5.7: Μεταβολές της ολικής ενέργειας κατά την συμπίεση γερμανανίου (GeH) στην κατεύθυνση y του Σχήματος 5.5. Η οριζόντια μεταβλητή είναι ο λόγος συμπίεσης (λ) ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της πλεγματικής παραμέτρου b της κάθε συμπίεσμνης δομής προς την τιμή ισορροπίας b του ασυμπίεστου chair GeH. Τα δεδομένα που απεικονίζονται με κύκλους είναι για την διάταξη 100% chair με ημιτονοειδή καμπύλωση. Τα αποτελέσματα για τις διάφορες δομές που περιέχουν ένα μείγμα από τμήματα chair και washboard απεικονίζονται με τετράγωνα (12.5% washboard), αστερίσκους (25% washboard) και τρίγωνα (50% washboard). [161]

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7 δείχνουν ότι, για λ κάτω από 0.90, η

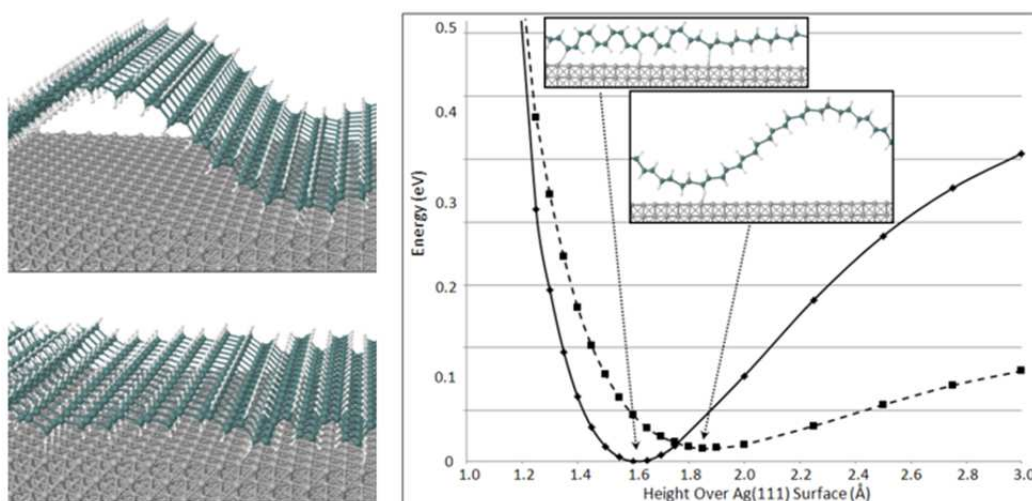
υβριδική δομή chair-washboard 12.5% (η οποία περιέχει 1 ζεύγος λωρίδων washboard σε μια υπερκυψελίδα 32 ατόμων Ge) αρχίζει να “ανταγωνίζεται” σε σταθερότητα την καμπυλωμένη γεωμετρία 100% chair. Αυτό το αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με την περίπτωση του γραφανίου [187] και, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, του σιλισανίου. Ωστόσο, σε αντίθεση με αυτά τα δύο άλλα διδιάστατα υλικά, στο γερμανίο οι υβριδικές C–W δομές με μεγαλύτερη περιεκτικότητα washboard (25% και 50%) παραμένουν υψηλότερες σε ενέργεια για συμπίεση μέχρι και $\lambda = 0.70$. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και για μεγαλύτερες υπερκυψελίδες με 64 άτομα Ge και 64 άτομα H συνολικά, όπου για παράδειγμα για $\lambda = 0.90$ διαπιστώνεται ότι η ενέργεια της γεωμετρίας C–W με 50% περιεκτικότητα σε washboard είναι ενεργειακά υψηλότερη κατά 0.33 eV από την αντίστοιχη διάταξη C–GeH με κυματισμούς (δηλαδή χωρίς washboard περιεχόμενο). Όπως απεικονίζεται στο ένθετο του Σχήματος 5.7 και στο Σχήμα 5.8, η δομή C–W υιοθετεί ένα προφίλ zig-zag όταν βρίσκεται υπό συμπίεση. Τα τμήματα chair και washboard παραμένουν επί μέρους επίπεδα, όμως σχηματίζουν μεταξύ τους μία γωνία που αλλάζει ανάλογα με το λ . Στην περίπτωση του γραφανίου [187] αυτός ο τύπος διαμόρφωσης C–W 50%-50% είναι πιο σταθερός συγκριτικά με την καμπυλωμένη δομή 100% chair. Για το γερμανάνιο ωστόσο, με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα, χρειάζεται ένας άλλος μηχανισμός για να μπορέσει να σταθεροποιηθεί μια υπερδομή C–W με υψηλή περιεκτικότητα σε washboard.



Σχήμα 5.8: (a) Chair γερμανάνιο με κυματισμούς και (b) zig-zag υπερδομή chair-washboard γερμανανίου για λόγο συμπίεσης $\lambda = 0.80$. Η δομή (a) είναι πιο σταθερή από την δομή (b) κατά 0.33 eV. Τα αποτελέσματα υπολογίσθηκαν για υπερκυψελίδες με 64 άτομα Ge και 64 άτομα H. [161]

Στην πραγματικότητα, τα φύλλα γερμανανίου είναι πιθανό να αλληλεπιδράσουν με γειτονικά υλικά, κάτι που μπορεί να διευκολύνει τον σχηματισμό υπερδομών chair-washboard. Εάν η αλληλεπίδραση του φύλλου γερμανανίου με ένα υπόστρωμα είναι αρκετά ισχυρή, τότε είναι πιθανό υπό ορισμένες συνθήκες να ευνοούνται ενεργειακά οι σχεδόν επίπεδες υβριδικές δομές C–W έναντι των

καμπυλωμένων διατάξεων chair. Για παράδειγμα, με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα για τα ελεύθερα φύλλα του Σχήματος 5.7, η υβριδική C–W δομή 50% είναι λιγότερο σταθερή από την καμπυλωμένη δομή 100 % C–GeH κατά περίπου 0.25 eV για $\lambda = 0.86$. Το Σχήμα 5.9 εμφανίζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης ενός φύλλου GeH με ένα υπόστρωμα Ag(111) ως συνάρτηση της απόστασης του χαμηλότερου ατόμου H από την επιφάνεια. Συγκρίνεται η καμπυλωμένη γεωμετρία C–GeH με την δομή C–W 50% για υπερκυψελίδες 32 ατόμων Ge και $\lambda = 0.86$. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.9 δείχνουν ότι όταν αυτές οι δύο δομές τοποθετούνται πάνω από ένα υπόστρωμα Ag(111), η ενεργειακή διαφορά ουσιαστικά εξαφανίζεται και οι δύο γεωμετρίες είναι εξίσου πιθανό να σχηματιστούν. Αυτό το παράδειγμα αποτελεί μια ένδειξη ότι ορισμένοι χωρικοί περιορισμοί (steric constraints) μπορούν να μετατοπίσουν την ενεργειακή προτίμηση υπέρ των υπερδομών C–W.



Σχήμα 5.9: Ενέργεια φύλλων γερμανίου με γεωμετρίες chair (διακεκομμένη γραμμή) και 50%-50% chair-washboard (ενιαία γραμμή) ως συνάρτηση της απόστασης του χαμηλότερου ατόμου H από την επιφάνεια Ag. Τα αποτελέσματα βασίζονται σε υπερκυψελίδες με 32 άτομα Ge, 32 άτομα H και ένα υπόστρωμα Ag με 4 επίπεδα ατόμων. [161]

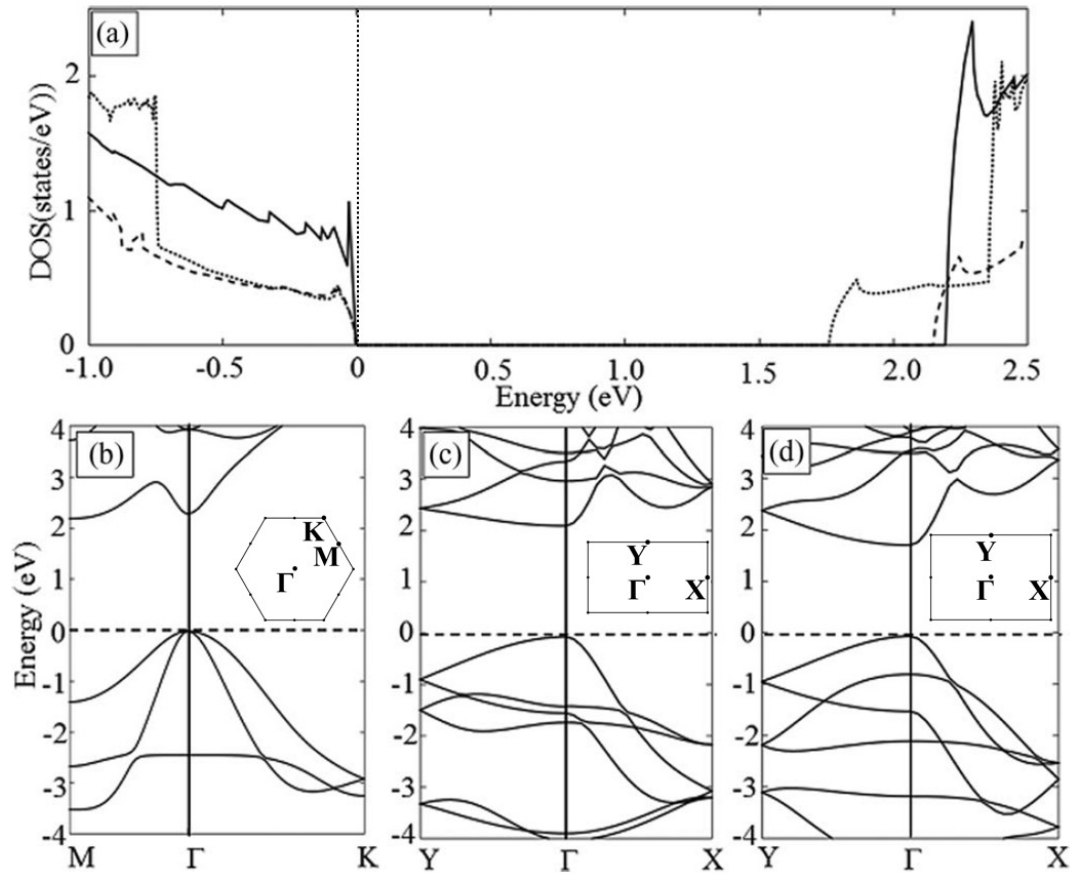
Μονοαξονική συμπίεση σιλισανίου

Το σιλισάνιο (SiH) υιοθετεί τους ίδιους τύπους διαμόρφωσης με το γερμανάνιο και το γραφάνιο. Στην παρούσα μελέτη εξετάζονται η σταθερότητα και η ιδιότητες του chair (C–SiH), washboard (W–SiH) και boat (B–SiH) σιλισανίου. Ο Πίνακας 5.2 παρουσιάζει τις πλεγματικές παραμέτρους και τις σχετικές ενέργειες για τα τρία πολύμορφα SiH. Οι αντίστοιχες γεωμετρίες είναι παρόμοιες με τις δομές GeH του Σχήματος 5.5. Σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [41, 194, 195, 197, 198, 200], το C–SiH είναι πιο σταθερό από τα W–SiH και B–SiH κατά 13.3 meV και 25.1 meV ανά άτομο Si, αντίστοιχα.

	Chair	Washboard	Boat
a (Å)	3.90	3.86	3.86
b (Å)	6.78	5.44	6.49
E (meV)	0.00	13.3	25.1

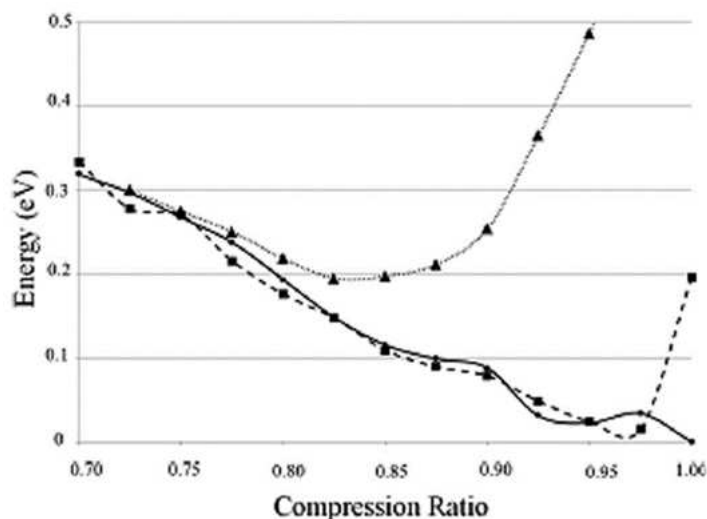
Πίνακας 5.2: Πλεγματικές παράμετροι (a και b) και οι σχετικές ενέργειες (E) σε meV ανά άτομο Si για τα πολύμορφα σιλισανίου chair (C – SiH), washboard (W – SiH) και boat (B – SiH).[161]

Το Σχήμα 5.10 απεικονίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων και τα διαγράμματα ηλεκτρονικών ζωνών για τα C – SiH, W – SiH και B – SiH. Σε αντίθεση με το GeH, το boat σιλισάνιο είναι η δομή με το χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα (1.76 eV), ενώ η διαφορά ενέργειας των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας στα chair και washboard SiH είναι 2.20 eV και 2.15 eV αντίστοιχα. Τα διαγράμματα ζωνών δείχνουν πως το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο για τα W – SiH και B – SiH και έμμεσο για το C – SiH. Προηγούμενες μελέτες DFT-LDA [159] και DFT-GGA [157, 195, 196, 198] αναφέρουν τιμές E_g περίπου 2.00-2.36 eV για το C – SiH και 1.60 eV για το B – SiH. Υπολογισμοί με υβριδικά συναρτησιακά και GW [159, 198] διορθώνουν αυτές τις τιμές χάσματος στα 3.51-4.00 eV για το C – SiH και 2.51-3.30 eV για το B – SiH.



Σχήμα 5.10: Το πλαίσιο (a) απεικονίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τις δομές σιλισανίου: chair (ενιαία γραμμή), washboard (διακεκομμένη γραμμή με παύλες) και boat (διακεκομμένη γραμμή με τελείες). Τα πλαίσια (b)-(d) δείχνουν τις ενεργειακές ζώνες για τις ίδιες γεωμετρίες [chair (b), washboard (c) και boat (d)]. Οι ένθετες εικόνες απεικονίζουν την πρώτη ζώνη Brillouin της κάθε δομής μαζί με τα αντίστοιχα σημεία υψηλής συμμετρίας. Το μέγιστο στις ζώνης σθένους σε όλες τις περιπτώσεις τίθεται στην ενέργεια 0 eV. [161]

Όταν το σιλισάνιο συμπιεσθεί μονοαξονικά κατά μήκος της κατεύθυνσης y αναπτύσσει γεωμετρίες που θυμίζουν τις περιπτώσεις του γερμανανίου και του γραφανίου [187]. Τα σχετικά αποτελέσματα με τις μεταβολές στην ολική ενέργεια φαίνονται στο Σχήμα 5.11. Οι πλεγματικές παράμετροι των αξόνων y και x για λόγο συμπίεσης $\lambda = 1.00$ είναι 54.24 \AA και 3.90 \AA αντίστοιχα. Τα δύο κύρια σενάρια για την απορρόφηση της συμπίεσης είναι και εδώ είτε η εμφάνιση καμπύλωσης είτε η δημιουργία υπερδομών από διαφορετικά πολύμορφα τα οποία εναλλάσσονται διαδοχικά. Η πιο σταθερή διαμόρφωση των υπερδομών μοιάζει με τις διατάξεις zig-zag του GeH των Σχημάτων 5.7 και 5.8. Σε αντίθεση με το γερμανάνιο, για ένα μεγάλο εύρος συμπίεσης οι μικτές δομές σιλισανίου C – W με υψηλή περιεκτικότητα σε washboard (12.5% και 50%) είναι σχεδόν όσο σταθερές όσο οι διατάξεις αποτελούμενες μόνο από καμπυλωμένο 100% chair σιλισάνιο. Ως εκ τούτου, στην περίπτωση του πυριτίου, ακόμη και στα ελεύθερα φύλλα σιλισανίου μπορούν να αναπτυχθούν υπερδομές με διαδοχικές διαφορετικές γεωμετρίες όταν συμπιεστούν.



Σχήμα 5.11: Μεταβολές της ολικής ενέργειας κατά την συμπίεση σιλισανίου (SiH) κατά την κατεύθυνση y του Σχήματος 5.5. Η οριζόντια μεταβλητή είναι ο λόγος συμπίεσης (λ) ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της πλεγματικής παραμέτρου b της κάθε συμπιεσμένης δομής προς την τιμή ισορροπίας b του ασυμπιεστού chair SiH. Τα δεδομένα που απεικονίζονται με κύκλους είναι για την διάταξη 100% chair με καμπύλωση. Τα αποτελέσματα για τις διάφορες δομές που περιέχουν ένα μείγμα από τμήματα chair και washboard απεικονίζονται με τετράγωνα (12.5% washboard) και τρίγωνα (50% washboard). [161]

Συμπεράσματα

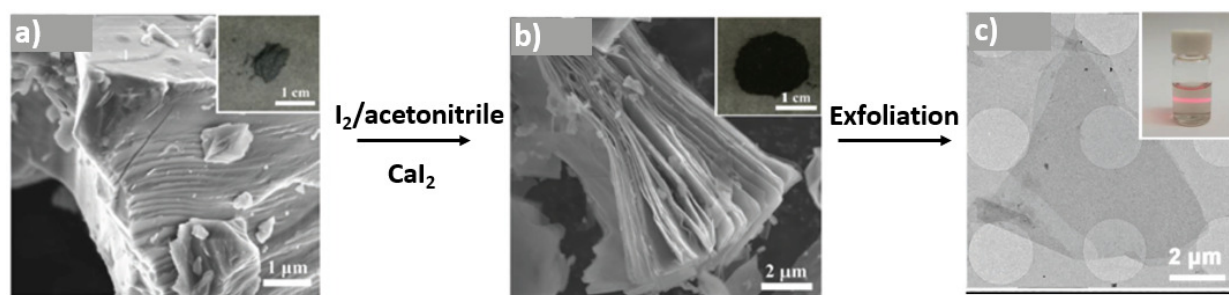
Τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης δείχνουν ότι η συμπίεση και ενδεχομένως η αλληλεπίδραση με κατάλληλα υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία περίπλοκων δομών στο σιλισάνιο και το γερμανάνιο. Παρόμοια με το γραφάνιο, οι δύο βασικοί τρόποι με τους οποίους απορροφάται η ακραία συμπίεση είναι μέσω του σχηματισμού μεγάλων κυματισμών ή μέσω της δημιουργίας υπερδομών από διαφορετικά πολύμορφα. Αμφότερα τα δύο σενάρια έχουν σημαντικές δυνατότητες όσο αφορά τις τεχνολογικές εφαρμογές. Στην πρώτη περίπτωση της ακραίας καμπύλωσης, αυτή η ελαστικότητα του σιλισανίου και του γερμανανίου θα μπορούσε να είναι χρήσιμη για την ελεγχόμενη αποθήκευση και απελευθέρωση ενέργειας σε νανο-μηχανικά συστήματα. Από την άλλη πλευρά, ο σχηματισμός υβριδικών διδιάστατων δομών με επιμέρους τμήματα τα οποία έχουν διαφορετικά ενεργειακά χάσματα είναι ένα βασικό εύρημα για την τεχνολογία των ημιαγωγών. Στην περίπτωση των δομών γερμανανίου chair-washboard, τέτοιες υπερδομές θα μπορούσαν να εμφανίσουν φαινόμενα χβαντικού πηγαδιού. Επιπλέον, οι γεωμετρίες zig-zag που αποκτούν οι ανομοιογενείς υπερδομές σιλισανίου και γερμανανίου όταν βρίσκονται υπό συμπίεση θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι για την προτυποποιημένη ανάπτυξη νέων υλικών (templated growth), λειτουργώντας ως ιδιόμορφες διδιάστες μεμβράνες πάνω στις οποίες αναπτύσσονται νανοδιατάξεις που ακολουθούν την υποκείμενη μορφολογία.

Οι λεπτομέρειες πίσω από τον σχηματισμό υπερδομών σιλισανίου και γερμανανίου φυσικά εξαρ-

τώνται όχι μόνο από τις σχετικές ολικές ενέργειες, αλλά και από την χημική κινητική των μετασχηματισμών μεταξύ των διαφορετικών πολύμορφων. Αυτοί οι μετασχηματισμοί περιλαμβάνουν την διάσπαση δεσμών Si–H και Ge–H και (βάσει αποτελεσμάτων αυτού του τύπου αντιδράσεων σε άλλα συστήματα [201, 202]) απαιτούν ανάπτυξη σε υψηλές θερμοκρασίες (annealing) λόγω μεγάλων ενεργειακών φραγμάτων (activation energies). Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του γερμανίου και ενός υποστρώματος Ag επηρεάζουν την ενέργεια μετασχηματισμού. Είναι πιθανό ότι μια κατάλληλη επιλογή υποστρώματος θα μπορούσε να επηρεάσει με τον ίδιο τρόπο και την χημική κινητική των αντιδράσεων, ενδεχομένως μειώνοντας τις ενέργειες ενεργοποίησης και επιτρέποντας τον σχηματισμό υπερδομών ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5.3 Διδιάστατες δομές Si τροποποιημένες με I ή CH₃CN

Πρόσφατες πειραματικές μελέτες αναφέρουν την σύνθεση ελεύθερων φύλλων σιλισενίου, χωρίς χημική τροποποίηση, μέσω οξείδωσης και αποφλοίωσης κρυστάλλων CaSi₂ σε ένα μείγμα I₂ και ακετονιτρίλιο (CH₃CN) σε θερμοκρασία δωματίου [203–207]. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα άτομα Ca αφαιρούνται από την δομή καθώς το ιώδιο αντιδράει με το ασβέστιο δημιουργώντας CaI₂ το οποίο διαλύεται στο ακετονιτρίλιο. Στο Σχήμα 5.12(a) δίνεται η εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy - SEM) του αρχικού κρυστάλλου CaSi₂ και στο Σχήμα 5.12(b) η εικόνα SEM του ίδιου κρυστάλλου αφού αντιδράσει με το διάλυμα I₂, όπου η δομή φαίνεται να αποτελείται από διαδοχικά φύλλα. Στο Σχήμα 5.12(c) δίνεται η εικόνα TEM ενός πλήρως απομονωμένου διδιάστατου φύλλου Si, το οποίο μπορεί λειτουργήσει ως άνοδος (anode) σε μπαταρίες ιόντων λιθίου [203] ή ως ένα βιοσυμβατό και βιοδιασπώμενο υλικό σε βιοϊατρικές εφαρμογές για την φωτοθεραπεία ορισμένων μορφών καρκίνου [204, 205]. Δεδομένου του ερευνητικού ενδιαφέροντος γύρω από αυτά τα υλικά, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ σιλισενίου ή κρυστάλλων CaSi₂ με ιώδιο ή ακετονιτρίλιο [208].



Σχήμα 5.12: Χημική αποφλοιώση CaSi_2 μέσω αντιδράσεων με διάλυμα I_2 σε ακετονιτρίλιο. a) Εικόνα SEM του αρχικού κρυστάλλου CaSi_2 , b) εικόνα SEM της ενδιάμεσης διδιάστατης δομής όπου τα άτομα Ca έχουν αφαιρεθεί, c) εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ευκρίνειας (high resolution transmission electron microscopy - HRTEM) ενός απομονωμένου φύλλου πυριτίου. Οι ένθετες εικόνες σε κάθε πλαίσιο αντιστοιχούν σε φωτογραφίες. Το σχήμα είναι από το άρθρο Liu et al. [203]

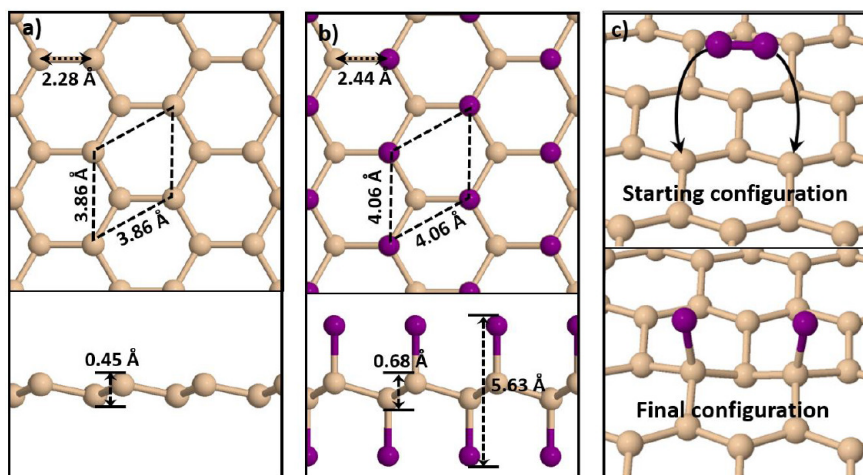
Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό VASP [87] και ενέργεια κατωφλίου 400 eV για την βάση των επιπέδων κυμάτων. Η μέθοδος PAW [88] χρησιμοποιήθηκε για να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των ιοντικών πυρήνων και οι επιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης συμπεριλήφθηκαν με το GGA συναρτησιακό των Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [54]. Η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [145] για τις ολικές ενέργειες και με την μέθοδο των τετραέδρων [90] (tetrahedron) για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων (DOS). Τα μεγέθη των πλεγμάτων για τα σημεία k στους υπολογισμούς ήταν επαρκή για να επιτευχθεί σύγκλιση στις ολικές ενέργειες και στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals υπολογίστηκαν μέσω της προσέγγισης DFT-D3 [85]. Για τους υπολογισμούς στα διδιάστατα υλικά ή τις κρυσταλλικές επιφάνειες προστέθηκε κενό με πάχος τουλάχιστον 20 Å κατά την κατεύθυνση z για να εξασφαλιστεί μηδενική αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών κυψελίδων.

Σιλισένιο με ιώδιο ή ακετονιτρίλιο

Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι η χημική τροποποίηση του σιλισενίου με ιώδιο οδηγεί στον σχηματισμό σταθερών διδιάστατων φύλλων σε γεωμετρίες αντίστοιχες με αυτές των πολύμορφων chair, washboard και boat στην περίπτωση της υδρογόνωσης (SiH). Το ενεργειακό χάσμα σε αυτές τις δομές προβλέπεται στο εύρος 0.54 eV με 1.2 eV [209, 210] στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-GGA, με την πιο σταθερή δομή να είναι η chair (χάσμα 0.54 eV) η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 5.13. Συγκριτικά με το καθαρό σιλισένιο το οποίο έχει πλεγματική σταθερά 3.86 Å, λυγισμό 0.45 Å και δεσμούς 2.28 Å, το ιωδιούχο σιλισένιο (εφεξής SiI) εμφανίζει

μεγαλύτερο λυγισμό στα 0.68 \AA , μεγαλύτερους δεσμούς Si – Si στα 2.44 \AA και πλεγματική σταθερά 4.06 \AA . Η θεωρητική πρόβλεψη για το πάχος του φύλλου (ορισμένο ως η κάθετη απόσταση ανάμεσα σε δύο άτομα I σε αντίθετες πλευρές της μεμβράνης) είναι 5.63 \AA , πολύ κοντά στο πειραματικό πάχος (6.00 \AA), το οποίο όμως σύμφωνα με τους ερευνητές αφορά το καθαρό σιλισένιο [203] χωρίς προσμίξεις I. Όπως θα περιγραφεί παρακάτω, η διαδικασία χημικής αποφλοίωσης ενός κρυστάλλου $\text{C}_{60}\text{Si}_{12}$ μπορεί να οδηγήσει αυθόρμητα σε 2D διατάξεις πυριτίου αδρανοποιημένες με I. Σε συνδυασμό με την διαφορά στο πάχος μεταξύ της μέτρησης και της θεωρητικής πρόβλεψης για το καθαρό σιλισένιο, τα δύο αυτά στοιχεία αποτελούν μία ένδειξη ότι ίσως η δομή που κατασκευάστηκε να μην είναι καθαρό σιλισένιο, αλλά αδρανοποιημένο με ιώδιο. Η γωνία δεσμών μεταξύ γειτονικών πυριτίων είναι 112.5° , δηλαδή όπως στην περίπτωση της υδρογόνωσης, η αδρανοποίηση με I ενισχύει τον υβριδισμό sp^3 (109.5°) συγκριτικά με την μίξη $sp^2 - sp^3$ του ελεύθερου σιλισενίου (116.1°). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες για το ελεύθερο σιλισένιο και το SiI [37, 209, 210].



Σχήμα 5.13: Κάτοψη και πλάγια όψη (a) του ελεύθερου σιλισενίου και (b) της δομής chair του σιλισενίου αδρανοποιημένου με ιώδιο. Οι διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τις θεμελιώδεις κυψελίδες. (c) Η αρχική και τελική διάταξη κατά την αυθόρμητη διάσπαση ενός μορίου I_2 στην επιφάνεια του σιλισενίου, όπου η τελική διάταξη είναι πιο σταθερή κατά 1.81 eV [Si: πορτοκαλί, I: μωβ σφαίρες]

Για να αδρανοποιηθεί πλήρως το σιλισένιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13(b), χρειάζεται να αντιδράσει εξωθερμικά με το ιώδιο. Μέσω DFT μελετήθηκε η αλληλεπίδραση ενός απομονωμένου μορίου I_2 στην επιφάνεια μια υπερκυψελίδας σιλισενίου $15.45 \text{ \AA} \times 13.38 \text{ \AA}$. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μόριο I_2 διασπάται αυθόρμητα (χωρίς κάποιο ενεργειακό φράγμα) και προσροφάται σε άτομα Si τα οποία είναι δεύτεροι γείτονες (Σχήμα 5.13(c)) κερδίζοντας ενέργεια 1.81 eV . Καθώς το ελεύθερο σιλισένιο βρίσκεται σε μια μίξη sp^2 και sp^3 υβριδισμών, έχει εκτεθειμένους ακόρεστους δεσμούς που αντιδρούν εξωθερμικά με το μόριο ιωδίου. Αντίθετα, προηγούμενες θεωρητικές μελέτες [211] έχουν δείξει ότι στην περίπτωση του γραφενίου τα μόρια I_2 δεν διασπώνται

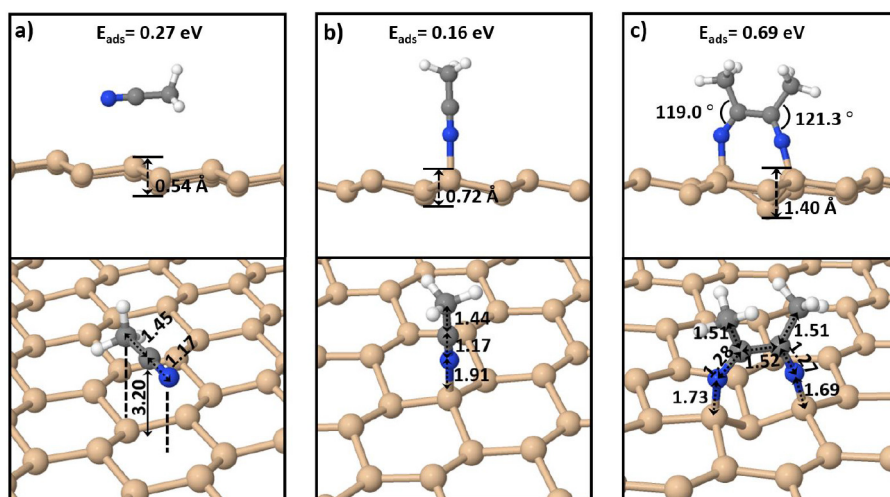
αυθόρμητα για να δημιουργήσουν δεσμούς με τα άτομα C, καθώς το γραφένιο υιοθετεί πλήρως τον υβριδισμό sp^2 χωρίς ακόρεστους δεσμούς.

Η αλληλεπίδραση οργανικών μορίων (συμπεριλαμβανομένου του ακετονιτριλίου) με το σιλισένιο έχει μελετηθεί σε προηγούμενες θεωρητικές δουλειές για εφαρμογές σχετικά με τον έλεγχο του ενεργειακού χάσματος, την ανίχνευση μορίων και την αποθήκευση ή μετατροπή ενέργειας [212]. Χρησιμοποιώντας μια ορθογώνια υπερκυψελίδα σιλισενίου $15.45 \text{ \AA} \times 13.38 \text{ \AA}$ βρίσκουμε ότι η πιο σταθερή γεωμετρία για ένα απομονωμένο μόριο ακετονιτριλίου είναι η φυσική προσρόφηση (physisorption) όπου το μόριο CH_3CN απαντάται προσανατολισμένο παράλληλα με την μεμβράνη (Σχήμα 5.14(a)). Το άτομο N είναι πάνω από το κέντρο ενός δακτυλίου Si σε μία κοίλη θέση (hollow position) και το άτομο C της άλλης άκρης είναι πάνω από ένα από τα χαμηλότερα άτομα Si, σε μία μέση απόσταση 3.20 \AA από την επιφάνεια. Η ενέργεια δέσμευσης των μορίων CH_3CN στην μεμβράνη (E_{ads}) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{n} (|E_{\text{on Silicene}}^{\text{CH}_3\text{CN}}|) - |E_{\text{Silicene}}^{\text{bare}}| - n \times |E_{\text{free}}^{\text{CH}_3\text{CN}}|, \quad (5.1)$$

όπου $E_{\text{on Silicene}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας σιλισενίου με CH_3CN , $E_{\text{Silicene}}^{\text{bare}}$ είναι η ολική ενέργεια του καθαρού σιλισενίου, $E_{\text{on Silicene}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ είναι η ολική ενέργεια ενός ελεύθερου μορίου CH_3CN και n είναι ο αριθμός των μορίων CH_3CN στην υπερκυψελίδα. Η ενέργεια δέσμευσης για την φυσική προσρόφηση είναι 0.27 eV ανά μόριο CH_3CN στα πλαίσια της προσέγγισης DFT – D3[85]. Από την άλλη, η χημική προσρόφηση (chemisorption) ενός μορίου CH_3CN (Σχήμα 5.14(b)) οδηγεί σε δομή που είναι λιγότερο σταθερή κατά 0.11 eV ανά μόριο από ότι η φυσική προσρόφηση, με ενέργεια δέσμευσης 0.16 eV ανά μόριο. Ο δεσμός N – Si είναι 1.91 \AA , ενώ οι υπόλοιποι δεσμοί δεν αλλάζουν σημαντικά σε σχέση με την φυσική προσρόφηση.

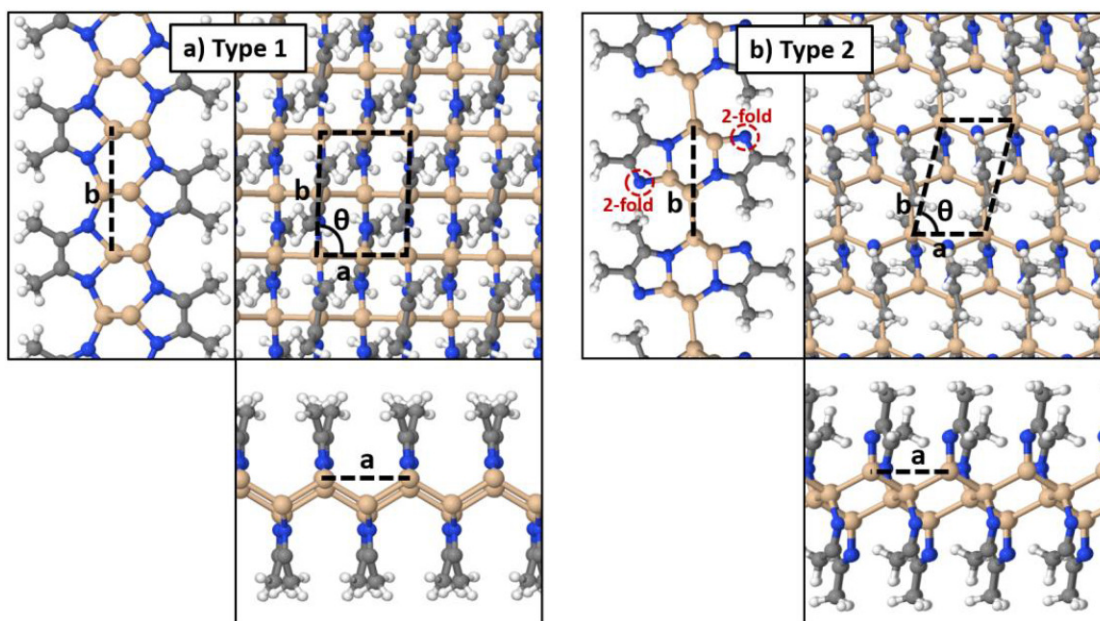
Ωστόσο, όταν προστεθεί στο σύστημα ένα δεύτερο μόριο CH_3CN , η ενεργειακή προτίμηση αλλάζει υπέρ της χημειορρόφησης. Στο Σχήμα 5.14(c) απεικονίζεται η δομή δύο μορίων ακετονιτριλίου προσροφημένα στην μεμβράνη. Τα άτομα N στην άκρη του κάθε μορίου CH_3CN σχηματίζουν δεσμούς με άτομα Si της μεμβράνης και ένας δεσμός C – C (1.52 \AA) σχηματίζεται μεταξύ των γειτονικών CH_3CN . Οι ομάδες CH_3 των προεξέχοντων μορίων απομακρύνονται η μία από την άλλη, σχηματίζοντας γωνίες 119.0° και 121.3° με τα μεσαία άτομα C σε σύγκριση με τις 180° της αρχικής γραμμικής γεωμετρίας. Εμφανίζεται επίσης μια τοπική παραμόρφωση στο φύλλο πυριτίου, με τα άτομα που σχηματίζουν δεσμούς με το ακετονιτρίλιο να πλησιάζουν σε απόσταση 3.38 \AA συγκριτικά με τα 3.89 \AA του ελεύθερου σιλισενίου και να εμφανίζουν μεγαλύτερο τοπικό λυγισμό στα 1.40 \AA . Μέσω αυτής της αντίδρασης το σύστημα κερδίζει 0.42 eV ανά μόριο CH_3CN σε σχέση με την γεωμετρία φυσικής προσρόφησης του Σχήματος (5.14(a)).



Σχήμα 5.14: Κάτοψη και πλάγια όψη της (a) φυσικής προσρόφησης (physisorption) και (b) χημικής προσρόφησης (chemisorption) ενός μορίου ακετονιτριλίου στο σιλισένιο. (c) Χημειορόφηση δύο μορίων ακετονιτριλίου τα οποία σχηματίζουν ένα διμερές στην επιφάνεια του σιλισενίου. Οι δεσμοί δίνονται σε Å. E_b είναι η ενέργεια δέσμευσης ανά μόριο ακετονιτριλίου για τις διαφορετικές διατάξεις και υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 5.1 [Si: πορτοκαλί, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]

Πλήρως αδρανοποιημένες μεμβράνες σιλισενίου με ακετονιτρίλιο

Κατά αναλογία με την πλήρως αδρανοποιημένη μεμβράνη SiI η οποία μπορεί να σχηματιστεί μέσω εξώθερμων αντιδράσεων με μόρια I_2 , μελετήθηκε η σταθερότητα και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες νέων διδιάστατων φύλλων πυριτίου σταθεροποιημένων με μόρια CH_3CN . Σε αντίθεση με το SiI όπου κάθε άτομο I δεσμεύεται σε ένα άτομο Si, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα άτομα N του CH_3CN μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς με ένα ή δύο άτομα Si υιοθετώντας είτε διπλή είτε τριπλή γεωμετρία δεσμών. Αυτό οδηγεί σε διαφορετικά πολύμορφα με ξεχωριστές ηλεκτρονικές ιδιότητες (μέταλλα και ημιαγωγούς). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 5.3, όταν δύο μόρια CH_3CN δεσμεύονται στο σιλισένιο σχηματίζουν ένα διμερές μέσω ενός δεσμού C-C. Για να μπορούν να σχηματιστούν τέτοια διμερή σε ένα πλήρως αδρανοποιημένο φύλλο πυριτίου, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μία υπερκυβελίδα σιλισενίου 2×1 με τέσσερα άτομα Si και τέσσερα μόρια ακετονιτριλίου στο σύνολο.



Σχήμα 5.15: Κάτοψη και πλάγια όψη διδιάστατων φύλλων πυριτίου αδρανοποιημένου με μόρια ακετονιτριλίου. Η δομή Τύπου 2 είναι λιγότερο σταθερή κατά 0.25 eV ανά άτομο Si συγκριτικά με την δομή Τύπου 1. Οι διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τις θεμελιώδεις κυψελίδες. Οι κόκκινοι κύκλοι στο (b) δείχνουν δύο άτομα N στην θεμελιώδη κυψελίδα τα οποία σχηματίζουν δύο δεσμούς αντί για τρεις [Si: πορτοκαλί, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]

Το πιο σταθερό πολύμορφο (Τύπος 1) απεικονίζεται στο Σχήμα 5.15(a) στο οποίο όλα τα άτομα N σχηματίζουν τρεις δεσμούς και όλα τα άτομα Si σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς “ικανοποιώντας την χημεία” του αζώτου και του πυριτίου. Οι πλεγματικές σταθερές a και b είναι 4.15 Å και 5.81 Å και η γωνία μεταξύ τους είναι 89.5°. Σε αυτή την δομή το εξαγωνικό δίκτυο δεσμών του αρχικού σιλισενίου έχει διασπαστεί και τα άτομα Si σχηματίζουν αλυσίδες παράλληλα με τον άξονα a . Γειτονικές αλυσίδες Si συγχρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών N–Si από τα άτομα N των μορίων CH₃CN. Τα διμερή ακετονιτριλίου και στις δύο πλευρές της μεμβράνης έχουν τους δεσμούς C–C παράλληλους με τον άξονα b . Από όσο γνωρίζουμε, αυτή η πρόβλεψη οιονεί μονοατομικών αλυσίδων πυριτίου αποτελεί την πρώτη τέτοια μελέτη, καθώς μέχρι σήμερα δεν έχουν αναφερθεί αντίστοιχες μονοδιάστατες γεωμετρίες για το Si.

Το επόμενο πιο σταθερό πολύμορφο (Τύπος 2) απεικονίζεται στο Σχήμα 5.15(b) και προβλέπεται λιγότερο σταθερό κατά 0.25 eV/Si. Οι πλεγματικές σταθερές a και b είναι 4.01 Å και 6.35 Å και η γωνία μεταξύ τους είναι 75.7°. Σε αυτή την δομή δύο από τα τέσσερα άτομα N της κυψελίδας σχηματίζουν δύο δεσμούς αντί για τρεις, ενώ όλα τα άτομα Si συνεχίζουν να έχουν τετραεδρική συμμετρία. Αντισταθμίζοντας τους ελλειπόμενους δεσμούς N–Si σε σύγκριση με τη γεωμετρία Τύπου 1, σχηματίζεται ένας επιπλέον δεσμός Si–Si μεταξύ των αλυσίδων Si που πλέον σχηματίζουν εξαγωνικές νανοκορδέλλες που εκτείνονται κατά μήκος του άξονα a . Οι γειτονικές

κορδέλλες συγκρατούνται μέσω δεσμών N – Si από τα διμερή ακετονιτριλίου.

Μελετήθηκαν άλλα τέσσερα πιθανά πολύμορφα (Τύποι 3-6) οι δομές των οποίων δίνονται στο Σχήμα Γ'.1. Η σχετική σταθερότητα και οι πλεγματικές παράμετροι όλων των πολύμορφων δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Polymorph	<i>a</i>	<i>b</i>	θ°	ΔE (eV/Si)	E_{gap} (eV) (PBE-GGA)	E_{gap} (eV) (HSE06)
Type 1 Σχημα 5.15(a)	4.15	5.81	89.5	0.00	0.07	0.13
Type 2 Σχημα 5.15(b)	4.01	6.35	75.7	0.25	metallic	metallic
Type 3 Σχημα Γ'.1(c)	3.93	5.94	78.8	0.26	0.30	0.54
Type 4 Σχημα Γ'.1(d)	3.93	6.58	86.9	0.60	0.53	1.21
Type 5 Σχημα Γ'.1(e)	4.00	6.20	89.1	0.53	0.62	1.30
Type 6 Σχημα Γ'.1(f)	3.93	6.58	86.9	0.62	metallic	metallic

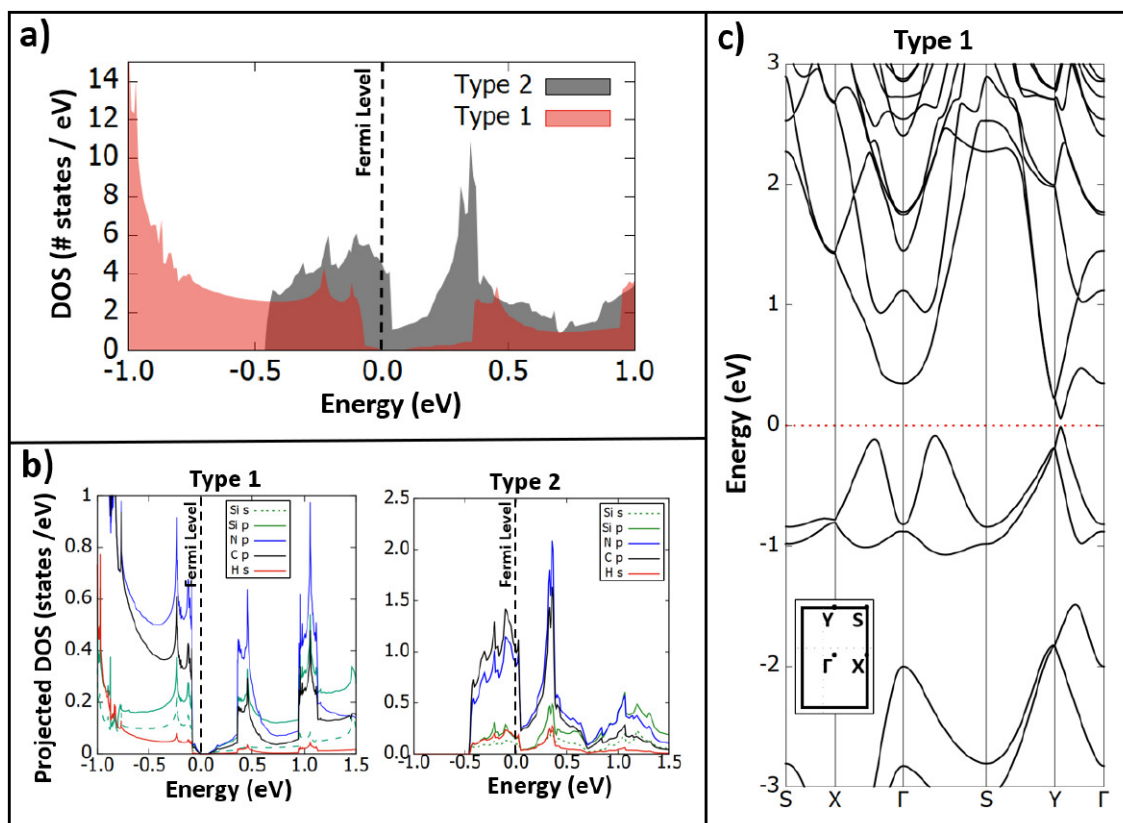
Πίνακας 5.3: Δομικές ιδιότητες, σχετική σταθερότητα και ενεργειακό χάσμα για διδιάστατα πολύμορφα πυριτίου πλήρως αδρανοποιημένα με CH₃CN.

Όσον αφορά την σύνθεση των πλήρως αδρανοποιημένων φύλλων πυριτίου από κρυστάλλους CaSi₂ (είτε με I είτε με CH₃CN) οι σχετικές αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν από τις εξισώσεις:

$$\Delta E_{\text{SiI}} = \frac{1}{2} \left(\left| E_{\text{SiI}}^{\text{total}} + E_{\text{CaI}_2}^{\text{total}} \right| - \left| \frac{1}{3} E_{\text{CaSi}_2}^{\text{total}} + E_{\text{I}_2}^{\text{total}} \right| \right) = 2.54 \text{ eV/Si} \quad (5.2)$$

$$\Delta E_{\text{SiCH}_3\text{CN}} = \frac{1}{2} \left(\left| E_{\text{SiCH}_3\text{CN}}^{\text{total}} + E_{\text{CaI}_2}^{\text{total}} \right| - \left| \frac{2}{3} E_{\text{CaSi}_2}^{\text{total}} + 2 \times E_{\text{I}_2}^{\text{total}} + 4 \times E_{\text{CH}_3\text{CN}}^{\text{total}} \right| \right) = 2.94 \text{ eV/Si}, \quad (5.3)$$

όπου E_{SiI} είναι η ολική ενέργεια του πλήρως αδρανοποιημένου σιλισενίου με I στην δομή chair και $E_{\text{SiCH}_3\text{CN}}$ είναι η ολική ενέργεια του πλήρως αδρανοποιημένου σιλισενίου με CH₃CN στην δομή Τύπου 1. $E_{\text{CaI}_2}^{\text{total}}$ είναι η ολική ενέργεια του κρυστάλλου CaI₂, $E_{\text{CaSi}_2}^{\text{total}}$ είναι η ολική ενέργεια του κρυστάλλου CaSi₂, $E_{\text{I}_2}^{\text{total}}$ είναι η ολική ενέργεια ενός απομονωμένου μορίου I₂ και $E_{\text{CH}_3\text{CN}}^{\text{total}}$ είναι η ολική ενέργεια ενός απομονωμένου μορίου CH₃CN. Οι πολλαπλασιαστές διασφαλίζουν ότι διατηρείται ο συνολικός αριθμός των ατόμων μεταξύ των διαφορετικών κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο σχηματισμός των αδρανοποιημένων φύλλων ευνοείται, με τις εξώθερμες αντιδράσεις να απελευθερώνουν 2.54 eV/Si στην περίπτωση του SiI και 2.94 eV/Si στην περίπτωση του SiCH₃CN.



Σχήμα 5.16: Ηλεκτρονικές ιδιότητες των μεμβρανών SiCH_3CN Τύπου 1 και Τύπου 2. (a) Ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS). (b) Προβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων των τροχιακών s του Si και H, και των τροχιακών p του Si, N και C. (c) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το πολύμορφο Τύπου 1. Σε όλες τις εικόνες το επίπεδο Fermi για το μέταλλο και το μέγιστο της ζώνης σθένους για τον ημιαγωγό είναι μετατοπισμένα στο 0 eV.

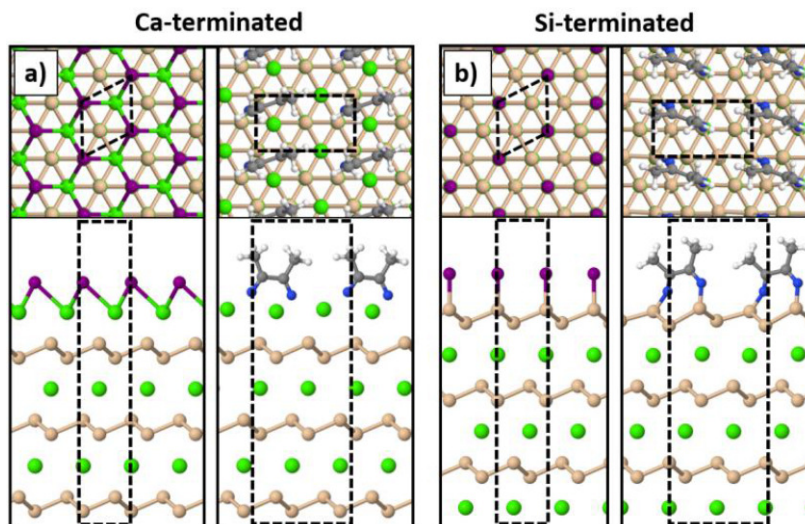
Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, το Σχήμα 5.16(a) δείχνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τα πολύμορφα Τύπου 1 και Τύπου 2. Η δομή Τύπου 1, η οποία είναι η πιο σταθερή διάταξη, είναι ένας ημιαγωγός μικρού χάσματος (0.07 eV) στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-GGA. Είναι γνωστό ότι χωρίς επιπλέον διορθώσεις, η μέθοδος DFT τις περισσότερες φορές υποεκτιμά [213] το ενεργειακό χάσμα κατά 40-50 %. Για παράδειγμα, το πυρίτιο στην δομή διαμαντιού προβλέπεται ότι έχει χάσμα 0.58 eV ενώ η πειραματική τιμή είναι 1.17 eV [214]. Για να διορθωθεί το χάσμα χρησιμοποιήθηκε το υβριδικό συναρτησιακό HSE06 [215] (με πλέγμα $10 \times 10 \times 1$ σημείων-k) το οποίο ανοίγει την τιμή του χάσματος στα 0.13 eV. Το πολύμορφο Τύπου 2, από την άλλη πλευρά, είναι μεταλλικό με μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi προσθέτοντας νέα λειτουργικότητα στις διδιάστατες μεμβράνες Si που μέχρι τώρα προβλέπεται πως είναι ημιαγωγοί [216].

Στο Σχήμα 5.16(b) εμφανίζονται οι προβολές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων (pDOS) από τα τροχιακά s του Si και H, και των τροχιακών p του Si, N και C. Η κύρια συνεισφορά

στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας της δομής Τύπου 1 και στο επίπεδο Fermi για το πολύμορφο Τύπου 2 είναι από τα τροχιακά p των Si, N και C. Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το πολύμορφο Τύπου 1 δίνεται στο Σχήμα 5.16(c) δείχνοντας ότι το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο κοντά στο σημείο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin κατά μήκος της γραμμής υψηλής συμμετρίας $\Gamma\Gamma$. Τα αποτελέσματα για τα πολύμορφα Τύπου 3-6 δίνονται στο Σχήμα Γ'.2 και στον Πίνακα 5.3. Στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-GGA, τα πολύμορφα 3-5 είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα στο εύρος 0.28 eV - 0.62 eV (συγκρίσιμο με το χάσμα του FCC πυριτίου χρησιμοποιώντας αντίστοιχη μεθοδολογία [214] ενώ το πολύμορφο Τύπου 6 είναι μεταλλικό. Διορθώσεις με το υβριδικό συναρτησιακό HSE06 [215] ανοίγουν το χάσμα στο εύρος 0.54 eV - 1.30 eV.

Χημικές αντιδράσεις με εκτεθειμένες επιφάνειες CaSi_2

Προκειμένου να εκτιμηθεί η δυνατότητα σύνθεσης SiI και SiCH_3CN , μελετήθηκαν αντιδράσεις ενός κρυστάλλου CaSi_2 με μόρια I_2 και CH_3CN . Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, το CaSi_2 είναι ένας 3D κρύσταλλος με διδιάστατα επίπεδα Si και Ca που έχει τριγωνική δομή (ομάδα συμμετρίας $R\bar{3}m$) και πειραματικές πλεγματικές παραμέτρους a , c στα 3.83 Å και 15.90 Å αντίστοιχα για την δομή $3R - \text{CaSi}_2$ [178]. Οι θεωρητικές τιμές στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-GGA για τις πλεγματικές παραμέτρους a και c είναι 3.84 Å και 15.84 Å αντίστοιχα, σε εξαιρετική συμφωνία με το πείραμα (λιγότερο από 0.5% σφάλμα).



Σχήμα 5.17: Οι επιφάνειες (001) με τερματισμό ατόμων (a) Ca και (b) Si του κρυστάλλου CaSi_2 αδρανοποιημένες με ιώδιο ή ακετονιτρίλιο [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, I: μωβ, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]

Η επιφάνεια (001) του CaSi_2 με τερματισμό ατόμων Ca ή Si μοντελοποιήθηκε ως μια υπερκυψελίδα 6 ατομικών στρωμάτων (3 Ca και 3 Si) με κενό πάχους τουλάχιστον 20 Å στην κατεύθυνση

z χρησιμοποιώντας τις θεωρητικές προβλέψεις για τις πλεγματικές παραμέτρους. Οι θέσεις των ατόμων του κατώτατου στρώματος διατηρήθηκαν σταθερές κατά τους υπολογισμούς. Στο Σχήμα 5.17 απεικονίζονται οι πιό σταθερές γεωμετρίες για τις διαφορετικές περιπτώσεις αδρανανοποίησης με I ή CH₃CN. Για την επιφάνεια Si οι δομές είναι παρόμοιες με την περίπτωση του ελεύθερου σιλισενίου, δηλαδή εμφανίζεται η διαμόρφωση chair για το SiI ή σχηματίζονται διμερή για το SiCH₃CN. Η επιφάνεια Ca αδρανανοποιημένη με I μοιάζει με την τριγωνική δομή του CaI₂, ενώ στην περίπτωση του CH₃CN σχηματίζονται διμερή μέσω ενός δεσμού C–C. Επιπλέον, προβλέπεται ότι όλες οι επιφάνειες αντιδρούν εξωθερμικά με τα μόρια I₂ και CH₃CN. Η ενέργεια των αντιδράσεων εκτιμήθηκε μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta E = \frac{1}{n} \left(\left| E_{\text{CaSi}_2}^{+n} \right| - \left| E_{\text{CaSi}_2}^{\text{bare}} + n \times E_{\text{molecule}}^{\text{free}} \right| \right), \quad (5.4)$$

όπου $E_{\text{CaSi}_2}^{+n}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας CaSi₂ με n προσροφημένα μόρια I₂ ή CH₃CN, $E_{\text{CaSi}_2}^{\text{bare}}$ είναι η ολική ενέργεια της εκτεθειμένης επιφάνειας χωρίς μόρια I₂ ή CH₃CN και $E_{\text{molecule}}^{\text{free}}$ είναι η ολική ενέργεια ενός ελεύθερου μορίου I₂ ή CH₃CN. Το ενεργειακό κέρδος ανά μόριο (ΔE) για την επιφάνεια Ca είναι 2.02 eV (2.72 eV) για το I₂ (CH₃CN), ενώ για την επιφάνεια Si είναι 1.12 eV (1.14 eV) για το I₂ (CH₃CN). Οι τιμές δείχνουν ότι η εκτεθειμένη επιφάνεια (001) του CaSi₂ αντιδρά εξώθερμα με μόρια I₂ και CH₃CN.

Παρόλο που στη δομή του CaSi₂ εμφανίζεται η εξαγωνική διάταξη του σιλισενίου, η μηχανική αποφλοίωση των επιπέδων δεν είναι εφικτή (όπως π.χ. για το γραφένιο από τον γραφίτη [11]) διότι ο κρύσταλλος είναι ιοντικός με ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα στα επίπεδα Ca και Si [203, 216]. Η “ευκολία” της μηχανική αποφλοίωσης του ανώτατου επιπέδου σε μια εκτεθειμένη κρυσταλλική επιφάνεια μπορεί να εκτιμηθεί μέσω υπολογισμών DFT υπολογίζοντας την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιπέδων. Χρησιμοποιώντας τα μοντέλα του Σχήματος 5.17 η ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta E_{\text{ad}} = \left| E_{6\text{-layers}}^{\text{surface}} \right| - \left| E_{5\text{-layers}}^{\text{surface}} + E_{\text{layer}}^{\text{free}} \right|, \quad (5.5)$$

όπου $E_{6\text{-layers}}^{\text{surface}}$ είναι η ολική ενέργεια των εκτεθειμένων επιφανειών Ca ή Si με ή χωρίς αδρανανοποίηση από I ή CH₃CN, $E_{5\text{-layers}}^{\text{surface}}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας με 5 ατομικά επίπεδα όπου έχει αφαιρεθεί το ανώτατο στρώμα και $E_{\text{layer}}^{\text{free}}$ είναι η ολική ενέργεια ενός απομονωμένου επιπέδου Ca ή Si (με ή χωρίς αδρανανοποίηση). Για τις επιφάνειες χωρίς αδρανανοποίηση η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται στα 0.113 eV/Å² στην περίπτωση του τετρατισμού Si και 0.141 eV/Å² στην περίπτωση του τετρατισμού Ca. Συγκριτικά, η ενέργεια αποφλοίωσης για τον γραφίτη (συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων van der Waals) υπολογίζεται στο εύρος 0.012-0.020 eV/Å² [217], δηλαδή μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη από ότι στο CaSi₂. Για

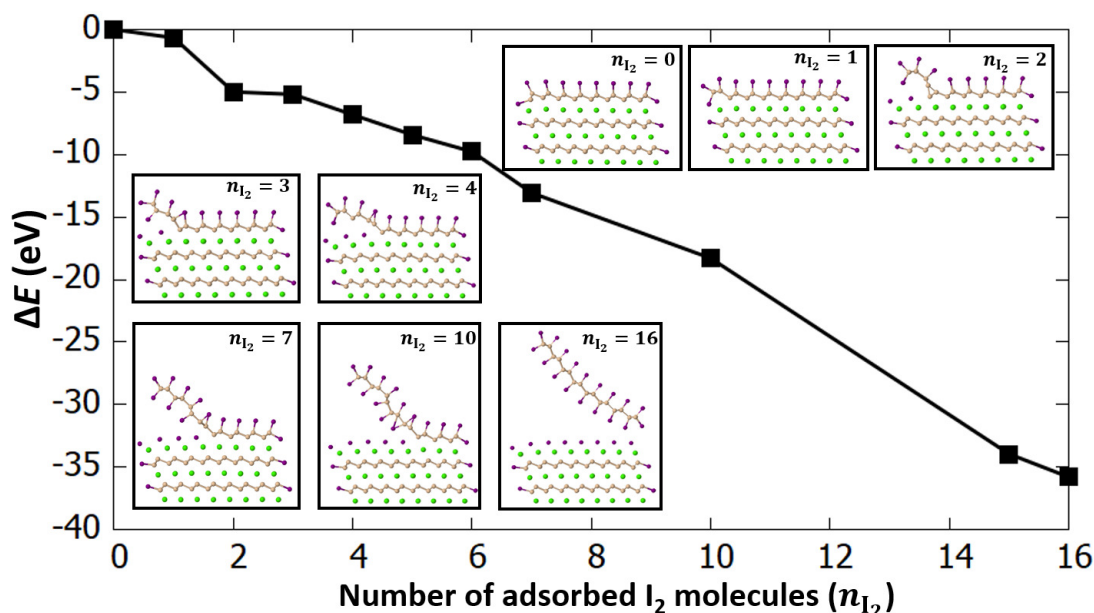
τις αδρανοποιημένες επιφάνειες με I, η ενέργεια αποφλοίωσης υπολογίζεται στα $0.174 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ στην περίπτωση του τερματισμού Si και $0.167 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ στην περίπτωση του τερματισμού Ca. Αντίστοιχα, για τις αδρανοποιημένες επιφάνειες με CH_3CN οι τιμές είναι $0.131 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ στην περίπτωση του τερματισμού Si και $0.106 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ στην περίπτωση του τερματισμού Ca (η μόνη περίπτωση όπου παρατηρείται ελάττωση της ενέργειας αποφλοίωσης). Με εξαίρεση την τελευταία τιμή, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι, όταν είναι αδρανοποιημένη μόνο η επιφάνεια ενός κρυστάλλου CaSi_2 , η ενέργεια αλληλεπίδρασης των επιπέδων δεν ελλατώνεται αλλά αυξάνει, δυσχεραίνοντας την μηχανική αποφλοίωση. Ακόμη και στην περίπτωση της επιφάνειας Ca με αδρανοποίηση CH_3CN όπου ελλατώνεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης, η τιμή παραμένει μια τάξη μεγέθους πάνω από ότι στον γραφίτη, κάνοντας την μηχανική αποφλοίωση δύσκολη.

Διαδοχικές αντιδράσεις I_2 και CH_3CN με κρυστάλλους CaSi_2

Τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας έδειξαν ότι οι αντιδράσεις του ιωδίου ή του ακετονιτριλίου με την εκτεθειμένη επιφάνεια (001) είναι εξώθερμες. Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται πώς αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να συνεχίσουν ανάμεσα στα διαδοχικά επίπεδα του υλικού από μια εκτεθειμένη πλευρική επιφάνεια CaSi_2 , προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης αφαίρεση των ατόμων Ca από τον κρύσταλλο. Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε μια ορθογώνια υπερκυψελίδα διαστάσεων 7.68 \AA , 26.61 \AA και 15.84 \AA για τις πλεγματικές παραμέτρους a , b και c αντίστοιχα, με έξι ατομικά επίπεδα (τρία Ca και τρία Si) και 20 \AA κενό κατά μήκος των b και c (Σχήμα Γ'.3). Η εκτεθειμένη επιφάνεια κατά την πλεγματική κατεύθυνση c τερματίστηκε με άτομα Si και τα άτομα του κατώτατου επιπέδου Ca διατηρήθηκαν σταθερά κατά τη διάρκεια των υπολογισμών. Ο συνολικός αριθμός ατόμων στην υπερκυψελίδα ήταν 48 άτομα Ca και 96 άτομα Si και η αλλαγή στην ενέργεια κατά τις διαδοχικές αντιδράσεις υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση 5.4.

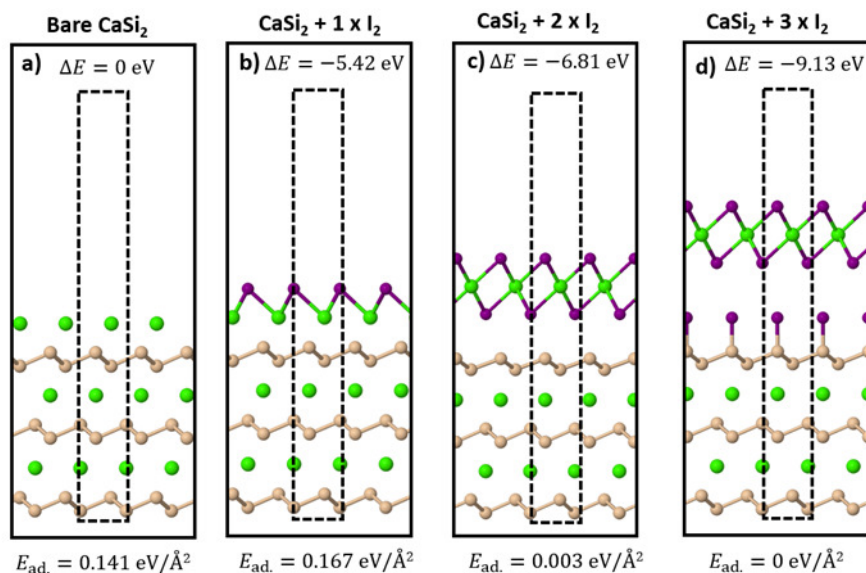
Το Σχήμα 5.18 δείχνει την αλλαγή στην ολική ενέργεια κατά την διαδοχική προσρόφηση μορίων I_2 στον κρύσταλλο CaSi_2 . Το σημείο 0 eV της ενέργειας αντιπροσωπεύει την ολική ενέργεια της αδρανοποιημένης υπερκυψελίδας όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 5.18 για $n_{\text{I}_2} = 0$. Τα επιπλέον μόρια I_2 εισάγονται, σταδιακά, ανάμεσα στο επιφανειακό στρώμα Si και το δεύτερο επίπεδο Ca. Οι πιο σταθερές δομές για ορισμένες αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις φαίνονται στις ένθετες εικόνες του Σχήματος 5.18. Καθώς προστίθενται περισσότερα μόρια I_2 στο σύστημα, το επιφανειακό επίπεδο πυριτίου αποσπάται σταδιακά από τον κρύσταλλο και τα μόρια ιωδίου μπορούν να αντιδράσουν με την κάτω πλευρά του φύλλου Si. Επιπλέον, το εκτεθειμένο επίπεδο Ca επίσης αδρανοποιείται από άτομα I τα οποία καταλαμβάνουν θέσεις αντίστοιχες με τον τριγωνικό κρύσταλλο CaI_2 , όπως παρατηρείται και για την επιφάνεια Ca του Σχήματος 5.17. Όσον αφορά τη ολική ενέργεια των ενδιάμεσων δομών, προκύπτει ότι όλα τα βήματα των διαδοχικών αντιδράσεων είναι εξώθερμα. Στην τελική διαμόρφωση ($n_{\text{I}_2} = 15$) το ανώτερο στρώμα Si έχει πλήρως αδρα-

νοποιηθεί με ιώδιο και έχει αποκολληθεί από την επιφάνεια του κρυστάλλου ως μια διδιάστατη μεμβράνη. Το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται κάποιο σημαντικό ενεργειακό φράγμα στους υπολογισμούς, υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις CaSi_2 με I_2 μπορούν να οδηγήσουν εύκολα στην σύνθεση $2\text{D} - \text{SiI}$.



Σχήμα 5.18: Αλλαγή στην ολική ενέργεια (ΔE) κατά την διαδοχική προσρόφηση μορίων I_2 σε έναν κρύσταλλο CaSi_2 . Για τον υπολογισμό του ΔE χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 5.4. Οι ένθετες εικόνες απεικονίζουν ορισμένες αντιπροσωπευτικές ενδιάμεσες δομές. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, I: μωβ σφαίρες]

Μετά την αποκόλληση του ανώτερου στρώματος Si με τη μορφή ενός φύλλου $2\text{D} - \text{SiI}$, ο κρύσταλλος CaSi_2 αφήνεται με μια εκτεθειμένη επιφάνεια Ca αδρανολοποιημένη με άτομα I. Χρησιμοποιώντας την θεμελιώδη κυψελίδα της επιφάνειας Ca, δείχνουμε ότι οι διαδοχικές αντιδράσεις με ιώδιο μπορούν να οδηγήσουν στην απομάκρυνση αυτού του στρώματος Ca με τη μορφή ενός επιπέδου CaI_2 . Στο Σχήμα 5.19 δίνονται οι αντίστοιχες δομές, η αλλαγή στην ολική ενέργεια ΔE (Εξίσωση 5.4) και οι ενέργειες προσρόφησης E_{ads} (Εξίσωση 5.1) στην περίπτωση μιας επιφάνειας Ca. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι είναι ενεργειακά προτιμητέο για τα μόρια ιωδίου να αντιδράσουν με τα επιφανειακά άτομα Ca, οδηγώντας στην σύνθεση μιας επίστρώσης CaI_2 με πολύ μικρή ενέργεια συνοχής με το επίπεδο Si που βρίσκεται από κάτω, είτε αυτό είναι αδρανολοποιημένο (Σχήμα 5.19(d)) είτε όχι (Σχήμα 5.19(c)). Με αυτόν τον τρόπο οι αντιδράσεις με το ιώδιο μπορούν να συνεχίσουν στο επόμενο στρώμα Si και σταδιακά να οδηγήσουν στην πλήρη εξαγωγή των ατόμων Ca από το εσωτερικό του κρυστάλλου.

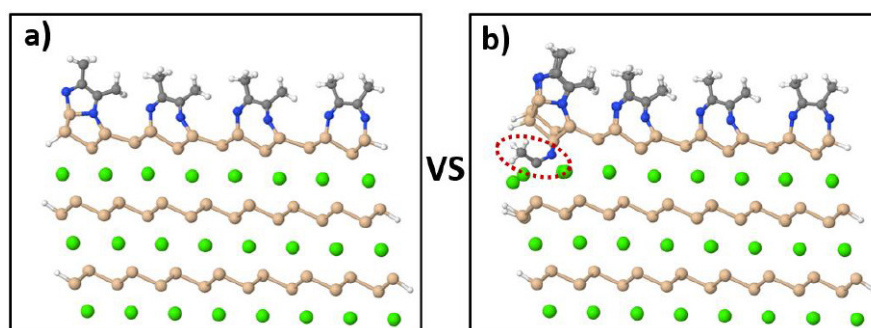


Σχήμα 5.19: Αντιδράσεις ιωδίου με την θεμελιώδη κυψελίδα μιας επιφάνειας (001) του κρυστάλλου CaSi_2 με τερματισμό ατόμων Ca. Η αλλαγή στην ενέργεια (ΔE) υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 5.4 και η ενέργεια συνοχής (E_{ad}) υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 5.1. Όλα τα βήματα είναι εξώθερμα και οδηγούν στην αποκόλληση του επιφανειακού επιπέδου Ca, αφήνοντας εκτεθειμένο το επίπεδο Si από κάτω. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, I: μωβ σφαίρες]

Δεδομένου του ερευνητικού ενδιαφέροντος για την ανακάλυψη νέων τρόπων σύνθεσης 2D υλικών, ένα πολύ σημαντικό εύρημα της παρούσας μελέτης είναι ότι μέσω της τοποτακτικής αντίδρασης του CaSi_2 με I_2 μπορεί να επιτευχθεί η ταυτόχρονη σύνθεση δύο διαφορετικών υλικών, 2D-SiI και 2D-CaI₂, κάτι που εξ' όσων γνωρίζουμε δεν έχει αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες. Όπως και τα TMDC, το 2D-CaI₂ μπορεί να βρεθεί στις γεωμετρίες 1H και 1T [Σχήμα Γ'.5(a)] με τις αντίστοιχες πλεγματικές παραμέτρους να δίνονται στον Πίνακα Γ'.1. Επιπλέον, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι το πολύμορφο 1T είναι πιο σταθερό κατά 0.28 eV ανά χημικό τύπο σε σχέση με το 2H, όπως βρέθηκε και στην αναφορά [218]. Στα πλαίσια της προσέγγισης PBE – GGA οι δύο δομές προβλέπεται ότι είναι ημιαγωγοί με έμμεσο χάσμα 3.79 eV (3.22 eV) στην περίπτωση του 1T (2H). Σύμφωνα με τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών που δίνονται στο Σχήμα Γ'.5(b), το μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM) βρίσκεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας Γ της πρώτης ζώνης Brillouin, ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (CBM) στο σημείο M. Τα αποτελέσματά μας είναι σε συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες για το διδιάστατο CaI_2 [218–221], στις οποίες προτείνεται ότι το υλικό θα μπορούσε να βρει εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική [221] και στην σπιντρονική, εάν οι μεμβράνες εμφανίζουν τον κατάλληλο αριθμό πλεγματικών κενών Ca [218].

Από την άλλη πλευρά, για να σχηματιστούν φύλλα Si πλήρως αδρανοποιημένα με ακετονιτρίλιο, η εκτεθειμένη επιφάνεια Si πρέπει να αντιδράσει εξωθερμικά με μόρια CH_3CN και στις δύο πλευρές

του φύλλου Si. Για να μελετηθεί αυτή η αντίδραση, προσομοιώθηκε ένας κρύσταλλος CaSi_2 όπου, στην περίπτωση αυτή, τα άτομα Si στις εκτεθειμένες πλαϊνές πλευρές του κρυστάλλου είναι αδρανοποιημένα με άτομα H (Σχήμα 5.20(a)). Το Σχήμα 5.20(b) δείχνει τη δομή της ίδιας υπερκυψελίδας με ένα επιπλέον μόριο CH_3CN μεταξύ των δύο ανώτατων επιπέδων Si και Ca. Συγκρίνοντας τη ολική ενέργεια της διάταξης (b) με το άθροισμα της ολικής ενέργειας της διάταξης (a) και ενός ελεύθερου μορίου CH_3CN , προκύπτει ότι η διάταξη (b) είναι λιγότερο σταθερή κατά 0.97 eV. Υπολογισμοί με άλλες πιθανές γεωμετρίες οδήγησαν σε μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα (1.97 eV - 2.33 eV). Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο σχηματισμός φύλλων SiCH_3CN μπορεί να περιορίζεται από το ενεργειακό φράγμα που χρειάζεται να ξεπεράσει ένα μόριο ακετονιτριλίου για να εισχωρήσει στον κρύσταλλο CaSi_2 μεταξύ των επιπέδων Si και Ca, με το μικρότερο τέτοιο φράγμα να εκτιμάται στα 0.97 eV.



Σχήμα 5.20: (a) Δομή ενός κρυστάλλου CaSi_2 όπου τα επιφανειακά άτομα Si έχουν αδρανοποιηθεί με μόρια CH_3CN . (b) Η δομή του ίδιου συστήματος με ένα επιπλέον μόριο CH_2CN ανάμεσα στα δύο ανώτερα στρώματα του κρυστάλλου. Η διάταξη b είναι λιγότερο σταθερή κατά 0.97 eV. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]

Συμπεράσματα

Μέσω υπολογισμών DFT μελετήθηκαν αντιδράσεις κρυστάλλων CaSi_2 με μόρια ιωδίου και ακετονιτριλίου [208]. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα μόρια I_2 αντιδούν εξώθερμα με τις εκτεθειμένες κρυσταλλικές επιφάνειες συνθέτοντας πλήρως αδρανοποιημένες μεμβράνες 2D – SiI. Επιπλέον, προβλέπεται ότι αντιδράσεις με ακετονιτρίλιο μπορούν να οδηγήσουν στην σύνθεση νέων μονοδιάστατων δομών πυριτίου, που περιλαμβάνουν ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα και μέταλλα, ανοίγοντας νέες δυνατότητες εφαρμογών για δομές πυριτίου χαμηλών διαστάσεων (1D, 2D) που συνήθως εμφανίζουν μεγαλύτερο χάσμα [216]. Η σύνθεση αυτών των νέων υλικών, ωστόσο, μπορεί να περιορίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί ώστε τα μόρια ακετονιτριλίου να διαπεράσουν μεταξύ των επιπέδων Ca και Si. Εντούτοις, η κατασκευή τους θα μπορούσε να επιτευχθεί υπό κατάλληλες πειραματικές συνθήκες, για παράδειγμα με τη χρήση αυ-

ξημένης θερμοκρασίας και μεγάλης ποσότητας CH_3CN . Λαμβάνοντας υπόψη την πληθώρα των διαθέσιμων χημικών διαλυτών και/ή οξειδοαναγωγικών σωμάτων (π.χ. I_2 , HCl), τα αποτελέσματά μας χρησιμεύουν ως παράδειγμα ότι μπορούν να κατασκευαστούν πιο περίπλοκες δομές 1D και 2D πυριτίου, συνδυάζοντας διαφορετικά μόρια που σχηματίζουν δεσμούς όχι μόνο με το φύλλο Si αλλά και μεταξύ τους.

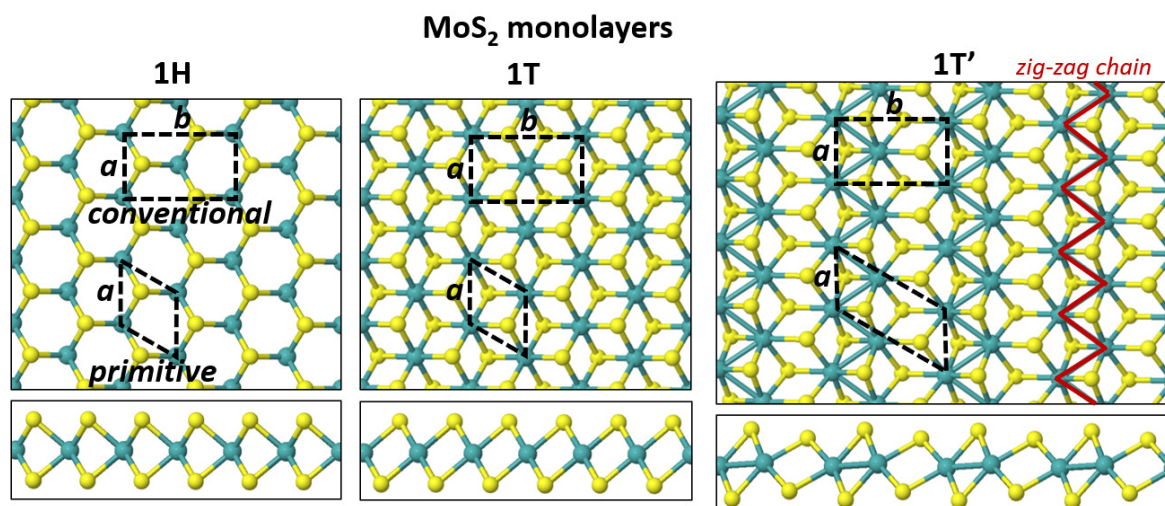
Κεφάλαιο 6

Χαλκογενίδια μετάλλων

6.1 Διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων TMDC

Όπως αναφέρθηκε και στο εισαγωγικό Κεφάλαιο 1, τα TMDC εν γένει εμφανίζουν διαφορετικές δομές ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο τοποθετούνται τα επίπεδα το ένα πάνω από το άλλο στους 3D κρυστάλλους και ανάλογα με την διάταξη των μετάλλων και των χαλκογόνων στο εσωτερικό των διδιάστατων επιπέδων [222–227]. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν, μέσω της θεωρίας DFT, οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του MoS_2 . Στο Σχήμα 6.1 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τρεις διαφορετικές φάσεις που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά για ένα απομονωμένο 2D επίπεδο MoS_2 .

Για το διδιάστατο MoS_2 το πιο σταθερό πολύμορφο είναι η λεγόμενη διάταξη 2H στην οποία τα άτομα S στην μία πλευρά του επιπέδου βρίσκονται ακριβώς πάνω από τα άτομα S της άλλης πλευράς του επιπέδου. Στην βιβλιογραφία μερικές φορές η δομή 2H μετονομάζεται σε 1H, καθώς στην διδιάστατη μορφή της πρόκειται για ένα μεμονωμένο φύλλο, ενώ η ονομασία 2H αναφέρεται στην περίπτωση του τρισδιάστατου κρυστάλλου. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς DFT, η φάση 1H είναι ένας ημιαγωγός με χάσμα 1.65 eV και έχει διαφορά στην ολική ενέργεια 0.54 eV/Mo από το επόμενο πιο σταθερό πολύμορφο ($1T'$) και 0.81 eV/Mo από την λιγότερο σταθερή δομή (1T). Η γεωμετρία 1T είναι μεταλλική και έχει παρόμοια θεμελιώδη κυψελίδα με αυτή του 1H, όμως τα άτομα S δεν βρίσκονται ακριβώς το ένα πάνω από το άλλο στις δύο πλευρές του επιπέδου. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά, ωστόσο, ότι το 1T είναι μετασταθές και μεταβάλλεται σε μια νέα διάταξη, την $1T'$. Στο πολύμορφο $1T'$ η συμμετρία της δομής 1T με ίσες αποστάσεις ανάμεσα σε όλα τα μολυβδένια σπάει και τα άτομα Mo σχηματίζουν δεσμούς Mo–Mo κατά ζεύγη. Σχηματίζεται, κατά αυτόν τον τρόπο, μια αλυσίδα zig-zag κατά μήκος του μικρού πλεγματού διανύσματος. Αυτός ο μετασχηματισμός αποδίδεται στον διμερισμό Peierls (Peierls dimerization) των μονοδιάστατων μεταλλικών αλυσίδων και έχει μελετηθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά [228–231]. Η ενέρ-

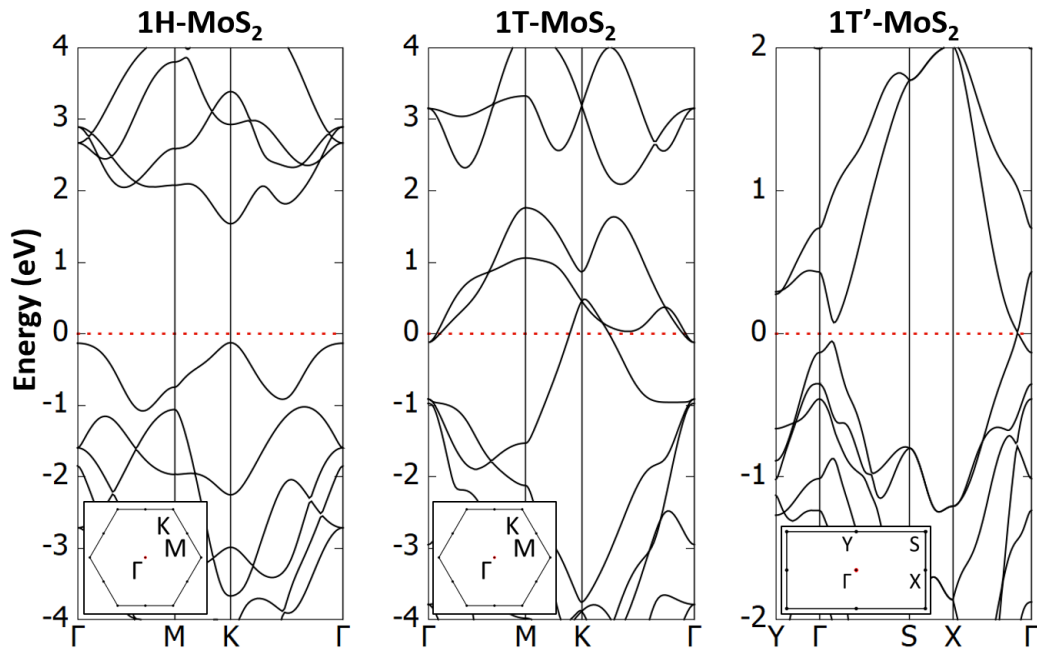


Σχήμα 6.1: Κάτοψη και πλάγια όψη διαφορετικών πολύμορφων του μονοστρωματικού MoS₂. Στα πολύμορφα 2H και 1T απεικονίζονται με μαύρες γραμμές οι συμβατικές (conventional) και οι θεμελιώδεις (primitive) κυψελίδες, ενώ στο πολύμορφο 1T' δίνονται δύο ισοδύναμοι ορισμοί για την θεμελιώδη κυψελίδα. Οι τιμές για τις πλεγματικές παραμέτρους αναφέρονται στον Πίνακα 6.1. Με κόκκινες γραμμές σημειώνεται η αλυσίδα ατόμων Mo που σχηματίζεται στο 1T'. [Mo: πράσινες σφαίρες, S: κίτρινες σφαίρες]

για το πολύμορφο 1T' για το MoS₂ είναι υψηλότερη από αυτή της διάταξης 1H και χαμηλότερη από αυτή της 1T (Πίνακας 6.1), σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες DFT [222, 223, 228]. Στο Σχήμα 6.2 εμφανίζονται τα διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών (DFT-GGA) των διαφορετικών φάσεων. Για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του 1T' υπάρχουν αντικρουόμενα στοιχεία στην βιβλιογραφία ανάλογα με τις λεπτομέρειες των υπολογισμών, με το πολύμορφο να προβλέπεται ότι έχει χάσμα 0.044 eV [228], 0.022 eV [232], 0.016 eV [233], 0.010 eV [234] ή ότι είναι μεταλλικό [235].

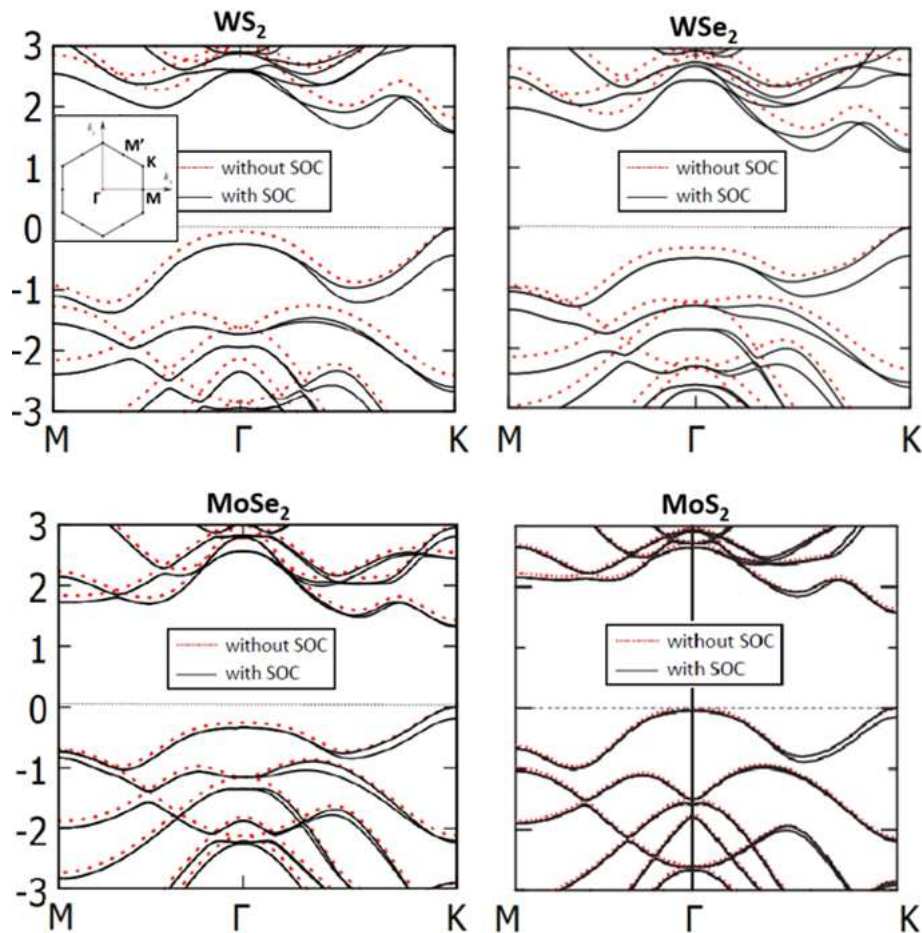
MoS ₂	1H	1T	1T'
Energy (eV/Mo)	0.00	0.81	0.54
Lattice parameters (Å)	$a=3.19, b=5.52$	$a=3.19, b=5.52$	$a=3.19, b=5.75$
Band gap (eV)	1.65	metallic	0.01

Πίνακας 6.1: Σχετική ολική ενέργεια (eV/Mo), πλεγματικές σταθερές (Å) και ενεργειακό χάσμα (eV) για απομονωμένα 2D φύλλα διαφορετικών πολύμορφων του MoS₂. Το πολύμορφο 1H αποτελεί την πιο σταθερή δομή.



Σχήμα 6.2: Διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών για απομονωμένα 2D επίπεδα των πολύμορφων 2H, 1T, 1T' MoS₂.

Μια άλλη πολύ σημαντική ιδιότητα που εμφανίζουν τα μονοστρωματικά TMDC είναι ο διαχωρισμός των σπιν λόγω της ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling - SOC). Στους αντίστοιχους υπολογισμούς για τα MoS₂, MoSe₂, WS₂ και WSe₂, προβλέπεται πως τα τέσσερα υλικά έχουν άμεσο χάσμα στο σημείο K της πρώτης ζώνης Brillouin. Η αλληλεπίδραση SOC προκαλεί τον διαχωρισμό των σπιν από 148 meV έως 456 meV στο μέγιστο της ζώνης σθένους (Σχήμα 6.3) κάτι που έχει επιβεβαιωθεί και σε προηγούμενες μελέτες DFT [236]. Τα αποτελέσματα αυτά αναδεικνύουν την προοπτική που έχουν τα TMDC για τεχνολογικές εφαρμογές στην σπιντρονική (spintronics) [237, 238] όπου είναι επιθυμητός ο μεγάλος διαχωρισμός SOC στην ζώνη σθένους.

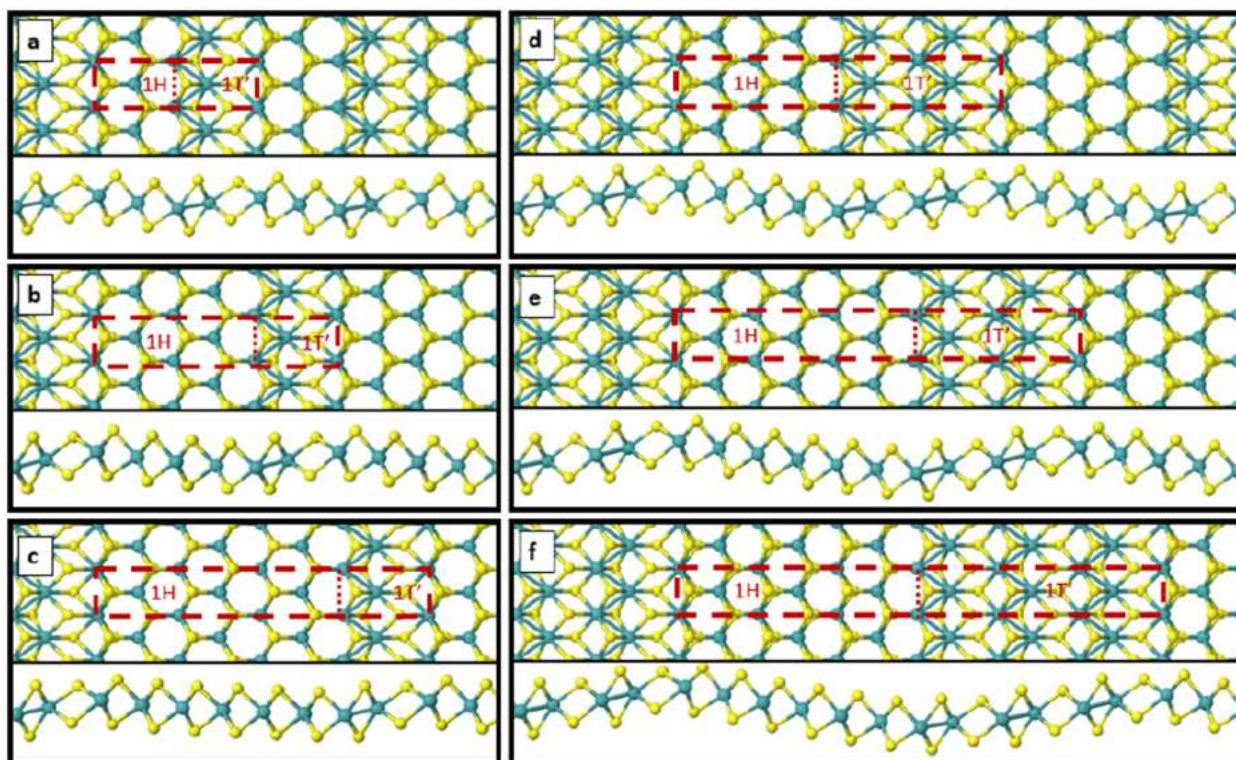


Σχήμα 6.3: Διάγραμμα ηλεκτρονικών ζωνών για μονοατομικά φύλλα MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 και WSe_2 , συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς. Εμφανίζεται διαχωρισμός των σπιν στην ζώνη σθένους με το φαινόμενο να είναι πιο έντονο στο WSe_2 με 456 meV.

Υβριδικές παραλλαγές του 2D MoS_2

Καθώς οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει πως τα περισσότερα μονοατομικά φύλλα MoS_2 εμφανίζουν τη συνύπαρξη διαφορετικών φάσεων (1H , 1T , $1\text{T}'$), η μελέτη νέων πολύμορφων που μπορούν να σχηματιστούν από τον συνδυασμό τους, ο έλεγχος της ανάπτυξής τους και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους είναι κεντρικής σημασίας για την ανάπτυξη τεχνολογικών εφαρμογών από αυτά τα υλικά. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, ερευνήσαμε την πιθανότητα κατασκευής νέων υβριδικών δομών του 2D- MoS_2 βασισμένες στα πιο σταθερά πολύμορφα που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Βρίσκουμε πως οι ενέργειες των υβριδικών διατάξεων είναι συγκρίσιμες με τις σταθερές δομές 1H και $1\text{T}'$, κάτι που υποδεικνύει ότι η σύνθεσή τους θεωρητικά είναι εφικτή. Παρόλο που όλες οι υπερδομές μοιράζονται την κοινή βάση των δομών 1H και $1\text{T}'$ εμφανίζουν μεγάλη ποικιλότητα στα δομικά και ηλεκτρονικά τους χαρακτηριστικά. Οι προβλεπόμενες δομές περιλαμβάνουν μέταλλα, ημιμέταλλα και ημιαγωγούς με μικρά χάσματα. Βασιζόμενοι στα πολύμορφα 1H και $1\text{T}'$, κατασκευάσαμε δύο “οικογένειες” υπερδομών διδιάστατου MoS_2 . Στην

πρώτη συνδυάζονται οι γεωμετρίες $1H$ και $1T'$ σε μία υπερκυψελίδα με μεταβλητό περιεχόμενο $1H:1T'$, ξεκινώντας από την μικρότερη κυψελίδα με αναλογία 1:1 και προχωρώντας σε μεγαλύτερες κυψελίδες με αναλογίες 2:1, 3:1 κτλ. Για την κατασκευή των υπερκυψελίδων εκκινήσαμε από τις ορθογώνιες κυψελίδες των $1H$ και $1T'$ του Σχήματος 6.1 οι οποίες έχουν ίση πλεγματική σταθερά κατά την κατεύθυνση του a αλλά διαφέρουν στο μήκος του b . Διατηρώντας την στοιχειομετρία του κάθε πολύμορφου, οι κυψελίδες ενώθηκαν κατά μήκος του a έτσι ώστε η διεπαφή να είναι παράλληλη με την κατεύθυνση b . Στον δεύτερο τύπο υβριδικών δομών, χρησιμοποιήσαμε ως βάση την δομή $1T'$ και σχηματίσαμε υπερδομές εναλλάσσοντας την κατεύθυνση της αλυσίδας zig-zag ώστε να σχηματιστεί μια νέα γεωμετρία.



Σχήμα 6.4: Κάτοψη και πλάγια όψη υπερδομών MoS_2 $1H:1T'$. Οι υπερκυψελίδες απεικονίζουν υπερδομές με διαφορετική αναλογία $1H:1T'$, (a) 1:1 (b) 2:1 (c) 3:1 (d) 2:2 (e) 3:2 (f) 3:3. Με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται οι θεμελιώδεις κυψελίδες και με κόκκινες τελείες το όριο ανάμεσα στα πολύμορφα $1H$ και $1T'$.

Το Σχήμα 6.4 εμφανίζει την κάτοψη και την πλάγια όψη των υπερδομών, όπου το όριο μεταξύ των πολύμορφων $1H:1T'$ σημειώνεται με κόκκινες τελείες. Σε κάθε πλαίσιο της εικόνας απεικονίζεται διαφορετική αναλογία $1H:1T'$ με την θεμελιώδη κυψελίδα να σημειώνεται με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές. Σε όλες τις περιπτώσεις οι εκάστοτε γεωμετρίες $1H$ και $1T'$ διατηρούν τα γενικά δομικά χαρακτηριστικά τους. Στις περιοχές $1H$ οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων

Μο είναι 3.20 Å και τα άτομα S διατηρούν την συμμετρία τους πάνω και κάτω από το επίπεδο. Στις περιοχές 1T' τα μεταλλικά άτομα που σχηματίζουν τις αλυσίδες zig-zag έχουν δεσμούς Mo – Mo με μήκος 2.75 Å και οι αλυσίδες απέχουν μεταξύ τους κατά 3.82 Å. Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό είναι ότι οι υπερδομές που έχουν μεγαλύτερο ποσοστό 1T' δεν είναι πλήρως επίπεδες, αλλά εμφανίζουν καμπύλωση και σχηματίζουν μια γωνία στο όριο ανάμεσα στα 1H και 1T'. Κάθε υπερκυψελίδα εμφανίζει δύο διεπαφές μεταξύ των 1H και 1T' οι οποίες έχουν διαφορετική γεωμετρία δεσμών τοπικά όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες [233]. Ο ένας τύπος διεπαφής είναι στο αριστερό άκρο της υπερκυψελίδας όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 6.4, όπου τα άτομα Mo σχηματίζουν επτά δεσμούς με άτομα S αντί για έξι άτομα όπως στα 1H και 1T'. Ο δεύτερος τύπος διεπαφής σημειώνεται με τις κόκκινες τελείες στο μέσο της υπερκυψελίδας του Σχήματος 6.4, όπου τα άτομα Mo σχηματίζουν δεσμούς με πέντε άτομα S.

Στον Πίνακα 6.2 δίνονται οι πλεγματικές παράμετροι για όλες τις δομές, μαζί με τις σχετικές ολικές ενέργειες συγκριτικά με την πιο σταθερή γεωμετρία MoS₂ η οποία είναι η 1H. Όλες οι υπερδομές έχουν ενέργειες υψηλότερες από το πολύμορφο 1H και χαμηλότερες από το πολύμορφο 1T', το οποίο είναι λογικό καθώς ένα μέρος της δομής τους αποτελείται από 1H και ένα άλλο από 1T'. Μάλιστα όσο μεγαλύτερο το περιεχόμενο σε 1H τόσο πιο σταθερή είναι η αντίστοιχη υπερδομή. Η πιο σταθερή υπερδομή είναι η 3:1 η οποία έχει ενέργεια 262 meV ανά χημικό τύπο MoS₂, πάνω από το καθαρό 1H.

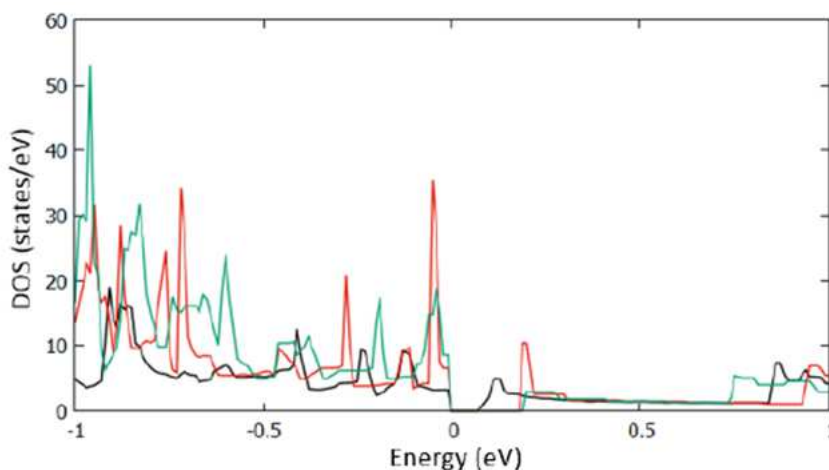
Superstructure (1H content : 1T' content)	Figure	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>E</i> (meV)	<i>E</i> _{gap} (eV)
1:0	-	3.19	3.19	0	1.65
0:1	-	3.19	5.75	542	0.01
1:1	Σχήμα 6.4(a)	3.21	11.35	467	0.07
2:1	Σχήμα 6.4(b)	3.20	16.83	315	0.18
3:1	Σχήμα 6.4(c)	3.19	22.98	262	0.19
2:2	Σχήμα 6.4(d)	3.20	22.49	372	metallic
3:2	Σχήμα 6.4(e)	3.20	22.97	299	metallic
3:3	Σχήμα 6.4(f)	3.19	33.63	339	metallic

Πίνακας 6.2: Πλεγματικές σταθερές *a* και *b* (σε Å), σχετικές ολικές ενέργειες (*E*, σε meV ανά χημικό τύπο) και ενεργειακά χάσματα (*E*_{gap} σε eV) για υπερδομές MoS₂ κατασκευασμένες από συνδυασμό των πολύμορφων 1H και 1T'. Η ενέργεια της πιο σταθερής δομής τίθεται ίση με μηδέν. Όλες οι υπερδομές παίρνουν το όνομά τους από την αναλογία σε 1H:1T'. Οι δομές 1:0 και 0:1 αντιπροσωπεύουν τα καθαρά πολύμορφα 1H και 1T' αντίστοιχα.

Η λιγότερο σταθερή δομή είναι η γεωμετρία 1:1 με ενέργεια 467 meV ανά χημικό τύπο MoS_2 . Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με μια προηγούμενη μελέτη DFT [239] στην οποία χρησιμοποιήθηκε ένας υπολογιστικός αλγόριθμος μέσω του λογισμικού πακέτου CALYPSO [240] για να προβλεφθούν νέες πιθανές κρυσταλλικές δομές για το MoS_2 . Οι ερευνητές αναφέρουν την συγκεκριμένη δομή ως ένα νέο πολύμορφο, το οποίο αναγνωρίζουμε ως μια υβριδική υπερδομή $1\text{H} - 1\text{T}'$ με αναλογία 1:1 μεταξύ τους.

Πειραματικά τα δύο πολύμορφα (1H και $1\text{T}'$) σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να συνυπάρχουν στην ίδια μεμβράνη [223, 224]. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι όλες οι υπερδομές έχουν ενέργειες συγκρίσιμες με τα 1H και $1\text{T}'$, η σύνθεσή τους ίσως να είναι εφικτή κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Μάλιστα έχει δειχθεί πειραματικά ότι οι μετασχηματισμοί ανάμεσα στα πολύμορφα 1H και $1\text{T}'$ μπορούν να προκληθούν μέσω συμπίεσης [222, 241, 242], ακτινοβολίας laser [224, 243] ή χημικής παρεμβολής με αλκαλικά μέταλλα [223, 244]. Η συνύπαρξη των δύο φάσεων έχει ερευνηθεί και ως πιθανή λύση του προβλήματος του φράγματος Schottky στις μεταλλικές επαφές των MoS_2 transistor [233].

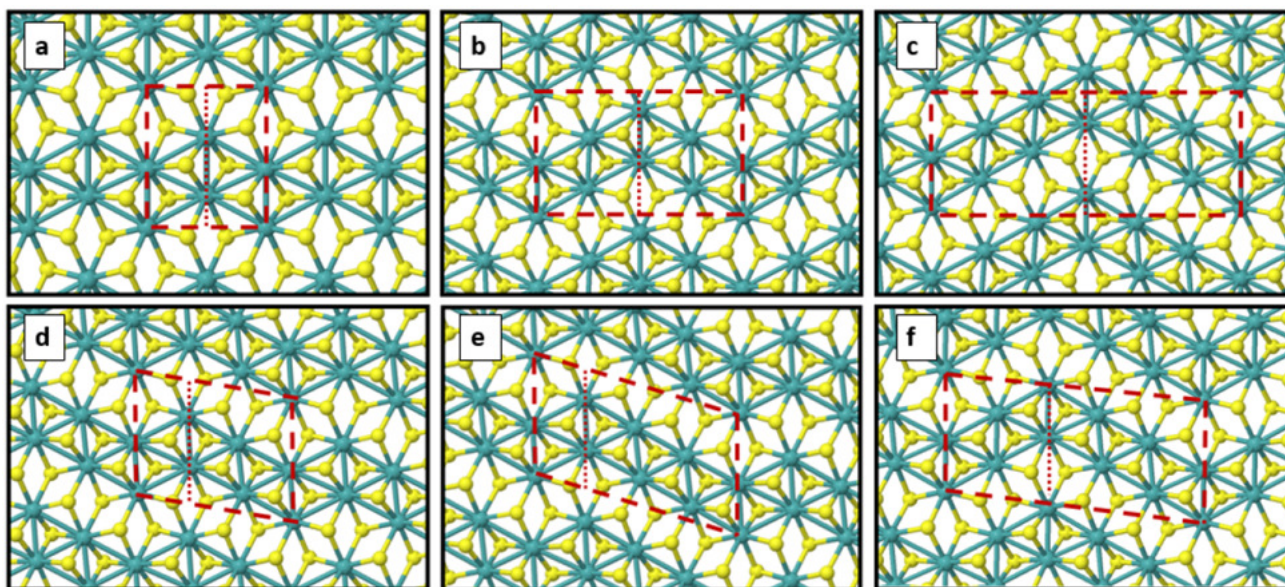
Το Σχήμα 6.5 εμφανίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για τις υπερδομές 1:1, 2:1 και 3:1 μέσω υπολογισμών DFT-GGA. Προκύπτει πως αυτές οι γεωμετρίες είναι ημιαγωγοί με μικρά χάσματα 0.07 eV, 0.18 eV και 0.19 eV αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, τα πολύμορφα με αναλογίες 2:2, 3:2 και 3:3 είναι όλα μεταλλικά με το επίπεδο Fermi να βρίσκεται στο εσωτερικό της ζώνης αγωγιμότητας.



Σχήμα 6.5: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για τις υπερδομές MoS_2 . 1:1 (μαύρο), 2:1 (κόκκινο) και 3:1 (πράσινο). Το μέγιστο της ζώνης σθένους τίθεται στο μηδέν του άξονα της ενέργειας.

Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες [230] έχουν δείξει πως στην περίπτωση του πολύμορφου $\text{MoS}_2 - 1\text{T}'$ υπάρχουν τρεις κατευθύνσεις αντίστοιχης συμμετρίας για τον προσανατολισμό της αλυσίδας zig-zag. Κάτω από μονοαξονική συμπίεση κάποιες από αυτές τις παραλλαγές μπορεί να γίνουν ασταθείς, κάτι που οδηγεί σε εναλλαγές φάσεων και φαινόμενα ferroelasticity [230].

Βασιζόμενοι σε αυτές τις διαφορετικές, ισοδύναμες φάσεις, μελετήσαμε παρόμοιους σχηματισμούς ξεκινώντας από τις μικρότερες υπερδομές όπου η κατεύθυνση αλλάζει ραγδαία και προχωρώντας σε μεγαλύτερες υπερκυψελίδες με ευθείες αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους.



Σχήμα 6.6: Κάτοψη και πλάγια όψη υπερδομών MoS_2 κατασκευασμένων μέσω της εναλλαγής στην κατεύθυνση της αλυσίδας του πολύμορφου $1T'$. (a) 1:1, (b) 2:2, (c) 3:3, (d) 1:2, (e) 1:3 και (f) 2:3. Με κόκκινες διακεκομμένες σημειώνονται οι θεμελιώδεις κυψελίδες και με κόκκινες τελείες το όριο στο οποίο αλλάζει ο προσανατολισμός της αλυσίδας.

Το Σχήμα 6.6 δείχνει την κάτοψη και την πλάγια όψη υπερδομών MoS_2 κατασκευασμένων μέσω της εναλλαγής της κατεύθυνσης της αλυσίδας zig-zag του πολύμορφου $1T'$. Το πλαίσιο (a) της εικόνας δείχνει την μικρότερη υπερκυψελίδα, η οποία εμφανίζει την πιο σύντομη εναλλαγή κατεύθυνσης. Την ονομάζουμε 1:1 καθώς αποτελείται από δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς οι οποίοι αμφοτέρωθεν έχουν το ελάχιστο δυνατό μήκος. Τα πλαίσια (b)-(f) απεικονίζουν υπερδομές με μεγαλύτερες υπερκυψελίδες όπου τα μήκη των δύο προσανατολισμών είναι μεγαλύτερα σχηματίζοντας μια πληθώρα γεωμετριών. Σε όλες τις υπερδομές, στο όριο ανάμεσα στις δύο κατευθύνσεις (σημειωμένο με κόκκινες τελείες) οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα Mo των αλυσίδων είναι λίγο μεγαλύτεροι από ότι στο πολύμορφο $1T'$, από 2.84 Å έως 2.99 Å. Για το υπόλοιπο των αλυσίδων οι δεσμοί παραμένουν σε μήκος κοντά στα 2.77 Å, πολύ κοντά στην αρχική δομή $1T'$.

Ο Πίνακας 6.3 εμφανίζει τα αποτελέσματα για την σταθερότητα των δομών, το ενεργειακό χάσμα και τις πλεγματικές τους παραμέτρους. Όλες οι υπερδομές είναι λιγότερο σταθερές από το καθαρό πολύμορφο $1T'$, το οποίο σημαίνει ότι το όριο ανάμεσα στην αλλαγή της κατεύθυνσης είναι μια πλεγματική ατέλεια η οποία κοστίζει ενέργεια στο σύστημα. Ορίζοντας την ενέργεια του καθαρού $1T'$ σε 0 eV ως στάθμη αναφοράς, οι υπερδομές 1:1, 1:2 και 1:3 έχουν υψηλότερη

Superstructure (1T' content : 1T' content)	Figure	a (Å)	b (Å)	E (meV)	E_{gap} (eV)
1:0	-	3.19	5.75	0	0.01
1:1	Σχήμα 6.6(a)	6.67	5.57	37	semimetal
2:2	Σχήμα 6.6(b)	6.63	11.14	40	semimetal
3:3	Σχήμα 6.6(c)	6.60	16.71	30	semimetal
1:2	Σχήμα 6.6(d)	6.62	8.54	24	0.12
1:3	Σχήμα 6.6(e)	6.61	11.61	15	0.07
2:3	Σχήμα 6.6(f)	6.61	14.03	32	0.08

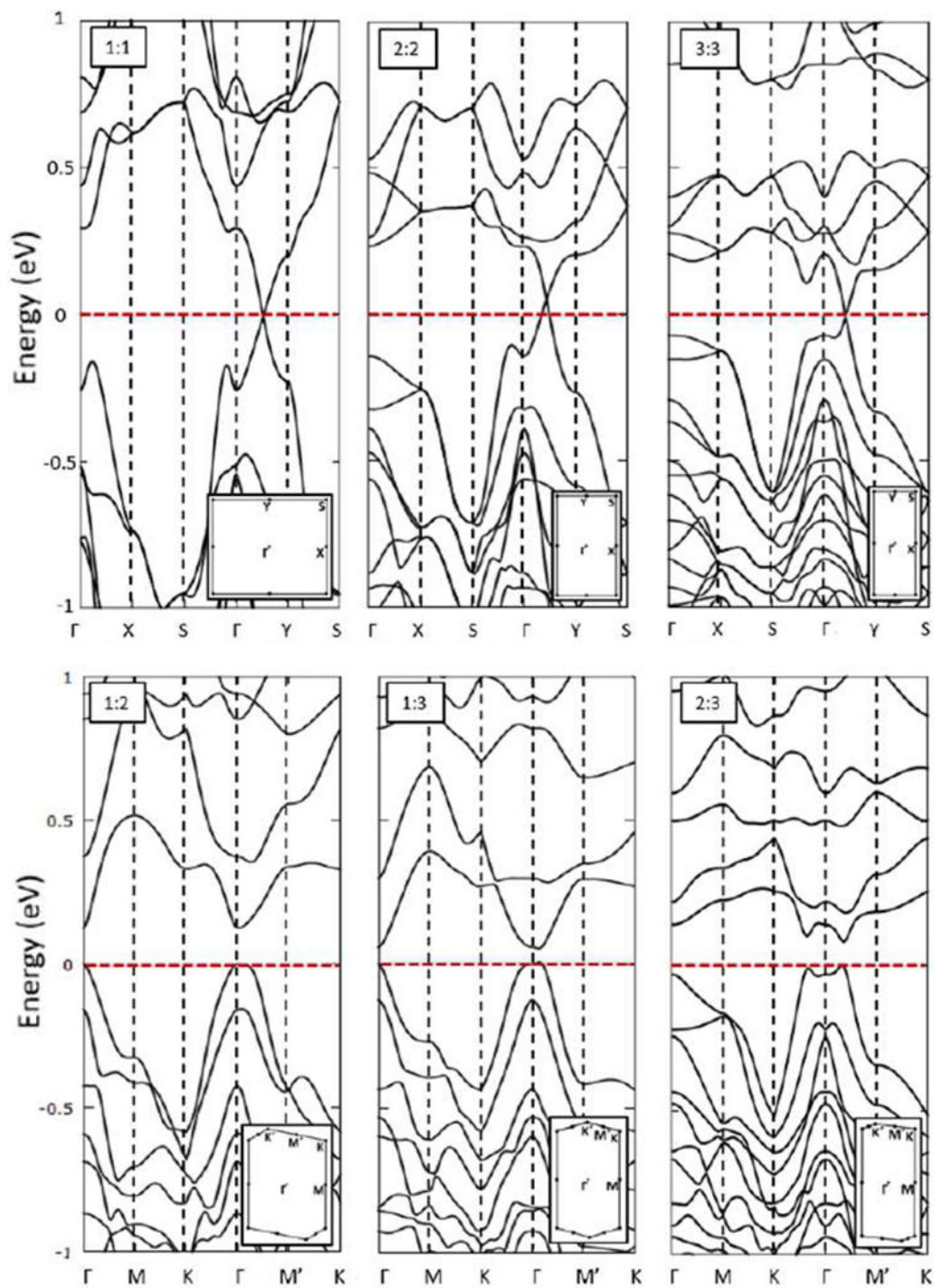
Πίνακας 6.3: Πλεγματικές σταθερές a και b (σε Å), σχετικές ολικές ενέργειες (E , σε meV ανά χημικό τύπο) και ενεργειακά χάσματα (E_{gap} σε eV) για υπερδομές MoS₂ κατασκευασμένες μέσω της εναλλαγής στην κατεύθυνση της αλυσίδας του πολύμορφου 1T'. Η ενέργεια της πιο σταθερής δομής τίθεται ίση με μηδέν. Όλες οι υπερδομές παίρνουν το όνομά τους από το μήκος της κάθε κατεύθυνσης όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 6.6. Η δομή 1:0 είναι το καθαρό πολύμορφο 1T'.

ολική ενέργεια κατά 37 meV, 24 meV και 15 meV αντίστοιχα, με το πολύμορφο 1:3 να είναι η πιο σταθερή διάταξη μετά το 1T' (από όσες μελετήθηκαν). Σε όλα τα πολύμορφα, καθώς η δομή επαναλαμβάνεται κατά τον οριζόντιο άξονα, υπάρχουν δύο όρια στα οποία αλλάζει προσανατολισμό ο κρύσταλλος, ένα στην μέση της κυψελίδας (σημειωμένο με κόκκινες τελείες στο Σχήμα 6.6) και ένα στα άκρα της κυψελίδας. Η υπερδομή 1:1 ουσιαστικά αποτελεί μια γεωμετρία που αποτελείται από διαδοχικά τέτοια όρια, τα οποία έχουν την μικρότερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα μικρό σύμπλεγμα. Στις γεωμετρίες 1:2 και 1:3 αυτά τα όρια έχουν την μικρότερη απόσταση μόνο σε ένα μέρος της κυψελίδας και συγκεκριμένα στο αριστερό τμήμα τους όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 6.6(d) και (e). Τα δεξιά τους τμήματα αποτελούνται από πιο μακριές αλυσίδες και η απόσταση ανάμεσα στα όρια είναι μεγαλύτερη. Συνεπώς η δομή τους αποτελείται από ένα μικρό σύμπλεγμα δύο διαδοχικών αλλαγών στον προσανατολισμό στο αριστερό κομμάτι της εικόνας, ακολουθούμενο από μια πιο μακριά αλυσίδα 1T' στα δεξιά. Όσο πιο μακρύ είναι το δεξί τμήμα της υπερκυψελίδας, τόσο πιο σταθερή είναι συνολικά η δομή.

Αντίθετα από την υπερδομή 1:3, η διάταξη 2:2 του Σχήματος 6.6(b) δεν εμφανίζει το ίδιο σύμπλεγμα ορίων στο αριστερό ή το δεξί τμήμα της και τα όρια είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Προκύπτει ότι αυτό οδηγεί σε μια πιο ασταθή γεωμετρία όσον αφορά την ολική ενέργεια. Το ίδιο ισχύει και για τις υπερδομές 2:3 και 3:3 οι οποίες, ενώ είναι πιο σταθερές από την 2:2 καθότι περιέχουν πιο μακριές αλυσίδες, είναι λιγότερο σταθερές από την υπερδομή 1:3 γιατί δεν εμφανίζουν το ίδιο σύμπλεγμα των ορίων (boundary clustering) σε ένα

κομμάτι της υπερκυψελίδας τους. Συμπεραίνουμε πως η σταθερότητα για οποιοδήποτε αντίστοιχο πολύμορφο που εμφανίζει εναλλαγή στον προσανατολισμό της αλυσίδας, εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας σε κάθε υπό-τμήμα της δομής και από το πόσο κοντά μεταξύ τους είναι τα όρια της αλλαγής της κατεύθυνσης ώστε να σχηματίζουν ένα σύμπλεγμα.

Στο Σχήμα 6.7 εμφανίζονται τα διαγραμμάτων ηλεκτρονικών ζωνών για όλες τις υπερδομές $1T'$ που μελετήθηκαν. Οι αντίστοιχες πρώτες ζώνες Brillouin εμφανίζονται στα ένθετα πλαίσια μαζί με τα αντίστοιχα σημεία υψηλής συμμετρίας. Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 6.1 οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του καθαρού πολύμορφου $1T'$ είναι θέμα συζήτησης στην βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματά μας συμπίπτουν μια προηγούμενη μελέτη DFT [234] βρίσκοντας ένα χάσμα 0.01 eV στον κώνο Dirac κοντά στο σημείο Γ (Σχήμα 6.2). Αντίστοιχα, οι δομές 1:1, 2:2 και 3:3 εμφανίζουν κάποια σημεία κοντά στην μέση της γραμμής $\Gamma - Y$ όπου η διασπορά των ζωνών είναι γραμμική. Στην δομή 1:1 ο κώνος βρίσκεται ακριβώς πάνω στο επίπεδο Fermi, στην δομή 2:2 ο κώνος έχει ένα αμελητέο χάσμα και βρίσκεται περίπου 0.05 eV πάνω από το επίπεδο Fermi και στην δομή 3:3 ο κώνος είναι πάλι ακριβώς πάνω στο επίπεδο Fermi αλλά εμφανίζει ένα αμελητέο χάσμα 0.02 eV. Από την άλλη, οι γεωμετρίες 1:2, 1:3 και 2:3 είναι ημιαγωγοί άμεσου χάσματος στο σημείο Γ με τιμές 0.12 eV, 0.07 eV και 0.08 eV αντίστοιχα.



Σχήμα 6.7: Διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών για τις υπερδομές που εμφανίζονται στο Σχήμα 6.6. Το επίπεδο Fermi σημειώνεται με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές και για τους ημιαγωγούς τοποθετείται στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι εν δυνάμει μπορούν να σχηματιστούν διαφορετικές γεωμετρίες από το συνδυασμό των βασικών πολύμορφων 1H και 1T' του MoS₂, τα οποία περιλαμβάνουν μεταλλικές, ημιμεταλλικές και ημιαγωγικές υβριδικές υπερδομές. Τα διαγράμματα ηλεκτρονιακών ζωνών ανέδειξαν την ύπαρξη κώνων Dirac κοντά ή και ακριβώς πάνω στο επίπεδο Fermi για κάποια από τα πολύμορφα. Αυτό είναι ένα πολύ εντυπωσιακό αποτέλεσμα στην αναζήτηση τοπολογικών εφαρμογών, ειδικά καθώς η ανάπτυξη του MoS₂ μπορεί να ρυθμιστεί με διάφορες τεχνικές όπως η συμπίεση, η ακτινοβολήση και η χημική παρεμβολή.

Νέα διδιάστατα υλικά - Mo(SCN)₂

Η σταθεροποίηση υλικών σε διδιάστατες ή οιονεί-διδιάστατες μορφές συνήθως βασίζεται στην ύπαρξη ατόμων ή ενώσεων με κατάλληλες χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η μεγάλη αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των τροχιακών του sp² υβριδισμού του άνθρακα σχηματίζει πολύ δυνατούς δεσμούς και παίζει καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα του γραφενίου και άλλων υλικών που μοιάζουν με το γραφένιο [12, 13, 15]. Παρόμοια λογική ισχύει και για άλλα μονοστρωματικά υλικά, τα οποία συνήθως έχουν τοπολογία δεσμών κηρήθρας, όπως το νιτρίδιο του βορίου (boron nitride) και τα carbonitrides [245–248]. Αντίθετα, η σταθερότητα των 2D-TMDC [20, 48, 222, 228, 229, 231, 243, 244, 249–252], αλλά και δομών όπως το FeSe [253], βασίζεται στην εξαιρετική ιδιότητα των χαλκογόνων ατόμων (θείο, σελήνιο ή τελλούριο) να δρουν ως ατομική “επικάλυψη” τερματίζοντας ένα υπέρλεπτο φύλλο χωρίς να επιτρέπουν ισχυρούς αχόρεστους δεσμούς με μεγάλη αντιδραστικότητα.

Ο πολυσθενής χημικός χαρακτήρας των ατόμων θείου τους επιτρέπει να συμμετέχουν σε διάφορες ομάδες προσδετών (ligand groups) σε μόρια και κρυστάλλους [254–256]. Ένας από τους πιο γνωστούς, με βάση το θείο, είναι το λεγόμενο θειοκυάνιο (thio-cyanate SCN). Πρόκειται για έναν γραμμικό προσδέτη στον οποίο τα άτομα S, C και N σχηματίζουν μια ευθεία αλυσίδα. Εμφανίζεται σε πολλά σύμπλοκα (complexes), συχνά ως μια αμφισχιδής γέφυρα (ambidentate bridge) που ενώνεται σε άλλα μεταλλικά άτομα είτε μέσω της άκρης του θείου είτε μέσω της άκρης του αζώτου. Το θειοκυάνιο αποτελεί επίσης την δομική βάση για διάφορους κρυστάλλους, όπως για παράδειγμα το θειοκυανιούχο ή θειοκυανικό κάλιο (potassium thio-cyanate KSCN) και τον θειοκυανιούχο χαλκό (copper thio-cyanate CuSCN) [257–259]. Το πιο σταθερό πολύμορφο του CuSCN είναι η δομή του Βουρτσίτη (Wurtzite) με το γνωστό τετραεδρικό δίκτυο δεσμών. Ωστόσο, από πρόσφατες θεωρητικές μελέτες [260, 261] προβλέπεται ότι το CuSCN και ο σεληνοκυανικός χαλκός (copper seleno-cyanate CuSeCN) μπορούν να σχηματίσουν κρυστάλλους οι οποίοι αποτελούνται από μονοατομικά φύλλα το ένα πάνω πάνω από το άλλο (layered crystals) και σταθεροποιούνται λόγω του τερματισμού ατόμων S και Se, κατά τρόπο παρόμοιο με τα TMDC όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Στην παρούσα μελέτη [262] βρίσκουμε μέσω της θεωρίας DFT ότι αυτές οι θειοκυανικές ομάδες SCN μπορούν να σταθεροποιήσουν δι-διάστατες διατάξεις υλικών που μοιάζουν με τα TMDC. Ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα, δείχνουμε ότι η ενέργεια σχηματισμού του 2D διθειοκυανικού μολυβδένιου (molybdenum di-thiocyanate - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$) είναι συγκρίσιμη με αυτήν του MoS_2 . Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη του $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ πρέπει να είναι εφικτή, ίσως με τεχνικές παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φύλλων MoS_2 . Παρόλο που τα δύο υλικά $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ και MoS_2 εμφανίζουν την ίδια τοπολογία δεσμών, διαφέρουν σε σχέση με τις βασικές δομικές και τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Όσον αφορά τις πιθανές εφαρμογές, η πιο σημαντική διαφοροποίηση είναι ότι τα πιο σταθερά πολύμορφα του $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ έχουν μικρό ενεργειακό χάσμα στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων, συγκρίσιμο με το χάσμα του πυριτίου. Διευρύνοντας την μελέτη και σε άλλα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (W, Se) αναδεικνύεται μια ολόκληρη “οικογένεια” διδιάστατων υλικών με δομή παρόμοια των TMDC.[263]

Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί αυτής της ενότητας πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό πακέτο Quantum Espresso [264] και ένα ενεργειακό κατώφλι 90 Rydbergs για τα επίπεδα κύματα. Χρησιμοποιήθηκε το GGA συναρτησιοειδές PAW-PBE [54, 265] για την περιγραφή της ανταλλαγής, συσχέτισης και της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων σθένους. Η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [145] για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας και με την μέθοδο των τετραέδρων [90] για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS), ενώ ο αριθμός των σημείων k στον αντίστροφο χώρο ήταν επαρκής για να επιτευχθεί σύγκλιση στην ολική ενέργεια και στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Τα άτομα αφέθηκαν ελεύθερα να κινηθούν προς τις θέσεις ισοροπίας τους έως ότου η ηλεκτρονιακή και η ολική ενέργεια συγκλίνει στα 10^{-7} Ry και 10^{-6} Ry αντίστοιχα. Για τις 2D δομές, η απόσταση μεταξύ των επιπέδων ήταν τουλάχιστον 26 Å.

Σταθερότητα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$

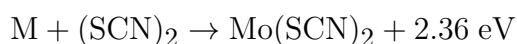
Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDC) παρουσιάζουν μια πληθώρα πολύμορφων, ανάλογα με το μέταλλο (Mo, W, Re, Zr κ.τ.λ.), το χαλκογόνο (S, Se, Te) και την σχετική θέση των χαλκογόνων ατόμων όπως αναφέρεται στην Ενότητα 6.1 [222, 231, 243, 244, 250–252]. Με βάση αυτά τα πολύμορφα, κατασκευάσαμε παρόμοιες δομές $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ με αντίστοιχες ονομασίες 2H, 1T, 1T' και 1T'', με το τελευταίο είναι μία ακόμη παραλλαγή του 1T. Ο Πίνακας 6.4 εμφανίζει τα αποτελέσματα για την σχετική σταθερότητα των πολύμορφων καθώς και τις δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Οι πιο σταθερές δομές είναι οι διατάξεις 1T' και 1T'', των οποίων η ολική ενέργεια διαφέρει μόνο κατά 9 meV ανά χημικό τύπο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Σε σχέση με το 1T', οι

γωνιότητες 1T και 2H είναι υψηλότερες κατά 257 meV και 1014 meV ανά χημικό τύπο αντίστοιχα.

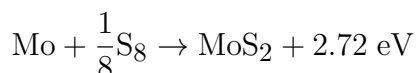
Polymorph	Figure	a Å	b Å	E (meV)	E_{gap} (eV)
1H	Σχήμα 6.8(a)	5.67	3.20	1014	0.12
1T	Σχήμα 6.8(b)	5.69	3.29	257	metallic
1T'	Σχήμα 6.9(a)	5.70	6.71	0	0.39
1T''	Σχήμα 6.9(b)	10.85	6.70	9	0.33

Πίνακας 6.4: Πλεγματικές παράμετροι a και b (σε Å), σχετικές ολικές ενέργειες (E σε meV ανά χημικό τύπο) και ενεργειακό χάσμα (E_{gap} σε eV) για πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Η ενέργεια της πιο σταθερής δομής ορίζεται στα 0 eV.

Ως ένας θερμοδυναμικός έλεγχος για την δυνατότητα σύνθεσης 2D φύλλων $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, υπολογίστηκε η ενέργεια σχηματισμού τους σε σχέση με την κρυσταλλική δομή του κυβικού χωροκεντρωμένου (BCC) Mo και ελεύθερων μορίων $(\text{SCN})_2$. Το μόριο $(\text{SCN})_2$ αποτελείται από δύο ομάδες SCN συνδεδεμένες μέσω ενός δεσμού θείου-θείου. [266]. Η αντίστοιχη χημική αντίδραση:



είναι ισχυρά εξώθερμη με ενεργειακό κέρδος 2.36 eV ανά χημικό τύπο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Η τιμή αυτή είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη της αντίδρασης για τον σχηματισμό MoS_2 ξεκινώντας από BCC – Mo και μόρια δακτυλίων S_8 :

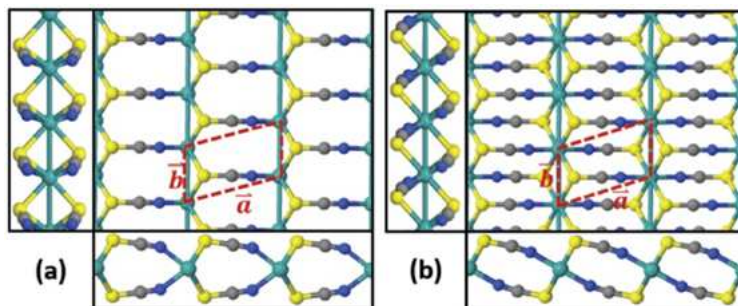


Ως εκ τούτου, τουλάχιστον όσον αφορά τις ολικές ενέργειες (δηλαδή σε σχέση με την θερμοδυναμική σταθερότητα), η σύνθεση 2D φύλλων $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ θα πρέπει να είναι ουσιαστικά τόσο εύκολη όσο είναι η ανάπτυξη του 2D MoS_2 .

Δομικά χαρακτηριστικά

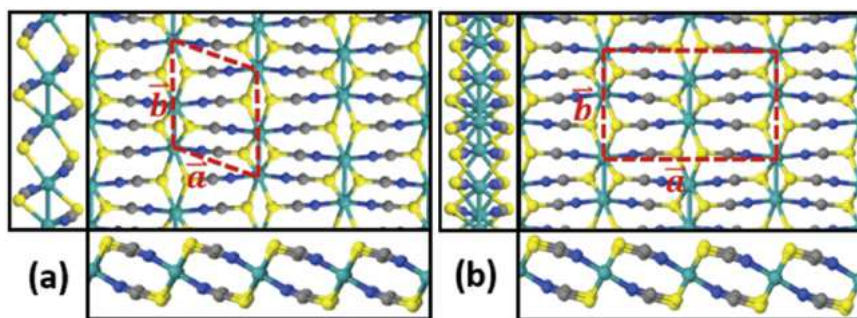
Το Σχήμα 6.8 δείχνει την διάταξη 2H – $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ σε κάτοψη και πλάγια όψη. Παρόμοια με την περίπτωση του 2H – MoS_2 , τα μόρια SCN ευθυγραμμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε θειοκυανικός προσδέτης στην μία πλευρά του φύλλου να είναι η “αντανάκλαση” μιας άλλης αλυσίδας SCN στην άλλη πλευρά του επιπέδου των ατόμων Mo. Ξεκινώντας από το 2H – $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, το πολύμορφο 1T δημιουργείται με την μετατόπιση των μορίων SCN της μιας πλευράς έτσι ώστε να καταλαμβάνουν πάλι την περιοχή ανάμεσα από τρίγωνα ατόμων Mo, όμως συνολικά η διαμόρφωση 1T που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.8(b) δεν έχει την συμμετρία αντανάκλασης επιπέδου (plane reflection symmetry) που έχει η 2H – $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Οι αντίστοιχες πλεγματικές παράμετροι a και

b δίνονται στον Πίνακα 6.4 με τη διάταξη 1T είναι πιο σταθερή από την 2H κατά 757 meV ανά χημικό τύπο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Αντίθετα από το MoS_2 , στο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ οι χωρικοί περιορισμοί (steric constraints) και ο πολωμένος χαρακτήρας (polar character) των θειοκυανικών μορίων δεν ευνοούν την ευθυγράμμιση των αλυσίδων SCN στην διάταξη τύπου 2H.



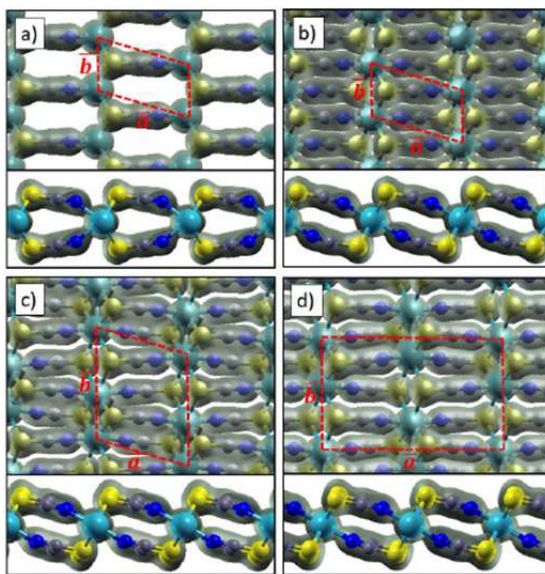
Σχήμα 6.8: Κάτοψη και πλάγια όψη πολύμορφων $\text{Mo}(\text{SCN})_2$: (a) 2H– $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, (b) 1T– $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Στα (a) και (b) η κεντρική εικόνα απεικονίζει την κάτοψη, η αριστερή εικόνα δείχνει την πλάγια όψη κατά μήκος του a και η κάτω εικόνα δείχνει την πλάγια όψη κατά μήκος του b . Φαίνονται επίσης οι πλεγματικές παράμετροι a και b για την μοναδιαία κυψελίδα της κάθε δομής. [Mo: γαλάζιο χρώμα, S: κίτρινο χρώμα, C: γκρι χρώμα, N: μπλέ χρώμα]. [262]

Στην δομή 1T τα άτομα Mo έχουν ίσες αποστάσεις 3.29 Å μεταξύ δύο γειτονικών σημείων. Αυτή η συμμετρία ίσων αποστάσεων μπορεί να σπάσει έτσι ώστε τα άτομα Mo να δημιουργήσουν ζεύγη μεταξύ τους με δεσμούς μήκους 2.66 Å. Η απόσταση ενός τέτοιου ζεύγους από ένα άλλο γειτονικό ζεύγος είναι 4.05 Å μεταξύ των δύο πιο κοντινών ατόμων Mo. Με αυτή την διαμόρφωση η ενέργεια ελαττώνεται κατά 257 meV ανά άτομο Mo σε σχέση με την δομή 1T και δημιουργείται το επονομαζόμενο πολύμορφο 1T' όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 6.9(a), το οποίο αποτελεί την πιο σταθερή γεωμετρία $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ από όσες μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.



Σχήμα 6.9: Κάτοψη και πλάγια όψη πολύμορφων $\text{Mo}(\text{SCN})_2$: (a) 1T'– $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, (b) 1T''– $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Στα (a) και (b) η κεντρική εικόνα απεικονίζει την κάτοψη, η αριστερή εικόνα δείχνει την πλάγια όψη κατά μήκος του a και η κάτω εικόνα δείχνει την πλάγια όψη κατά μήκος του b . [Mo: γαλάζιο χρώμα, S: κίτρινο χρώμα, C: γκρι χρώμα, N: μπλέ χρώμα]. [262]

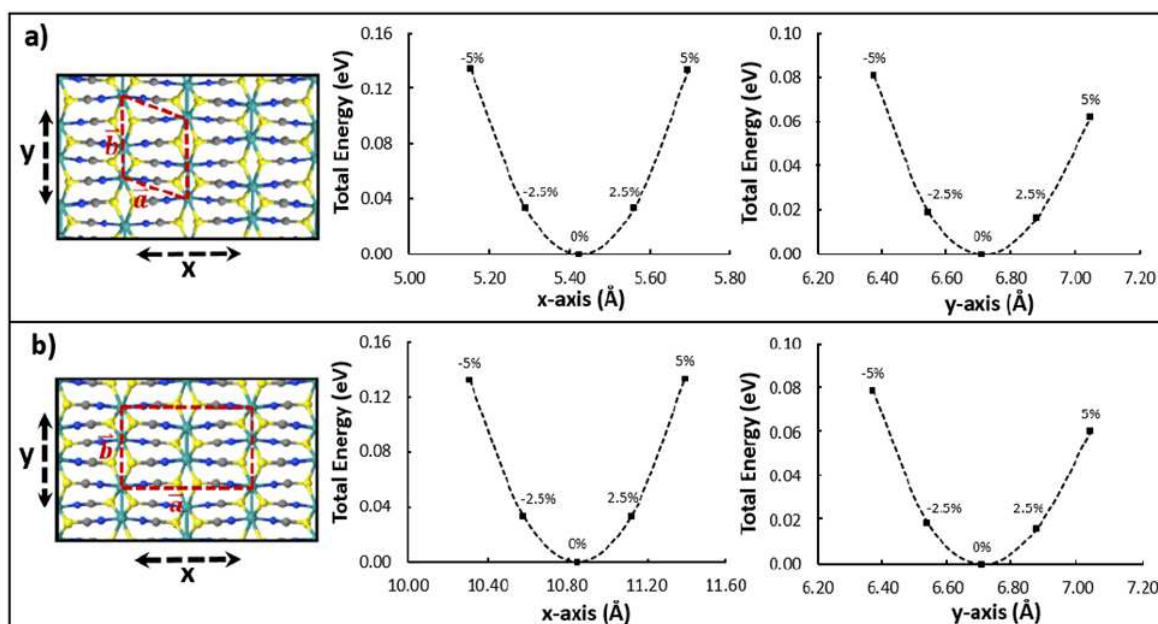
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της δομής $1T'$ είναι ότι τα κέντρα των δεσμών Mo – Mo (ή τα αντίστοιχα τελικά άτομα του κάθε ζεύγους) σε γειτονικές αλυσίδες Mo (δηλαδή αλυσίδες που ενώνονται με προσδέτες SCN) σχηματίζουν ευθείες γραμμές. Αυτές οι γραμμές ουσιαστικά συμπίπτουν με την κατεύθυνση a της μοναδιαίας κυψελίδας του $1T'$. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες πιθανές διατάξεις με το πιο απλό παράδειγμα να είναι τα διμερή Mo – Mo να σχηματίζουν γραμμές zig-zag με διαφορετικές περιοδικότητες. Ονομάζουμε την πιο απλή τέτοια zig-zag δομή για το $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ ως πολύμορφο $1T''$, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9(b). Αξιοσημείωτα, η ενέργεια αυτής γεωμετρίας είναι σχεδόν ίδια με του $1T'$ και συγκεκριμένα είναι υψηλότερη μόνο κατά 9 meV ανά χημικό τύπο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Στο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ τα μόρια SCN που ενώνουν μεταξύ τους τα μεταλλικά άτομα έχουν μεγαλύτερο μήκος από τα σκέτα άτομα S του MoS_2 , με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν αυστηροί χωρικοί περιορισμοί στο όριο στο οποίο αλλάζει κατεύθυνση η αλυσίδα. Στο Σχήμα 6.10 εμφανίζεται η κάτοψη και η πλάγια όψη της ολικής πυκνότητας των ηλεκτρονίων για τα τα πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ του Πίνακα 6.4. Όπως αναφέρθηκε για το MoS_2 στην Ενότητα 6.1 είναι δυνατόν να σχηματιστούν υπερδομές από το πολύμορφο $1T'$, όπου η αλυσίδα διαδοχικά αλλάζει κατεύθυνση. Στην περίπτωση του MoS_2 όμως, η υπερδομή 1:1 του Σχήματος 6.6 έχει μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά από την αντίστοιχη $1T''$ για το $\text{Mo}(\text{SCN})_2$.



Σχήμα 6.10: Κάτοψη και πλάγια όψη της ολικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας για όλα τα πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ του Πίνακα 6.4 (a) 2H, (b) 1T, (c) $1T'$ και (d) $1T''$ [Mo: πράσινο χρώμα, S:κίτρινο, C:γκρι, N: μπλε]. Η θεμελιώδεις κυψελίδες σημειώνονται με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές και η τιμή του iso-surface είναι $0.07^e/\text{a.u.}^3$. [262]

Ως επιπλέον έλεγχος για την σταθερότητα των δομών $1T'$ και $1T''$ υπολογίστηκε η ολική τους ενέργεια υπό την εφαρμογή μονοαξονικής τάσης. Η συμπίεση και ο εφελκυσμός εφαρμόστηκε παράλληλα και κάθετα στον άξονα που ενώνει τα διμερή Mo – Mo, δηλαδή κατά τους άξονες x και

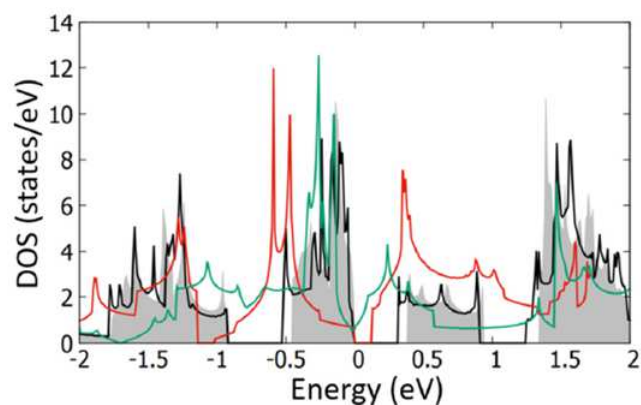
γ όπως φαίνονται στο Σχήμα 6.11. Αμφότερες οι διατάξεις διατηρούν την δομή τους για τάσεις έως $\pm 5\%$ σε κάθε κατεύθυνση. Τα ελάχιστα των διαγραμμάτων της ολικής ενέργειας συμπίπτουν με τις πλεγματικές παραμέτρους που αναφέρονται στον Πίνακα 6.4.



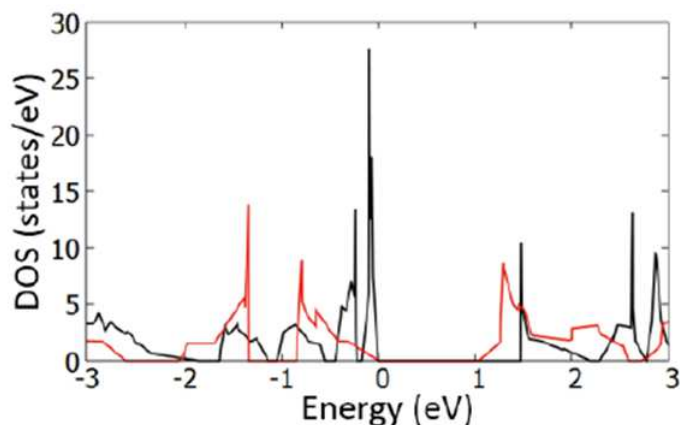
Σχήμα 6.11: Διάγραμμα μονοαξονικής τάσης έναντι της ολικής ενέργειας ανά χημικό τύπο για: (a) $1T'$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ και (b) $1T''$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ [Mo: πράσινες, S: κίτρινες, C: γκρι, N: μπλε σφαίρες]. Η τάση εφαρμόστηκε παράλληλα (άξονας y) και κάθετα (άξονας x) στα διμερή Mo - Mo. Οι δύο διατάξεις διατηρούν την δομή τους για τάσεις έως 5% σε κάθε κατεύθυνση και τα ελάχιστα των αντίστοιχων ενεργειών συμπίπτουν με τις πλεγματικές παραμέτρους ισορροπίας του Πίνακα 6.4. [262]

Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Το Σχήμα 6.12 δείχνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για τα πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ στα πλαίσια της προσέγγισης GGA (PBE). Το πολύμορφο $1T$ είναι μεταλλικό, ενώ το $2H$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ έχει ένα μικρό ενεργειακό χάσμα 0.12 eV. Οι πιο σταθερές δομές $1T'$ και $1T''$ είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα 0.39 eV και 0.33 eV αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι λίγο χαμηλότερες από την αντίστοιχη GGA τιμή που βρίσκουμε για το πυρίτιο στη αδαμαντοειδή κρυσταλλική δομή (0.58 eV). Εφαρμόζοντας τις κατάλληλες διορθώσεις, τα διαγράμματα DOS με το υβριδικό συναρτησιοειδές HSE06 δίνονται στο Σχήμα 6.13 όπου το ενεργειακό χάσμα για τις δομές $2H$ και $1T'$ διορθώνεται στα 1.04 eV και 1.47 eV αντίστοιχα.

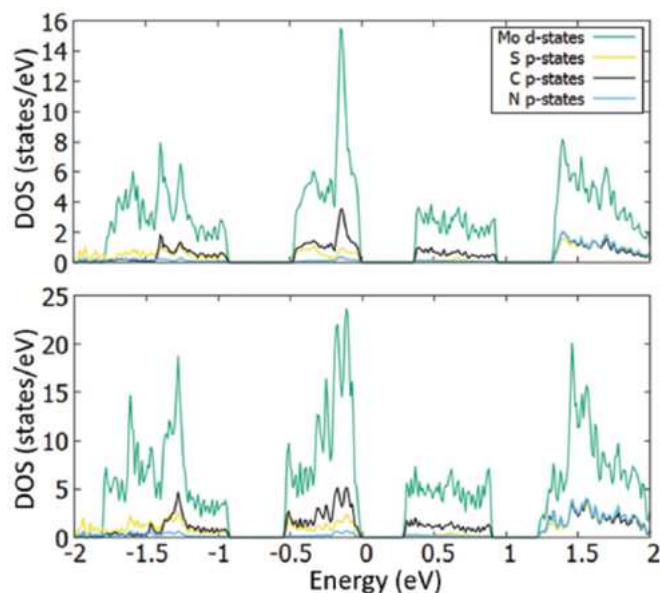


Σχήμα 6.12: Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$: 2H (κόκκινη γραμμή), 1T (πράσινη γραμμή), $1T'$ (γκρί σκιαγραφημένη περιοχή), $1T''$ (μαύρη γραμμή). Το μηδέν της ενέργειας ορίζεται ίσο με το επίπεδο Fermi για την μεταλλική δομή 1T και ίσο με το μέγιστο της ζώνης σθένους για τα υπόλοιπα πολύμορφα. [262]



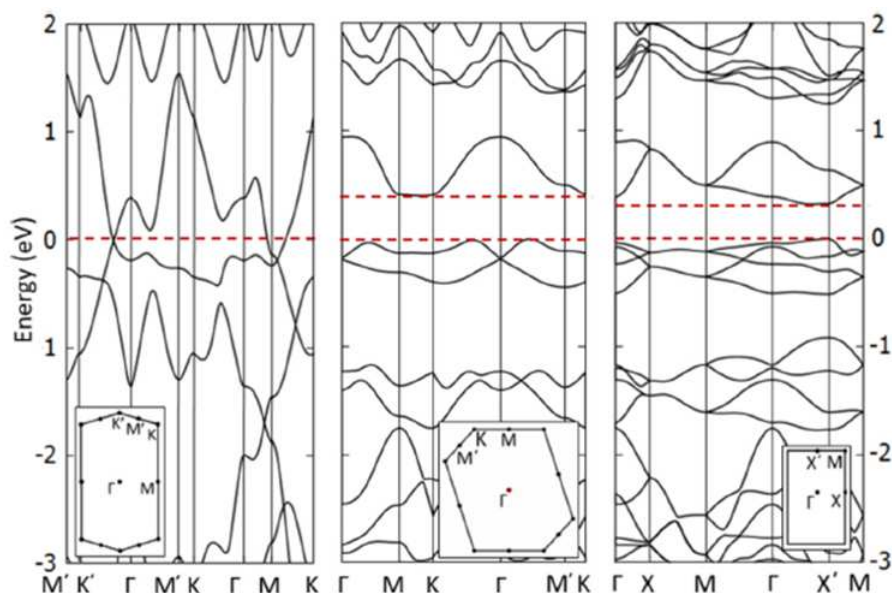
Σχήμα 6.13: Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) υπολογισμένη με το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης HSE06 για τα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ πολύμορφα: 2H (κόκκινη γραμμή), $1T'$ (μαύρη γραμμή). Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα 1.04 eV για το 2H και στα 1.47 eV για το $1T'$. [262]

Η μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (partial DOS) για τις πιο σταθερές δομές $1T'$ και $1T''$ φαίνεται στο Σχήμα 6.14. Η ζώνη σθένους κοντά στο επίπεδο Fermi έχει συνεισφορές κυρίως από καταστάσεις Mo-d, C-p και S-p, ενώ στην ζώνη αγωγιμότητας οι κυρίαρχες συνεισφορές προέρχονται από τα τροχιακά Mo-d και C-p.



Σχήμα 6.14: Η μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (pDOS) για τα πολύμορφα $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ $1T'$ (πάνω πλαίσιο) και $1T''$ (κάτω πλαίσιο), που δείχνει τις κύριες συνεισφορές στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας από τα τροχιακά d για το Mo και τα τροχιακά p για τα S, C και N. Το μηδέν της ενέργειας ορίζεται ίσο με το μέγιστο της ζώνης σθένους. [262]

Στο Σχήμα 6.15 φαίνονται οι λεπτομέρειες του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τις γεωμετρίες $1T$, $1T'$ και $1T''$. Οι ένθετες εικόνες δείχνουν την αντίστοιχη πρώτη ζώνη Brillouin και τα σημεία-k υψηλής συμμετρίας για το κάθε πολύμορφο. Επιβεβαιώνεται ότι το $1T$ είναι μεταλλικό, ενώ εμφανίζει επίσης μια μετάβαση τύπου Dirac στο επίπεδο Fermi κοντά στο σημείο Γ . Είναι σημαντικό ότι παρόλο που τα πολύμορφα $1T' - \text{Mo}(\text{SCN})_2$ και $1T'' - \text{Mo}(\text{SCN})_2$ έχουν σχεδόν το ίδιο ενεργειακό χάσμα, το πρώτο ($1T'$) είναι ένας ημιαγωγός έμμεσου χάσματος, ενώ το δεύτερο ($1T''$) έχει άμεσο χάσμα 0.33 eV.



Σχήμα 6.15: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για $1T$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ (αριστερή εικόνα), $1T'$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ (μεσαία εικόνα) και $1T''$ - $\text{Mo}(\text{SCN})_2$ (δεξιά εικόνα). Το επίπεδο Fermi της μεταλλικής γεωμετρίας $1T$ και τα μέγιστα της ζώνης σθένους για τα $1T'$ και $1T''$ ορίζονται στο 0 eV. Η πρώτη ζώνη Brillouin για τις δομές και τα σημεία-k υψηλής συμμετρίας φαίνονται στις ένθετες εικόνες. [262]

Άλλοι συνδυασμοί - $\text{M}(\text{XCN})_2$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας και δεδομένου ότι οι θειοκυανικοί και άλλοι παρόμοιοι προσδέτες χρησιμοποιούνται σε αρκετές εφαρμογές στην χημεία, διευρύνουμε την μελέτη σε μια ολόκληρη “οικογένεια” παραλλαγών TMDC με δομές ανάλογες του διδιάστατου $\text{Mo}(\text{SCN})_2$. Συγκεκριμένα πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς DFT για πολύμορφα με χημική σύσταση $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SeCN})_2$ και $\text{W}(\text{SCN})_2$ [263]. Προκύπτει πως αυτά τα υλικά μπορούν να κατασκευαστούν μέσω ισχυρά εξωθερμικών αντιδράσεων και πως ο ημιαγωγικός ηλεκτρονικός χαρακτήρας τους τα καθιστά κατάλληλες δομές για διάφορες εφαρμογές [263].

Όπως και στο $\text{Mo}(\text{SCN})_2$, σε όλες τις περιπτώσεις η πιό σταθερή δομή είναι το πολύμορφο $1T'$, με ενεργειακή διαφορά 350 meV, 286 meV και 409 meV για τα $\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SeCN})_2$ και $\text{W}(\text{SCN})_2$ αντίστοιχα. Όσο αφορά τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, στα πλαίσια των υπολογισμών DFT-GGA τα πολύμορφα $1H$ και $1T'$ είναι ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό χάσμα, ενώ αντίθετα το πολύμορφο $1T$ είναι πάντα μεταλλικό. Επιπλέον, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη γραμμικής διασποράς στο σημείο Γ του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για το $1T'$ - $\text{W}(\text{SCN})_2$ η οποία μοιάζει με έναν κώνο Dirac. Τέτοια σημεία έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια καθώς σε πολλά υλικά [267–269] σχετίζονται με την ύπαρξη τοπολογικών καταστάσεων. Ως εκ τούτου, τα υλικά αυτά αποτελούν παραδείγματα δομών με νέες στοιχειομετρίες τα οποία μπορούν να μελετηθούν περαιτέρω σε σχέση με τον ακριβή χαρακτήρα

των σημείων Dirac που εμφανίζουν.

Συμπεράσματα

Η έρευνα στα διδιάστατα υλικά έχει ήδη αναδείξει μια πληθώρα συστημάτων με εντυπωσιακές ιδιότητες και υψηλές προοπτικές όσον αφορά τις τεχνολογικές εφαρμογές. Ωστόσο, υπάρχει ακόμη έντονη ερευνητικό ενδιαφέρον για τον εντοπισμό νέων 2D υλικών με ασυνήθιστες χημικές συστάσεις ώστε να προστεθεί νέα λειτουργικότητα στην τεχνολογία. Σε αυτή την μελέτη [262, 263] εκμεταλλευτήκαμε τις βασικές ιδέες πίσω από την σταθερότητα των TMDC για να προτείνουμε μέσω της θεωρίας DFT ένα νέο διδιάστατο σύστημα στην μορφή του δι-θειοκυανικού μολυβδενίου ($\text{Mo}(\text{SCN})_2$) και άλλων αντίστοιχων υλικών με παρόμοια χημική σύσταση ($\text{Mo}(\text{SeCN})_2$, $\text{W}(\text{SCN})_2$, $\text{W}(\text{SeCN})_2$). Δείξαμε ότι η ανάπτυξη αυτών των συστημάτων, τουλάχιστον με βάση την θερμοδυναμική σταθερότητα, αναμένεται να είναι όσο εύκολη όσο και των MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 και WSe_2 και πως τα σταθερά πολύμορφα περιλαμβάνουν μέταλλα και ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα.

6.2 Χαλκογενίδιο μετάλλου Bi_2Se_3

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, ορισμένα χαλκογενίδια του βισμούθιου (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) και του αντιμονίου (Sn_2Te_3) έχουν έρθει στο προσκήνιο της επιστημονικής δραστηριότητας τα τελευταία χρόνια, καθώς, εκτός των εξαιρετικών θερμοηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, εμφανίζουν εξωτικές τοπολογικές καταστάσεις στην επιφάνειά τους [61–63]. Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι δομικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των χαλκογενιδίων μετάλλων για εφαρμογές στην τεχνολογία, στο παρελθόν έχουν μελετηθεί τεχνικές νόθευσης (doping) [270–274], προσαρμογής των πλεγματικών ατελειών (defect engineering) και ελέγχου της στοιχειομετρίας των κρυστάλλων [275]. Με αυτές τις τεχνικές μπορεί να βελτιωθεί η θερμοηλεκτρική τους απόδοση, να ρυθμιστεί το είδος της αγωγιμότητας (n ή p) ή να εμφανιστεί εναλλαγή αγωγιμότητας από p σε n και αντίστροφα μέσω ελέγχου της θερμοκρασίας [276]. Οι κρύσταλλοι Bi_2Se_3 , συνήθως εμφανίζουν αγωγιμότητα τύπου n με την πιο πιθανή εξήγηση να είναι η ύπαρξη πλεγματικών κενών Se που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων [275, 277–282]. Η πρόσμιξη ατόμων S οδηγεί σε αύξηση των φορέων αγωγιμότητας, με τους ερευνητές να εκτιμούν ότι αυτό συμβαίνει λόγω του σχηματισμού περισσότερων πλεγματικών κενών χαλκογόνων σε σύγκριση με το καθαρό Bi_2Se_3 [270, 271]. Η νόθευση με άτομα S μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μεγαλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση, ένα σημαντικό αποτέλεσμα για βρουν τα χαλκογενίδια του βισμούθιου εφαρμογή σε τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας [272, 273]. Επιπλέον, ο στοιχειομετρικός κρύσταλλος $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ προβλέπεται ότι εμφανίζει έναν κώνο Dirac στο επίπεδο Fermi, καθιστώντας τον έναν καλό τοπολογικό μονωτή

για ηλεκτρονικές εφαρμογές [283]. Όσον αφορά άλλα χαλκογόνα μετάλλων της ίδιας κατηγορίας, οι προσμίξεις με S έχει βρεθεί ότι βελτιώνουν την τιμή ZT στο $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ αυξάνοντας ταυτόχρονα τον συντελεστή Seebeck και την ηλεκτρική αγωγιμότητα [274].

Σχετικά με την σύνθεση κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$, έχουν παρατηρηθεί δύο ξεχωριστές κρυσταλλικές δομές: μια ρομβοεδρική φάση με συμμετρία ομάδας D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) [270, 272, 273, 284] και μια ορθορομβική φάση με συμμετρία ομάδας D_{2h}^{16} ($Pnma$) [285–289], με τις δύο φάσεις συχνά να συνυπάρχουν στο ίδιο μείγμα [271, 290, 291]. Η συγκέντρωση ατόμων θείου (x) στα ορθορομβικά κράματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος με προηγούμενες μελέτες να βρίσκουν την τιμή 0.97 eV για $x = 2$ [286] και 1.17-1.19 eV για $x = 2.8$ [289]. Από την άλλη πλευρά, προηγούμενα πειραματικά δεδομένα [284] και θεωρητικές μελέτες [283, 292] δείχνουν ότι το ενεργειακό χάσμα του ρομβοεδρικού $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ δεν αλλάζει σημαντικά σε σύγκριση με τον καθαρό κρύσταλλο Bi_2Se_3 και παραμένει στο εύρος 0.20-0.30 eV.

Λαμβάνοντας υπόψιν τις προαναφερθείσες σημαντικές ιδιότητες των χαλκογενιδίων μετάλλων για εφαρμογές στην τεχνολογία, μελετήσαμε, μέσω υπολογισμών DFT, την ανάπτυξη κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ [293]. Προσδιορίστηκαν οι πιο σταθερές θέσεις των πλεγματικών ατελειών ή προσμίξεων, αναλύθηκαν οι μηχανισμοί διάχυσης των ατόμων S και Se, η πιθανότητα διαχωρισμού φάσεων μεταξύ της ρομβοεδρικής και της ορθορομβικής δομής και οι αλλαγές στο ενεργειακό χάσμα καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε προσμίξεις θείου (x).

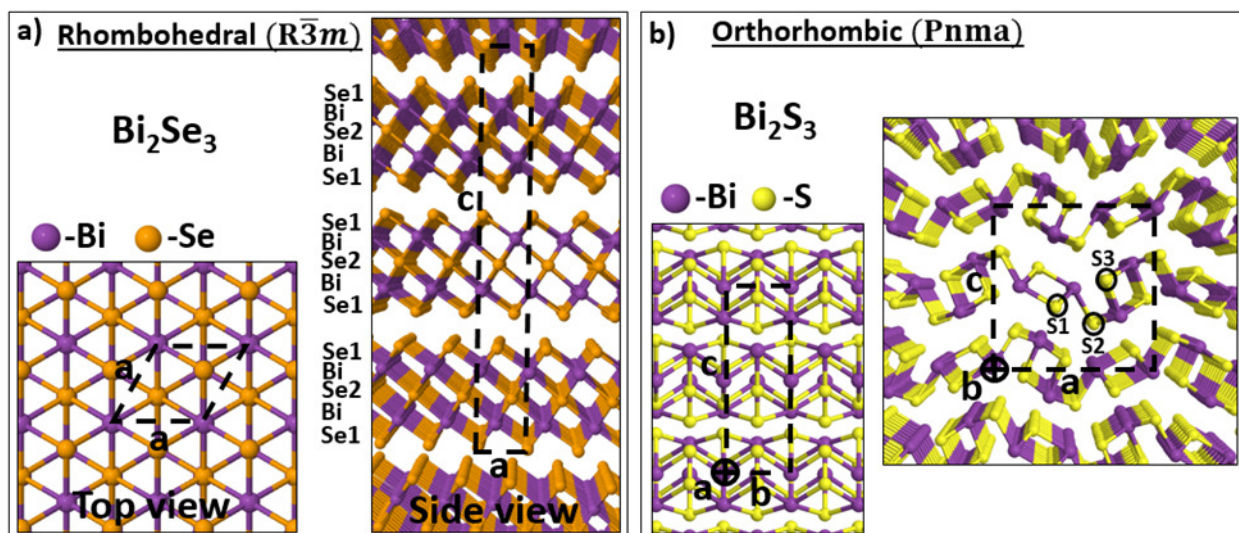
Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί αυτής της ενότητας πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό πακέτο Quantum Espresso [264] και ένα ενεργειακό κατώφλι 90 Rydbergs για τα επίπεδα κύματα. Χρησιμοποιήθηκε το GGA συναρτησιοειδές PAW-PBE [54, 265] για την περιγραφή της ανταλλαγής, συσχέτισης και της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων σθένους. Η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [145] για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας και με την μέθοδο των τετραέδρων [90] για την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS), ενώ ο αριθμός των σημείων k στον αντίστροφο χώρο ήταν επαρκής για να επιτευχθεί σύγκλιση στην ολική ενέργεια και στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Τα άτομα αφέθηκαν ελεύθερα να κινηθούν προς τις θέσεις ισοροπίας τους έως ότου η ηλεκτρονική και η ολική ενέργεια συγκλίνει στα 10^{-7} Ry και 10^{-6} Ry αντίστοιχα. Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals υπολογίστηκαν μέσω της προσέγγισης DFT-D2 [55]. Για τον υπολογισμό των ενεργειακών φραγμάτων της διάχυσης ατόμων S και Se μεταξύ γειτονικών θέσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nudged Elastic Band (NEB) [294]. Η διάχυση των ατόμων S και Se προσομοιώθηκε σε μια υπερκυψελίδα $4 \times 4 \times 1$ ενός απομονωμένου επιπέδου Bi_2Se_3 χρησιμοποιώντας μόνο το σημείο Γ στον αντίστροφο χώρο. Περαιτέρω έλεγχοι με πλέγμα $2 \times 2 \times 1$ σημείων k έδειξαν ότι τα αποτελέσματα των ενεργεια-

κών φραγμάτων συγκλίνουν εντός 0.10-0.20 eV (με και χωρίς αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς). Οι υπολογισμοί για την πιθανότητα διαχωρισμού φάσεων της Ενότητας 6.2 έγιναν σε υπερκυψελίδες συνολικά 60 ατόμων για τους κρυστάλλους ($R\bar{3}m$) ($2 \times 2 \times 1$) και $Pnma$ ($1 \times 3 \times 1$). Οι διορθώσεις στα ενεργειακά χάσματα των κραμάτων $Bi_2Se_{3-x}S_x$ εφαρμόστηκαν μέσω του υβριδικού συναρτησιοδούς HSE06 [215] και πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό πακέτο VASP [87] και ένα πλέγμα ($2 \times 5 \times 2$) σημείων k στον αντίστροφο χώρο.

Δομές Bi_2Se_3 και Bi_2S_3

Το Bi_2Se_3 κρυσταλλώνεται σε μια ρομβοεδρική δομή με συμμετρία ομάδας D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 6.16(a) και αποτελείται από διδιάστατα φύλλα το ένα πάνω από το άλλο. Κάθε φύλλο αποτελείται από 5 μονοατομικά επίπεδα με την ακολουθία Se1-Bi-Se2-Bi-Se1, όπου οι δείκτες 1 και 2 δηλώνουν δύο μη ισοδύναμες θέσεις για τα άτομα Se. Τα άτομα στο εσωτερικό κάθε πενταπλού στρώματος (quintuple layer-QL) σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα γειτονικά QL συγκρατώνται μεταξύ τους μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals [63, 295]. Στα πλαίσια της προσέγγισης PAW – PBE – D2, οι πλεγματικές παράμετροι υπολογίζονται στα 4.13 \AA (a) και 28.87 \AA (c) με την απόσταση d μεταξύ των QL να είναι 2.63 \AA . Αυτές οι τιμές συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα που βρίσκουν την παράμετρο a στο εύρος $4.14 \text{ \AA} - 4.16 \text{ \AA}$ και την παράμετρο c μεταξύ 28.39 \AA και 28.77 \AA [296, 297] και είναι επίσης συνεπείς με προηγούμενες μελέτες DFT συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων van der Waals [298–300]. Το ενεργειακό χάσμα (GGA) προβλέπεται στα 0.33 eV συνυπολογίζοντας την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling - SOC), με άλλες θεωρητικές μελέτες να αναφέρουν χάσμα στο εύρος 0.27 eV - 0.32 eV και να εμφανίζουν σημαντικό διαχωρισμό (splitting) SOC στις ενεργειακές ζώνες [298–301]. Τα θεωρητικά αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τις πειραματικές τιμές που βρίσκονται στο εύρος 0.30 eV - 0.34 eV [62, 301].



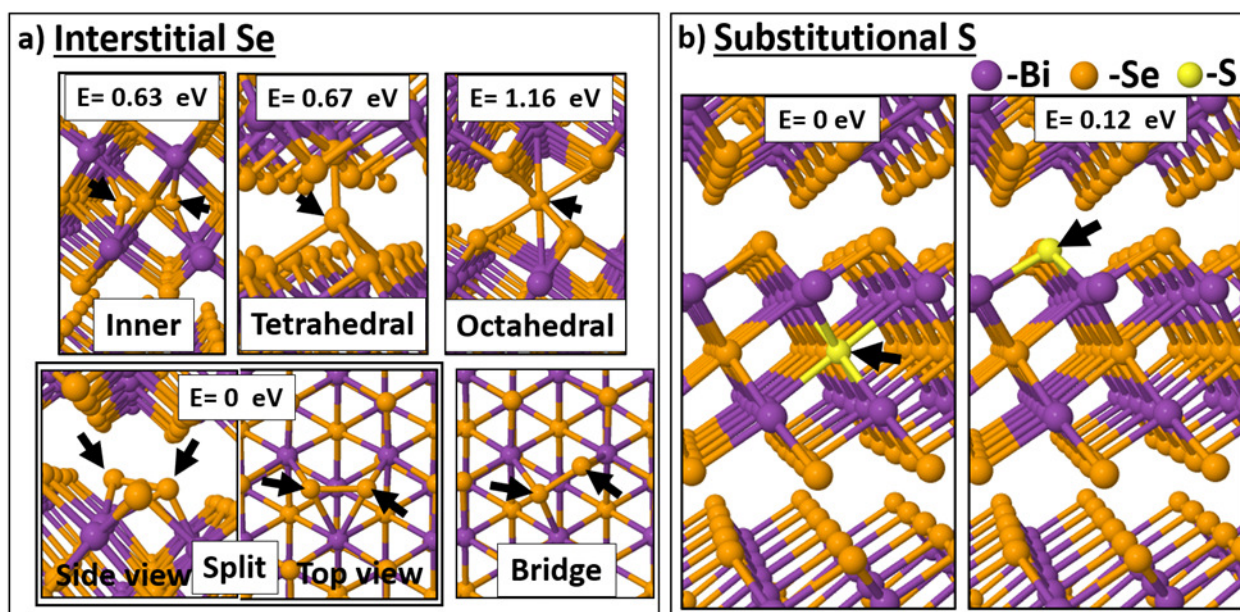
Σχήμα 6.16: a) Η ρομβοεδρική δομή του Bi_2Se_3 . Η συμβατική κυψελίδα ορίζεται από τις διακεκομμένες γραμμές, αποτελείται από τρία πενταπλά φύλλα (QL) και τα άτομα Se καταλαμβάνουν δύο μη ισοδύναμες θέσεις Se1 και Se2. b) Η ορθορομβική δομή του Bi_2S_3 όπου τα άτομα S καταλαμβάνουν τρεις μη ισοδύναμες θέσεις (S1, S2 και S3) στην θεμελιώδη κυψελίδα η οποία ορίζεται από τις διακεκομμένες γραμμές.

Σε αντίθεση με το Bi_2Se_3 , η πιο σταθερή δομή για το Bi_2S_3 είναι μια ορθορομβική φάση με συμμετρία ομάδας D_{2h}^{16} (Pnma) στην οποία τα άτομα S καταλαμβάνουν τρεις μη ισοδύναμες θέσεις όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.16(b). Οι πλεγματικές παράμετροι μέσω της προσέγγισης PAW – PBE – D2 είναι $a = 10.91 \text{ \AA}$, $b = 4.02 \text{ \AA}$ και $c = 11.14 \text{ \AA}$, πολύ κοντά στα πειραματικά δεδομένα που βρίσκουν $a = 11.13 \text{ \AA}$, $b = 3.97 \text{ \AA}$ και $c = 11.27 \text{ \AA}$ [302], καθώς και σε προηγούμενες μελέτες DFT [286, 292, 298]. Για το Bi_2S_3 η δομή $R\bar{3}m$ είναι λιγότερο σταθερή από την Pnma κατά 97 meV ανά χημικό τύπο, το οποίο συμφωνεί με μια προηγούμενη μελέτη DFT που αναφέρει τιμή περίπου 100 meV [292]. Για το Bi_2Se_3 προκύπτει ότι η φάση ($R\bar{3}m$) είναι πιο σταθερή κατά 112 meV ανά χημικό τύπο, με μια προηγούμενη μελέτη DFT να αναφέρει αντίστοιχο αποτέλεσμα όσον αφορά τη σταθερότητα αλλά υπολογίζοντας τη διαφορά ενέργειας στα 215 meV ανά χημικό τύπο [300]. Όσον αφορά το ενεργειακό χάσμα, το Bi_2S_3 είναι ένας συμβατικός μονωτής με πειραματικό χάσμα στο εύρος 1.30 eV -1.58 eV [302–304]. Η θεωρητική τιμή συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς είναι 0.83 eV (PBE), με αυτή την υποτίμηση στο μέγεθος του χάσματος να είναι μια γνωστή αστοχία της DFT [213]. Οι υπολογισμοί χωρίς αλληλεπιδράσεις van der Waals υπερεκτιμούν τις παραμέτρους του πλέγματος σε $a = 11.18 \text{ \AA}$, $b = 4.02 \text{ \AA}$ και $c = 11.83 \text{ \AA}$, ενώ το χάσμα υπολογίζεται στα 0.96 eV, κοντά σε μια προηγούμενη μελέτη PBE που προβλέπει 1.03 eV [286] χωρίς van der Waals. Χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιοειδές HSE06 [215] για να διορθωθεί το χάσμα, η τιμή ανοίγει στα 1.44 eV που εμπίπτει στο πειραματικό εύρος και συμφωνεί με προηγούμενους υπολογισμούς HSE06 που βρίσκουν χάσμα 1.47 eV [305].

Πλεγματικές ατέλειες

Ένα κρίσιμο βήμα στην μελέτη κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ είναι ο προσδιορισμός των πιο σταθερών θέσεων για τις πλεγματικές ατέλειες και τις προσμίξεις, καθώς επηρεάζουν τη συνολική σταθερότητα του κρυστάλλου κατά τα αρχικά στάδια της ανάπτυξης. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η υποκατάσταση (substitutional atoms) και η παρεμβολή (interstitial atoms) ατόμων S και Se σε διαφορετικές πιθανές θέσεις, ώστε να εκτιμηθεί η σταθερότητα των κρυστάλλων βάσει υπολογισμών ολικής ενέργειας σε μία υπερκυψελίδα $3 \times 3 \times 1$ για τον κρυστάλλο $\bar{R}3m$ και $1 \times 3 \times 1$ για τον κρυστάλλο Pnma.

Για τα παρεμβάλλοντα χαλκογόνα άτομα, το Σχήμα 6.17(a) δείχνει διαφορετικές πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του κρυστάλλου της φάσης $\bar{R}3m$ (επισημαίνονται με τα μαύρα βέλη). Οι τιμές που δίνονται στις ένθετες εικόνες αντιπροσωπεύουν τη συνολική ενέργεια κάθε θέσης σε σχέση με την ενέργεια της πιο σταθερής δομής που θέτουμε ίση με 0 eV. Η πιο σταθερή διάταξη είναι αυτή όπου τα άτομα Se ή S βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια ενός QL, σε μία θέση split – interstitial όπως ονομάζεται (κατά αντιστοιχία με παρεμβάλλοντα άτομα στον κρυστάλλο Si [306]). Μια προηγούμενη μελέτη DFT [307] χρησιμοποιώντας ένα επίπεδο QL βρήκε μια θέση γέφυρας (bridge position) για τα άτομα Se [Σχήμα 6.17(a)] και στους δικούς μας υπολογισμούς διαπιστώνουμε ότι οι δύο θέσεις είναι εξίσου σταθερές έχοντας ουσιαστικά την ίδια ενέργεια. Από την θέση split-interstitial είναι δυνατό το άτομο S να αντικαταστήσει το γειτονικό άτομο Se1 και να γίνει substitutional, ενώ το άτομο Se1 μετακινείται σε μία άλλη παρεμβάλλουσα θέση με ένα ενεργειακό κόστος 0.13 eV. Αυτή η ενέργεια αντικατάστασης είναι σχετικά μικρή και περιγράφει έναν από τους τρόπους με τους οποίους τα άτομα S μπορούν να ενσωματωθούν στα εξωτερικά στρώματα των QL κατά την ανάπτυξη κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$. Μια παρόμοια split-interstitial θέση [με την ένδειξη “inner” στο Σχήμα 6.17(a)] είναι επίσης πιθανή στο εσωτερικό του QL στην θέση Se2, η οποία είναι λιγότερο σταθερή από την αντίστοιχη split-interstitial θέση στην επιφάνεια του QL κατά 0.63 eV για τα άτομα Se και 0.56 eV για τα άτομα S. Υπάρχουν ακόμα δύο πιθανές παρεμβάλλουσες θέσεις με τετραεδρική και οκταεδρική συμμετρία στο κενό ανάμεσα σε γειτονικά QL, όμως είναι λιγότερο σταθερές κατά 0.67 eV (τετραεδρική) και 1.16 eV (οκταεδρική) για το Se και κατά 0.89 eV (τετραεδρική) και 1.16 eV (οκταεδρική) για το S.



Σχήμα 6.17: Σταθερές θέσεις για a) παρεμβάλλοντα άτομα Se και b) υποκατάστατα άτομα S στον κρύσταλλο ($R\bar{3}m$) του Bi_2Se_3 . Η ολική ενέργεια των πιο σταθερών θέσεων ορίζεται στα 0 eV.

Αφετέρου, τα υποκατάστατα άτομα S απεικονίζονται στο Σχήμα 6.17(b), όπου η πιο σταθερή θέση είναι η Se2, δηλαδή στο μεσαίο επίπεδο ενός QL ανάμεσα από τα δύο επίπεδα ατόμων Bi με ενεργειακή διαφορά 0.12 eV σε σχέση με την θέση Se1 στο εξωτερικό του QL. Η οκταεδρική συμμετρία διατηρείται και τα άτομα S δημιουργούν δεσμούς με τα έξι πλησιέστερα άτομα Bi προκαλώντας μία μικρή τοπική παραμόρφωση στον κρύσταλλο. Στον καθαρό κρύσταλλο Bi_2Se_3 οι δεσμοί Bi-Se2 είναι περίπου 3.06 Å, ενώ στην περίπτωση αυτή η απόσταση Bi-S είναι 2.99 Å, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το S είναι μικρότερο από το Se. Προηγούμενες πειραματικές μελέτες φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας Raman και ακτίνων X, έχουν δείξει ότι η θέση Se2 είναι προτιμητέα για τα άτομα S σε κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ [272]. Επιπλέον, θεωρητικές μελέτες DFT σχετικά με τον στοιχειομετρικό τετραδυμίτη (tetradymite) $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ στον οποίο όλα τα άτομα S βρίσκονται σε θέσεις Se2, προτείνουν ότι είναι ένα ιδανικό τοπολογικό υλικό για εφαρμογές στην τεχνολογία [283, 292].

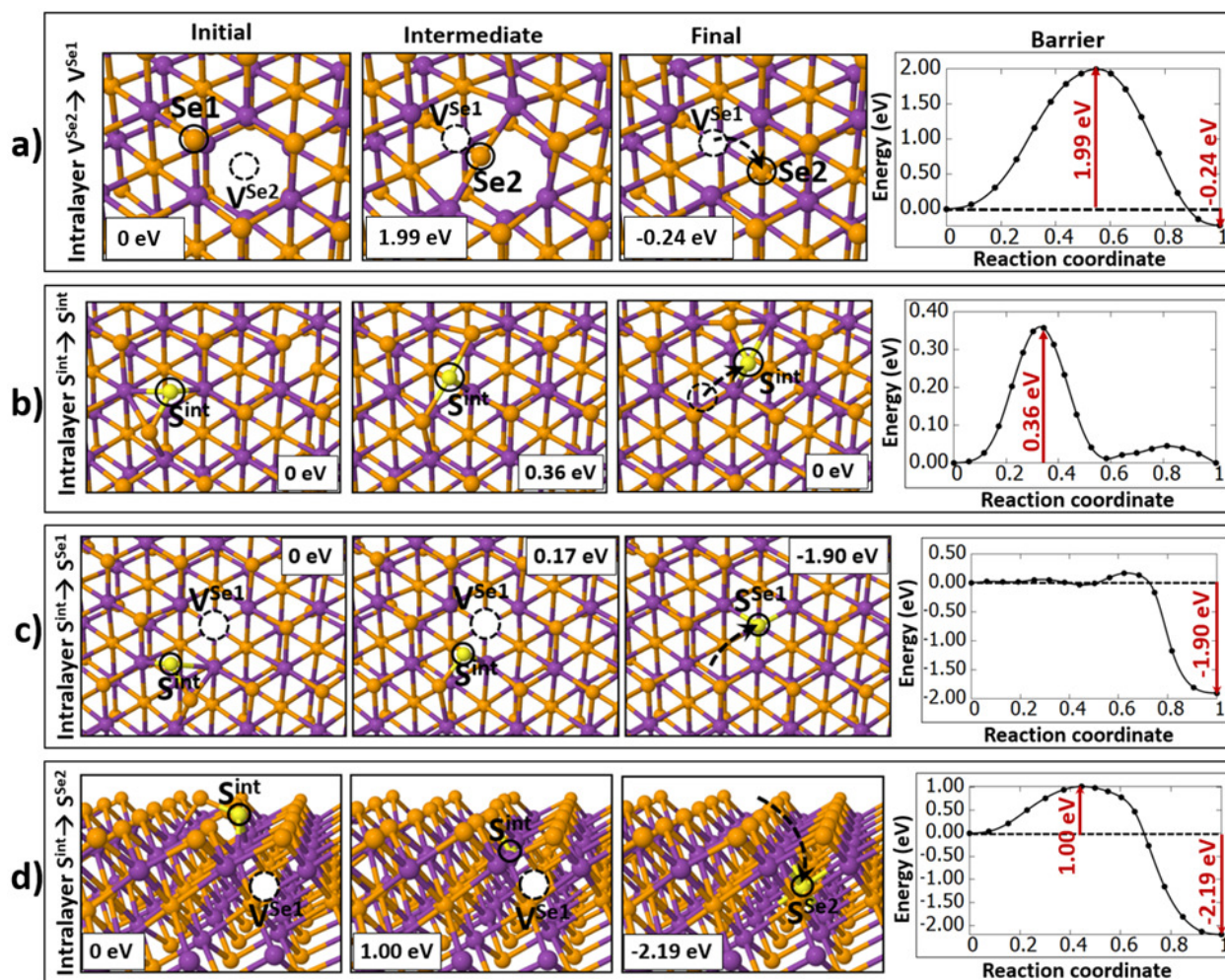
Για τη δομή $Pnma$ του Bi_2S_3 προκύπτει η θέση η S2 ως η πιό σταθερή για ένα υποκατάστατο άτομο Se, με μικρή ενεργειακή διαφορά στο εύρος 0.08 eV έως 0.05 eV συγκριτικά με τις θέσεις S3 και S1 αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενες πειραματικές μελέτες [290] και DFT [289].

Όσον αφορά τη συσσώρευση των προσιμίων και των ατελειών, ορίζουμε την ενέργεια δέσμευσης των πλεγματικών κενών ή των υποκατάστατων ατόμων S σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_b^{d-d} = |E_{\text{tot}}^{d-d}| + |E_{\text{tot}}^{\text{PI}}| - 2 \times |E_{\text{tot}}^d| \quad (6.1)$$

όπου $E_{\text{tot}}^{\text{d-d}}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας με δύο ατέλειες (defects) σε κοντινές θέσεις μεταξύ τους, $E_{\text{tot}}^{\text{PF}}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας χωρίς ατέλειες (pristine) και $E_{\text{tot}}^{\text{d}}$ είναι η ολική ενέργεια μιας υπερκυψελίδας με μία απομονωμένη ατέλεια. Από τους υπολογισμούς προκύπτουν αρνητικές τιμές για δύο πλεγματοκέντρα, με ενέργεια $E_{\text{b}}^{\text{d-d}}$ που κυμαίνεται από -0.12 eV έως -0.06 eV ανά ζεύγος ανάλογα με το αν βρίσκονται στο μεσαίο ή το εξωτερικό επίπεδο του QL αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι από θερμοδυναμική σκοπιά, τα απομονωμένα πλεγματοκέντρα είναι πιο σταθερά, δηλαδή τείνουν να διασκορπίζονται τυχαία στον κρύσταλλο, κάτι που έχει επίσης αναφερθεί σε προηγούμενες πειραματικές μελέτες μικροσκοπίας STM [277, 308, 309]. Όσον αφορά τις προσμίξεις S, οι υπολογισμοί σε μια υπερκυψελίδα $3 \times 3 \times 1$ δείχνουν ότι τα υποκατάστατα άτομα S δεν συσσωρεύονται με γειτονικά πλεγματοκέντρα Se ή με άλλα υποκατάστατα S, με όλες τις ενέργειες $E_{\text{b}}^{\text{d-d}}$ μικρότερες από 0.03 eV ανά ζεύγος. Από θερμοδυναμική άποψη, τα άτομα S αναμένεται να κατανέμονται τυχαία στα μεσαία επίπεδα των QL σε θέσεις Se2 του κρυστάλλου.

Σχετικά με την σύνθεση κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$, μελετήθηκαν διαφορετικές διαδικασίες διάχυσης προκειμένου να αναδειχθούν οι μηχανισμοί της κινητικής των χαλκογόνων κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Το πρώτο πιθανό “μονοπάτι” φαίνεται στο Σχήμα 6.18(a) και δείχνει την κίνηση ενός πλεγματοκενού από μία θέση στο μεσαίο επίπεδο ενός QL σε μια θέση στο εξωτερικό επίπεδο ($V^{\text{Se2}} - V^{\text{Se1}}$). Το ενεργειακό φράγμα υπολογίζεται στα 1.99 eV και επιπλέον παρατηρείται μια ενεργειακή διαφορά 0.24 eV μεταξύ της αρχικής και της τελικής θέσης με το κενό V^{Se2} να είναι λιγότερο σταθερό. Περαιτέρω υπολογισμοί χρησιμοποιώντας πλέγμα $2 \times 2 \times 1$ σημείων k στον αντίστροφο χώρο δίνουν ενεργειακή διαφορά 0.39 eV μεταξύ των θέσεων V^{Se2} και V^{Se1} , σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες DFT που βρίσκουν 0.40 eV [277–279, 281, 282]. Το υψηλό ενεργειακό φράγμα για την διάχυση ($V^{\text{Se2}} - V^{\text{Se1}}$) υποδηλώνει ότι ορισμένα πλεγματοκέντρα που πιθανώς σχηματίζονται σε θέσεις Se2 κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των κρυστάλλων, μπορεί να παγιδευτούν στο μεσαίο επίπεδο του QL παρά το γεγονός ότι η εξωτερική θέση είναι πιο σταθερή. Μια προηγούμενη πειραματική μελέτη STM [277] παρατήρησε τον σχηματισμό πλεγματοκενών στο μεσαίο επίπεδο των QL, με πιθανή εξήγηση ότι, όταν ο κρύσταλλος φύχεται, οι κενές θέσεις V^{Se2} παραμένουν λόγω ενός υψηλού ενεργειακού φράγματος. Οι υπολογισμοί DFT στα πλαίσια της παρούσας διατριβής επιβεβαιώνουν αυτό το “σενάριο” και το ενεργειακό φράγμα εκτιμάται στα 1.99 eV για ένα πλεγματοκέντρο να μετακινηθεί από το εσωτερικό ενός QL στην επιφάνεια. Εκτός από το γεγονός ότι τα πλεγματοκέντρα δεν συσσωρεύονται (όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο), τα αποτελέσματα αναδεικνύουν ότι τείνουν να διασκορπίζονται τυχαία σε όλο τον κρύσταλλο και στις δύο θέσεις (V^{Se1} και V^{Se2}).



Σχήμα 6.18: Προσομοίωση ορισμένων αντιπροσωπευτικών “μονοπατιών” που μπορούν να ακολουθήσουν άτομα S και Se κατά την διάχυσή τους εντός του κρυστάλλου Bi_2Se_3 . (α) Διάχυση ατόμου Se σε γειτονικό πλεγματοειδές κενό. (b – d) Διάχυση παρεμβάλλοντος ατόμου S. Απεικονίζονται οι αρχικές και τελικές διαμορφώσεις μαζί με ένα ενδιάμεσο βήμα που αντιπροσωπεύει την μεταβατική κατάσταση (transition state) με την υψηλότερη ενέργεια κατά μήκος του “μονοπατιού”. Οι μαύροι κύκλοι επισημαίνουν το κινούμενο άτομο και οι αντίστοιχες ενέργειες δίνουν τη σχετική σταθερότητα συγκριτικά με την αρχική διαμόρφωση (οι χαμηλότερες τιμές αντιστοιχούν σε πιο σταθερές θέσεις).

Οι εικόνες του Σχήματος 6.18(b-d) παρουσιάζουν τρεις πιθανούς τύπους διάχυσης για παρεμβάλλοντα άτομα S σε ένα απομονωμένο QL. Ο πρώτος τύπος ($\text{S}^{\text{int}} - \text{S}^{\text{int}}$) περιγράφει την κίνηση ενός ατόμου S ή Se κατά μήκος της επιφάνειας του QL, με το “μονοπάτι” να επισημαίνεται από το μαύρο διακεκομμένο βέλος [Σχήμα 6.18(b)]. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει ένα σχετικά μικρό ενεργειακό φράγμα 0.36 eV για το S να μετακινηθεί από μία παρεμβάλλουσα θέση στην γειτονική παρεμβάλλουσα θέση. Όταν η πλεγματοειδής ατέλεια είναι μια αυτοπαρεμβολή (self-interstitial) Se, το αντίστοιχο φράγμα είναι 0.26 eV, το οποίο συμφωνεί με μια προηγούμενη θεωρητική μελέτη

[51] που βρίσκει 0.41 eV (τα αποτελέσματά μας συγκλίνουν εντός 0.10-0.20 eV). Επιπλέον, το Σχήμα 6.18(c) δείχνει τι συμβαίνει όταν μια τέτοια παρεμβάλλουσα ατέλεια πλησιάσει ένα πλεγματοτικό κενό στην θέση Se1 στο εξωτερικό του QL. Το ενεργειακό φράγμα για τον μετασχηματισμό μιας παρεμβολής S^{int} σε υποκατάστατο άτομο στην θέση S^{Se1} στο εξωτερικό επίπεδο του QL είναι μόνο 0.17 eV και περιγράφει τον μηχανισμό κάλυψης ενός πλεγματοτικού κενού (vacancy annihilation) από ένα άτομο S^{int} ή Se^{int} . Μέσω αυτής της διαδικασίας, σχεδόν χωρίς ενεργειακό φράγμα, ο κρύσταλλος κερδίζει συνολική ενέργεια 1.90 eV για κάθε πλεγματοτικό κενό που καλύπτεται, όπως φαίνεται από την καμπύλη ενέργειας για την τελική θέση στο Σχήμα 6.18(c). Από την άλλη πλευρά, η παρεμβολή μπορεί να βρεθεί κοντά σε ένα πλεγματοτικό κενό στο μεσαίο στρώμα του QL (V^{Se2}), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.18(d). Η ενεργειακή καμπύλη εμφανίζει ένα φράγμα 1.00 eV για τον μετασχηματισμό $S^{\text{int}} - V^{\text{Se2}}$ και η ίδια διαδικασία έχει φράγμα 1.36 eV όταν το άτομο είναι μια αυτοπαρεμβολή Se^{int} . Το μικρότερο ενεργειακό κόστος για το S μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι είναι ελαφρώς μικρότερο από το Se, επομένως απαιτεί λιγότερο χώρο για να διαπεράσει το ενδιαμέσο επίπεδο των ατόμων Bi. Καθώς αυτός ο τύπος κάλυψης των πλεγματοτικών κενών οδηγεί σε έναν κρύσταλλο με τέλεια στοιχειομετρία, η τελική θέση στο Σχήμα 6.18(d) είναι πιο σταθερή από την αρχική διαμόρφωση κατά περίπου 2.19 eV (2.16 eV) για S (Se). Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι παρεμβολές ατόμων S τείνουν να συμπληρώνουν τα πλεγματοτικά κενά V^{Se1} και V^{Se2} , ενώ ειδικά για τα κενά V^{Se2} , η διάχυση $S^{\text{int}} - V^{\text{Se2}}$ είναι ελαφρώς προτιμητέα έναντι της διάχυσης $\text{Se}^{\text{int}} - V^{\text{Se2}}$, καθώς υπάρχει μια διαφορά 0.34 eV μεταξύ των αντίστοιχων ενεργειακών φραγμάτων.

Κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$

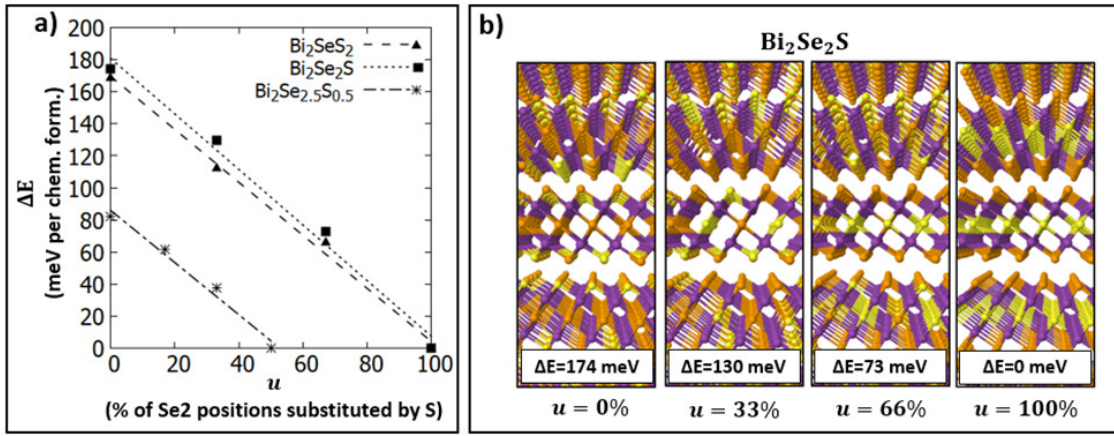
Ένα ερώτημα που προκύπτει σχετικά με την ανάπτυξη κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$, είναι εάν υπάρχει μια σαφής θερμοδυναμική προτίμηση για μία από τις δύο δομές ($R\bar{3}m$ για το Bi_2Se_3 και $Pnma$ για το Bi_2S_3) σε ενδιαμέσες τιμές του x ή εάν εμφανίζεται διαχωρισμός φάσεων. Σε μια προηγούμενη πειραματική μελέτη [290] βρέθηκε ένα μείγμα των δύο δομών για τιμές $0.30 < x < 1.00$, ενώ για $x > 1.00$ παρατηρήθηκε μόνο η ορθορομβική δομή του Bi_2S_3 . Μια άλλη πειραματική μελέτη [271] διαπίστωσε ότι για μικρές τιμές $x < 0.60$ ο κρύσταλλος σχηματίζει την ρομβοεδρική φάση του Bi_2Se_3 , ενώ για $x = 0.60$ βρέθηκε ένα μείγμα των δύο φάσεων μέσω XRD. Μικτοί κρύσταλλοι αναφέρονται επίσης για ένα εύρος πειραματικών συνθηκών στην αναφορά [291], ενώ σε άλλες μελέτες τα κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ παραμένουν στη ρομβοεδρική γεωμετρία για $x = 0.74$ [272] ή $0.04 < x < 1.66$ [273]. Αυτές οι διαφορές στις δομές που αναπτύσσονται στα πειράματα υποδηλώνουν ότι οι ακριβείς συνθήκες σύνθεσης (π.χ. θερμοκρασία, διάρκεια, ρυθμός θέρμανσης και ψύξης κ.α.) είναι κρίσιμες για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής διάταξης.

Για να μελετήσουμε την πιθανότητα διαχωρισμού φάσεων, εξετάσαμε τη σχετική σταθερότητα

των δύο διαφορετικών δομών για κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ με τιμές $x = 0$, $x = 0.50$, $x = 1.00$, $x = 2.00$ και $x = 3.00$. Για τη δομή $\text{R}\bar{3}\text{m}$ προσομοιώσαμε κράματα στα οποία τα άτομα S είτε καταλαμβάνουν αποκλειστικά τις πιο σταθερές θέσεις Se2, είτε καταλαμβάνουν και μερικές θέσεις Se1. Το Σχήμα 6.19 απεικονίζει τη σχετική σταθερότητα ανά χημικό τύπο της φάσης $\text{R}\bar{3}\text{m}$, για τρεις διαφορετικές τιμές του x σε σχέση με το ποσοστό των θέσεων Se2 που αντικαθίστανται από άτομα S. Η σχετική σταθερότητα εκτιμάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta E(u) = |E_{\text{R}\bar{3}\text{m}}^{\text{max}}| - |E_{\text{R}\bar{3}\text{m}}^u| \quad (6.2)$$

όπου για κάθε x , η ποσότητα $E_{\text{R}\bar{3}\text{m}}^u$ είναι η ολική ενέργεια ενός κρυστάλλου $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ με ποσοστό $u\%$ των ατόμων Se2 αντικατεστημένα από S και $E_{\text{R}\bar{3}\text{m}}^{\text{max}}$ είναι η ολική ενέργεια της πιο σταθερής δομής, δηλαδή όταν ο μέγιστος αριθμός ατόμων Se2 αντικαθίσταται από S. Για $x=0.50$ μπορούν να αντικατασταθούν κατά το μέγιστο 50% των διαθέσιμων θέσεων Se2, ενώ για $x = 1.00$ και $x = 2.00$ όλες οι διαθέσιμες θέσεις Se2 μπορούν να αντικατασταθούν (δηλαδή $\text{max}=100\%$). Επιπλέον, στην περίπτωση όπου $x = 2$ οι διαθέσιμες θέσεις Se2 δεν αρκούν για όλα τα άτομα S, με αποτέλεσμα να καταλαμβάνονται και ορισμένες θέσεις Se1. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ της σχετικής σταθερότητας των κραμάτων και του ποσοστού (u) των διαθέσιμων θέσεων Se2 που υποκαθίστανται από άτομα S, με την ενέργεια να μειώνεται καθώς το u αυξάνεται, δηλαδή ο κρύσταλλος είναι πιο σταθερός όταν τα άτομα S βρίσκονται σε θέσεις Se2. Το Σχήμα 6.19(b) απεικονίζει τις αντίστοιχες δομές για την αντιπροσωπευτική περίπτωση του $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ (μαύρα τετράγωνα στο Σχήμα 6.19(a)). Μια προηγούμενη μελέτη σε κράματα $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ έδειξε, μέσω υπολογισμών DFT, μια παρόμοια ενεργειακή προτίμηση για τα άτομα Se να ενσωματωθούν στο μεσαίο επίπεδο ενός QL, το οποίο επιβεβαιώθηκε πειραματικά μέσω μικροσκοπίας STEM [310]. Το ίδιο έχει παρατηρηθεί και σε κράματα $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ μέσω STEM και φασματοσκοπία ακτίνων X [311].



Σχήμα 6.19: a) Σχετική σταθερότητα ανά χημικό τύπο ($\Delta E(u)$ της Εξίσωσης 6.2) για κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση $R\bar{3}m$ σε σχέση με το ποσοστό u των θέσεων Se2 που υποκαθίστανται από άτομα S (Οι θέσεις Se2 βρίσκονται στο μεσαίο επίπεδο των QL). b) Οι τελικές δομές και η σχετική σταθερότητα $\Delta E(u)$ στην περίπτωση $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ για διαφορετικές τιμές u (μαύρα τετράγωνα στην εικόνα a). Η ενέργεια της πιο σταθερής δομής ορίζεται στα 0 meV.

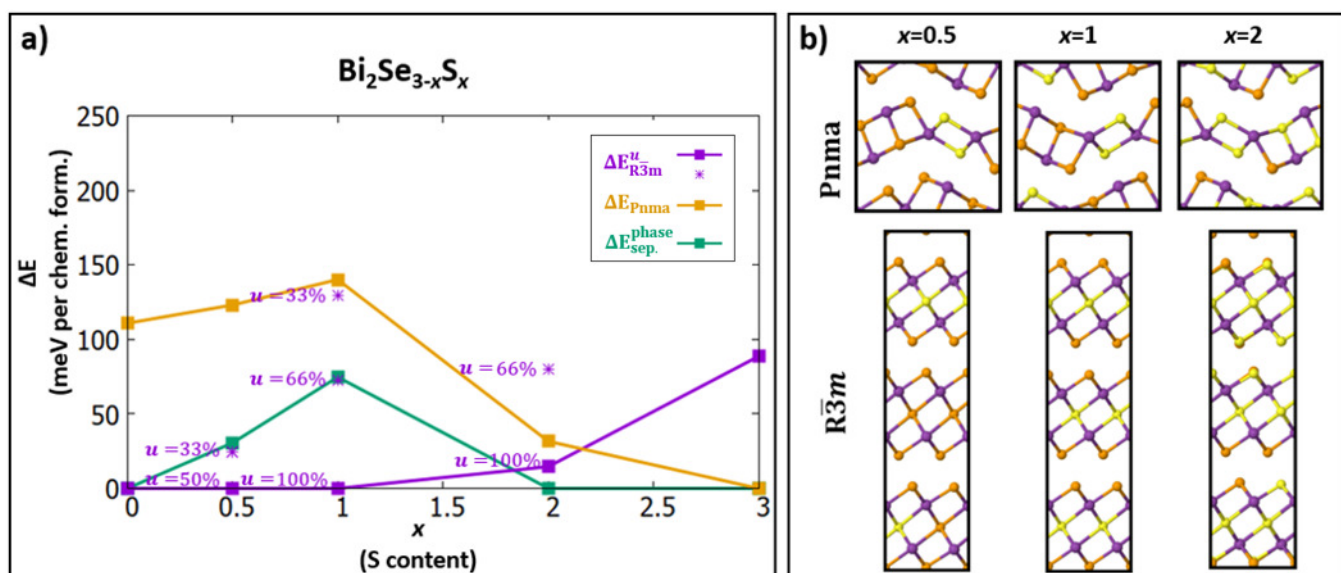
Το Σχήμα 6.20(a) παρουσιάζει τα αποτελέσματα για την σχετική σταθερότητα ανά χημικό τύπο των δύο διαφορετικών δομών σε σχέση με το διαχωρισμό φάσης και το ποσοστό u των ατόμων Se2 που αντικαθίστανται από S. Για κάθε τιμή x θεωρούμε ότι το κράμα δύναται να διαχωριστεί σε δύο καθαρούς κρυστάλλους $R\bar{3}m$ (Bi_2Se_3) ή $Pnma$ (Bi_2Se_3) και υπολογίζουμε την ολική ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με τον τύπο:

$$E_{\text{sep.}}^{\text{phase}} = \frac{3-x}{3} |E_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}^{\text{R}\bar{3}m}| + \frac{x}{3} |E_{\text{Bi}_2\text{S}_3}^{\text{Pnma}}| \quad (6.3)$$

όπου $E_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}^{\text{R}\bar{3}m}$ και $E_{\text{Bi}_2\text{S}_3}^{\text{Pnma}}$ είναι οι ολικές ενέργειες των δύο καθαρών κρυστάλλων. Ορίζουμε επίσης ως E_{Pnma} την ολική ενέργεια του πιο σταθερού $Pnma$ κράματος για κάθε x . Το Σχήμα 6.20(a) εμφανίζει την σχετική σταθερότητα μεταξύ του διαχωρισμού φάσεων ή της ανάπτυξης μίας καθαρής φάσης για κάθε τιμή x σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta E_i = \max \left(E_{\text{sep.}}^{\text{phase}}, |E_{\text{R}\bar{3}m}^u|, |E_{\text{Pnma}}| \right) - |E_i| \quad (6.4)$$

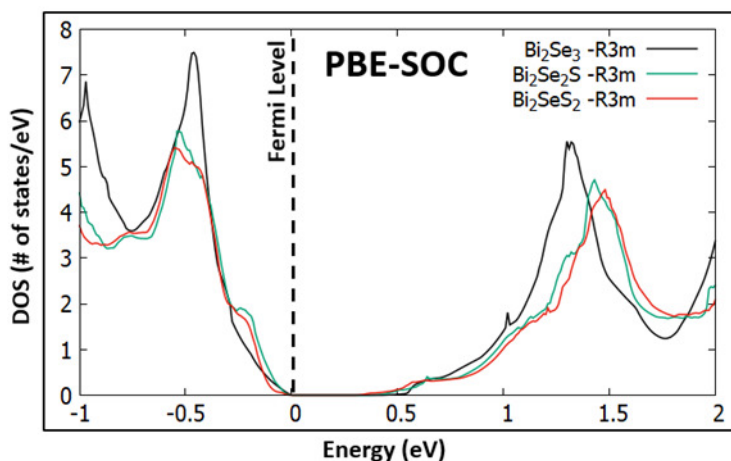
όπου ο όρος E_i παίρνει τις τιμές $E_{\text{sep.}}^{\text{phase}}$, $E_{\text{R}\bar{3}m}^u$, E_{Pnma} ορίζοντας αντίστοιχα το ΔE_i ως $\Delta E_{\text{sep.}}^{\text{phase}}$, $\Delta E_{\text{R}\bar{3}m}^u$, ΔE_{Pnma} . Για το $\Delta E_{\text{R}\bar{3}m}^u$ οι τιμές δίπλα σε κάθε σημείο αντιπροσωπεύουν το ποσοστό των διαθέσιμων θέσεων Se2 που αντικαθίστανται από άτομα S (δηλαδή ο όρος u όπως ορίζεται στην Εξίσωση 6.2).



Σχήμα 6.20: α) Σχετική σταθερότητα (ΔE) ανά χημικό τύπο σε κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ μεταξύ των δομών $R\bar{3}m$ και $Pnma$ ή του διαχωρισμού φάσεων για διαφορετικές τιμές x . Το ΔE ορίζεται στην Εξίσωση 6.4. Οι αριθμοί δίπλα στα μωβ σημεία δείχνουν το ποσοστό των διαθέσιμων θέσεων Se_2 που αντικαθίστανται από άτομα S (δηλαδή ο όρος u όπως ορίζεται στην Εξίσωση 6.2). β) Δομές των πιο σταθερών κρυστάλλων για κάθε x .

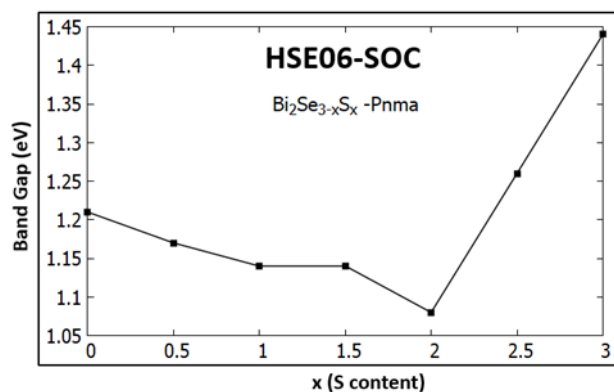
Από τα αποτελέσματα [Σχήμα 6.20(a)] προκύπτει ότι φάση $R\bar{3}m$ είναι η πιο σταθερή δομή έως $x = 2.00$ όταν οι κρύσταλλοι είναι διατεταγμένοι (ordered), δηλαδή όταν το u παίρνει τη μέγιστη τιμή, ενώ ο διαχωρισμός φάσης ευνοείται για $x > 2.00$. Για $x = 1.00$ παρατηρείται η μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά σε σχέση τόσο με την δομή $Pnma$, όσο και με το διαχωρισμό φάσης, πράγμα που σημαίνει ότι η ένωση με χημικό τύπο $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ είναι εξαιρετικά σταθερή. Ωστόσο, οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών φάσεων είναι μικρές. Ως εκ τούτου, εάν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κρυστάλλων τα άτομα S δεν μπορούν να βρεθούν στις σταθερές θέσεις στο μεσαίο στρώμα του QL, τότε ο διαχωρισμός φάσεων ευνοείται από θερμοδυναμική άποψη, ακόμη και για τιμές $x < 2.00$, σε συμφωνία με ορισμένες πειραματικές μελέτες που βρίσκουν μεικτούς κρυστάλλους [271, 290, 291].

Σχετικά με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των διατεταγμένων κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$, το Σχήμα 6.21 δείχνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για ορισμένες αντιπροσωπευτικές περιεκτικότητες σε S στα πλαίσια της προσέγγισης PAW – PBE συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων SOC. Το ενεργειακό χάσμα είναι 0.33 eV για τα $x = 0$ και $x = 1.00$, ενώ για $x = 2.00$ είναι λίγο μικρότερο στα 0.26 eV. Ακόμη και όταν τα κράματα δεν είναι διατεταγμένα, δηλαδή κάποια άτομα S δεν είναι στις ιδανικές τους θέσεις, το χάσμα παραμένει στο εύρος 0.20 eV - 0.33 eV για περιεκτικότητα θείου $0 \leq x \leq 1.00$.



Σχήμα 6.21: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) κρυστάλλων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση $R\bar{3}m$ για $x = 0$, $x = 1.00$ και $x = 2.00$. Το μέγιστο της ζώνης σθένους είναι μετατοπισμένο στο 0 eV.

Το Σχήμα 6.22 δείχνει τα διορθωμένα ενεργειακά χάσματα (HSE06) για τους κρυστάλλους Pnma σε διαφορετικές τιμές x που καλύπτουν το πλήρες εύρος από $x = 0$ έως $x = 3.00$. Το μέγεθος του χάσματος δεν εμφανίζει μονοτονική συμπεριφορά αλλά αντ' αυτού έχει ελάχιστη τιμή στο $x = 2.00$. Καθώς το x μειώνεται από $x = 3.00$ σε $x = 2.00$, το χάσμα μειώνεται από 1.44 eV σε 1.08 eV. Οι υπολογισμοί συμφωνούν με μια προηγούμενη πειραματική μελέτη που βρίσκει 0.97 eV για $x = 2.00$ [289], αλλά υπερεκτιμούν ελαφρώς το χάσμα σε σύγκριση με άλλα πειράματα που βρίσκουν μεταξύ 1.13 eV - 1.27 eV για x στο εύρος $2.80 < x < 3.00$ [286, 288].



Σχήμα 6.22: Ενεργειακά χάσματα κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στην φάση Pnma με χρήση του υβριδικού συναρτησιοειδούς HSE06.

Συμπεράσματα

Μέσω υπολογισμών DFT πραγματοποιήθηκε μια συστηματική μελέτη της ανάπτυξης κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις των προσμίξεων S στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Μελετήθηκε η διάχυση S και Se και βρέθηκε ότι σε μέτρια αυξημένη θερμο-

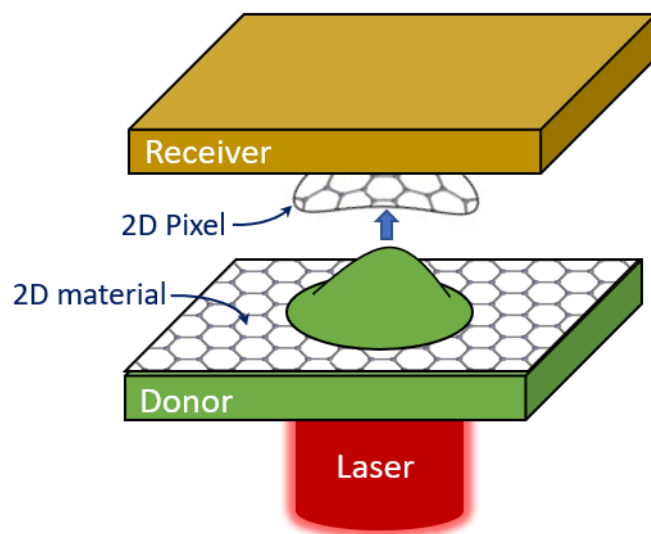
κρασία τα άτομα S μπορούν να ενσωματωθούν στο εσωτερικό του κρυστάλλου Bi_2Se_3 . Δείχνουμε ότι τα πλεγματικά κενά που σχηματίζονται στο μεσαίο επίπεδο ενός στρώματος QL της δομής μπορούν να παγιδευτούν σε αυτήν τη θέση λόγω ενός υψηλού ενεργειακού φράγματος, αλλά και ότι οι παρεμβάλλοντες προσμίξεις S μπορούν να εξαλείψουν τόσο τα εσωτερικά όσο και τα εξωτερικά κενά υποκαθιστώντας τα άτομα Se. Επιπλέον, προβλέπεται ότι τα άτομα S είναι πιο σταθερά όταν βρίσκονται στην μέση ενός QL και δεν συσσωρεύονται αλλά κατανέμονται σε τυχαίες θέσεις στο μεσαίο επίπεδο κάθε QL. Όσον αφορά την ανάπτυξη των κραμάτων $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ρομβοεδρική φάση είναι η πιο σταθερή δομή για τιμές x στο εύρος $0 < x < 2.00$ σε συμφωνία με της πειραματικής ομάδας από το πανεπιστήμιο Bar Ilan με την οποία συνεργαστήκαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής [293]. Επιπλέον, ανάλογα με τη συγκέντρωση του S, υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ του διαχωρισμού φάσεων και του σχηματισμού μιας μεμονωμένης ρομβοεδρικής ή ορθορομβικής δομής. Ωστόσο, οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών κρυστάλλων είναι σχετικά μικρές, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγήσει την συνύπαρξη φάσεων που έχει αναφερθεί πειραματικά από άλλες ερευνητικές ομάδες για ενδιάμεσες τιμές του x . Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, προβλέπουμε ότι τα κράματα $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ στη ρομβοεδρική φάση έχουν ενεργειακό χάσμα στο εύρος 0.20 eV - 0.30 eV, ενώ στα ορθορομβικά κράματα κυμαίνεται από 1.08 eV έως 1.44 eV.

Κεφάλαιο 7

Υπολογιστική μελέτη μηχανισμών που εμπλέκονται στην εκτύπωση διδιάστατων υλικών με χρήση Laser

Παρά το γεγονός ότι πειραματικά και θεωρητικά έχει ανακαλυφθεί μία πληθώρα διδιάστατων κρυσταλλικών δομών [1–3], για να βρουν εφαρμογή αυτά τα υλικά στην τεχνολογία είναι απαραίτητο να κατασκευαστούν σε μαζική παραγωγή και με υψηλή ποιότητα. Υπάρχουν διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής, μηχανικές και χημικές, οι οποίες είτε εκκινούν από κατάλληλες 3D δομές (top-down) και εξάγουν τα διδιάστατα φύλλα με την κατάλληλη επεξεργασία (π.χ. μηχανική και χημική αποφλοιώση), είτε εκκινούν από κατάλληλα μόρια ή άτομα (bottom-up) και συνθέτουν τα υλικά σταδιακά [312]. Μία από τις πιο επιτυχημένες bottom-up μεθόδους είναι η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition - CVD) πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα όπως νικέλιο [313], χαλκός [314], SiO_2 [315] και άλλα. Ωστόσο, η υλοποίηση πολλών εφαρμογών παρεμποδίζεται λόγω της δυσκολίας μεταφοράς του 2D υλικού από το υπόστρωμα σύνθεσης στο υπόστρωμα της συσκευής, με τις περισσότερες μεθόδους να περιλαμβάνουν κάποια χημική ή μηχανική επεξεργασία που επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες του μεταφερόμενου υλικού [316]. Μία πιθανή λύση είναι η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής και ελεγχόμενης τεχνολογίας που βασίζεται στις γνωστές τεχνικές μεταφοράς Laser Induced Forward/Backward Transfer (LIFT/LIBT) [317, 318]. Σε αυτές τις μεθόδους, ένα υπόστρωμα (δότης) καλυμμένο με ένα 2D υλικό ακτινοβολείται από μια δέσμη laser. Αυτό οδηγεί στην αποκόλληση ενός τμήματος του υλικού το οποίο στην συνέχεια προσκολλάται στο υπόστρωμα (δέκτης) της συσκευής, στο σημείο, το μέγεθος και το σχήμα που απαιτείται

(Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση ψηφιακής εκτύπωσης ενός 2D υλικού με τεχνικές μεταφοράς laser (LIFT, LIBT).

Για να κατανοηθεί και να βελτιστοποιηθεί μια τέτοια τεχνική, είναι καίριας σημασίας να προσδιοριστούν σε ατομική κλίμακα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διδιάστατης επίστρωσης και των υποκείμενων επιφανειών, καθώς και οι μηχανισμοί που ενεργοποιούνται κατά την μεταφορά. Πειραματικά, η αλληλεπίδραση του γραφενίου με παλμούς femtosecond laser έχει μελετηθεί σχετικά με τον σχεδιασμό (patterning) συσκευών σε νανο-κλίμακα [319–331]. Αυτές οι προηγούμενες πειραματικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην επιλεκτική αποδόμηση (ablation) του γραφενίου, όπου τα ακτινοβολημένα σημεία καταστρέφονται πλήρως και οι άκρες που σχηματίζονται μετά την αποδόμηση είτε παραμένουν άθικτες [320, 331], είτε σχηματίζουν πτυχωσείς [323, 324, 328, 331] είτε εμφανίζουν άμορφες δομές [328–330]. Επιπλέον, μέσω προσαρμογής των παραμέτρων του laser (π.χ. ενέργεια, διάρκεια), μπορεί να αποδομηθεί επιλεκτικά συγκεκριμένος αριθμός επιπέδων από μία μεμβράνη πολυστρωματικού γραφενίου [321, 325] ώστε να ρυθμιστεί με ακρίβεια το πάχος της. Από θεωρητική άποψη, η αφαίρεση γραφενίου με χρήση laser έχει μελετηθεί μέσω προσομοιώσεων κλασσικής μοριακής δυναμικής (classical molecular dynamics - MD) [33, 330, 332–335] ή μοριακής δυναμικής σε συνδυασμό με την μέθοδο time-dependent DFT (TDDFT) [336] χρησιμοποιώντας διαφορετικές αρχικές συνθήκες για να μοντελοποιηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων C και του παλμού laser. Για παράδειγμα, μία προηγούμενη έρευνα [334] βασίστηκε σε κλασικούς υπολογισμούς MD και στο λεγόμενο μοντέλο δύο θερμοκρασιών (two-temperature model) για να μελετήσει την αποδόμηση γραφενίου μέσω ultrafast laser με στόχο τον έλεγχο της μορφολογίας του υλικού. Μία άλλη μελέτη MD βασισμένη στην μέθοδο tight binding έδειξε ότι, υπό ορισμένες συνθήκες ακτινοβολήσης με παλμούς laser, μπορούν να αφαιρεθούν άθικτα φύλλα γραφενίου από

έναν κρύσταλλο γραφίτη [332]. Αυτή η δυνατότητα φωτο-αποφλοιώσης (photoexfoliation) του γραφίτη αναδείχθηκε και μέσω υπολογισμών MD σε συνδυασμό με την μέθοδο TDDFT [336]. Άλλα μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων C και του laser περιλαμβάνουν την προσθήκη αρχικών ταχυτήτων απευθείας στα άτομα άνθρακα σε συνδυασμό με μια μηχανική δύναμη [33, 333] ή μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος [330, 335]. Αυτές οι προηγούμενες θεωρητικές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στο ελεύθερο γραφένιο χωρίς αλληλεπιδράσεις με κάποιο υπόστρωμα και μελετούν κυρίως διαδικασίες αποδόμησης όπου το ακτινοβολημένο σημείο καταστρέφεται.

Μια εναλλακτική μέθοδος για την μοντελοποίηση των αλληλεπιδράσεων γραφενίου και υποστρώματος σε ατομική κλίμακα είναι οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές (Ab Initio Molecular Dynamics - AIMD). Σε αυτήν την προσέγγιση οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων υπολογίζονται κβαντομηχανικά μέσω DFT λύνοντας τους ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας, ενώ οι ατομικοί πυρήνες κινούνται σύμφωνα με τις εξισώσεις του Νεύτωνα [337]. Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες AIMD έχουν αναδείξει τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης μεταξύ του γραφενίου και μεταλλικών υποστρωμάτων κατά την ανάπτυξη CVD, τόσο στο αρχικό στάδιο των αντιδράσεων διαφορετικών μορίων (αιθυλένιο, αιθανόλη, μεθάνιο) με την επιφάνεια [338–346], όσο και σε μεταγενέστερα στάδια κατά την πυρήνωση (nucleation) ατόμων C που οδηγεί στο σχηματισμό ολοκληρωμένων μονοατομικών επιπέδων [347–351]

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, σε συνεργασία με πειραματικές ομάδες, μελετήσαμε μέσω υπολογισμών DFT μια πρωτοποριακή προσέγγιση ψηφιακής εκτύπωσης 2D υλικών με χρήση laser [352]. Εξετάστηκαν συνδυασμοί γνωστών διδιάστατων υλικών (γραφένιο, MoS₂, Bi₂Se₃) με υποστρώματα όπως Ni, Cu, SiO₂ και Al₂O₃. Προσδιορίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στις διεπαφές, είτε με τον δότη είτε με τον δέκτη και το κατά πόσο επιδρούν στις δομικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των επιστρώσεων. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί που προσομοιώνουν για πρώτη φορά τα κρίσιμα βήματα της αποκόλλησης του 2D υλικού από την επιφάνεια και της εκτύπωσης στον δέκτη. Υπό κατάλληλες συνθήκες που αντιστοιχούν σε ένα εύρος παρεχόμενης ενέργειας, αυτή η αποκόλληση μπορεί να συμβεί χωρίς την δημιουργία πλεγματικών ατελειών (π.χ. νόθευση από άτομα του υποστρώματος). Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα για την μορφολογία και την κίνηση του υλικού κατά την αποκόλληση, προσομοιώθηκε το δεύτερο στάδιο της εκτύπωσης, αναδεικνύοντας ότι το υλικό που φτάνει στον δέκτη επικολλάται επιτυχώς και ισορροπεί σε μια επίπεδη γεωμετρία χωρίς πλεγματικές ατέλειες.

7.1 Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί DFT εκτελέστηκαν με χρήση των λογισμικών πακέτων Quantum Espresso [264] για τις Ενότητες 7.2 και 7.4 και VASP [87] για την Ενότητα 7.3. Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η μαγνήτιση του Ni συνυπολογίστηκε η πόλωση των σπιν (spin polarized calculations). Χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση PAW [88] για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ατομικών πυρήνων και το συναρτησιακό PBE [54] για την περιγραφή των επιδράσεων ανταλλαγής και συσχέτισης. Για τις θεμελιώδεις κυψελίδες η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst-Pack [145], ενώ στις μεγαλύτερες υπερκυψελίδες των προσομοιώσεων AIMD χρησιμοποιήθηκε μόνο το σημείο Γ . Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals συμπεριλήφθησαν μέσω των προσεγγίσεων DFT-D2 [55] και DFT-D3 [85] (η επιλογή της μεθόδου προσδιορίζεται σε κάθε υποενότητα). Για την προσομοίωση των επιφανειών προστέθηκε κενό πάχους τουλάχιστον 20 Å στην κάθετη κατεύθυνση και οι θέσεις των ατόμων του κατώτατου επιπέδου διατηρήθηκαν σταθερές κατά τη διάρκεια των υπολογισμών.

Ορίζουμε την ενέργεια δέσμευσης ενός διδιάστατου υλικού σε ένα υπόστρωμα ως:

$$E_b = |E_{\text{sub}}^{2D}| - |E_{\text{free}}^{2D} + E_{\text{sub}}^{\text{bare}}| \quad (7.1)$$

όπου E_{sub}^{2D} είναι η ολική ενέργεια μιας κυψελίδας με το 2D υλικό πάνω στο υπόστρωμα, E_{free}^{2D} η ολική ενέργεια του ελεύθερου 2D υλικού και $E_{\text{sub}}^{\text{bare}}$ η ολική ενέργεια του καθαρού υποστρώματος.

7.2 Γραφένιο σε μεταλλικά υποστρώματα

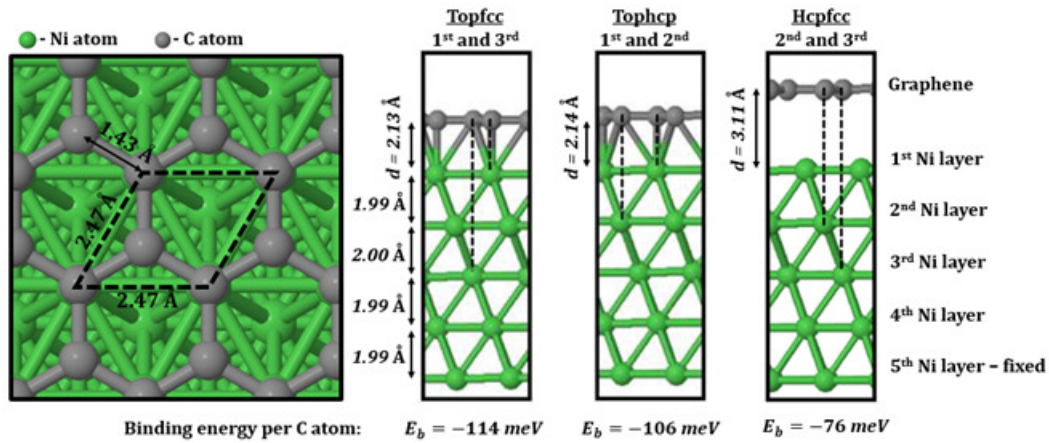
Ο Πίνακας 7.1 συνοψίζει μερικές βασικές δομικές ιδιότητες για τον γραφίτη, το τρισδιάστατο MoS₂, τα FCC μέταλλα Ni/Cu και το SiO₂ στην δομή α-quartz, με τα αποτελέσματα να έχουν εξαιρετική συμφωνία με προηγούμενες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες (δίνονται στον ίδιο πίνακα). Η επιφάνεια (111) των χρυστάλλων Ni και Cu μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μια εξαγωνική κυψελίδα 1 × 1 η οποία είναι συμβατή με την θεμελιώδη κυψελίδα του γραφενίου [353–356]. Για όλους τους συνδυασμούς υλικών η διαφορά των πλεγματικών παραμέτρων απορροφήθηκε στο υπόστρωμα, ούτως ώστε η συνολική τάση στο διδιάστατο υλικό να είναι λιγότερο από 1%.

Το Σχήμα 7.2 δείχνει τρεις ξεχωριστές ατομικές διατάξεις για το γραφένιο σε μια επιφάνεια Ni(111) στα πλαίσια της προσέγγισης DFT – D2. Η πιο σταθερή δομή είναι η επονομαζόμενη γεωμετρία topfcc, όπου τα άτομα C βρίσκονται πάνω από τα άτομα Ni του 1ου και του 3ου επιπέδου. Η ενέργεια δέσμευσης είναι 114 meV/C (Εξίσωση 7.1) και η απόσταση του γραφενίου από την επιφάνεια υπολογίζεται στα 2.13 Å, πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα να βρίσκουν 2.10 Å για την γεωμετρία topfcc [364, 365]. Η επόμενη πιο σταθερή δομή είναι η tophcp με ενέργεια δέσμευσης 106 meV/C και σχεδόν ίδια απόσταση 2.14 Å, ενώ η λιγότερο σταθερή γεωμετρία είναι

Material	Lattice parameters (Å)				
	This work (PBE)	This work (PBE-D2)	This work (PBE-D3)	Previous Theoretical	Previous Experimental
Graphite	$a = 2.47$ $d = 7.86$	$a = 2.46$ $d = 6.40$	$a = 2.47$ $d = 6.69$	$a = 2.47$ $d = 6.45$ [217]	$a = 2.46$ $d = 6.67 - 6.71$ [357]
2H - MoS ₂	$a = 3.18$ $d = 13.98$	$a = 3.19$ $d = 12.42$	$a = 3.15$ $d = 12.08$	$a = 3.18$ $d = 12.73$ [358]	$a = 3.15$ $d = 12.30$ [359]
FCC Ni(111)	$a = 2.49$	$a = 2.45$	$a = 2.46$	$a = 2.49$ [360]	$a = 2.49$ [361]
FCC Cu(111)	$a = 2.57$	$a = 2.53$	$a = 2.51$	$a = 2.56$ [360]	$a = 2.55$ [361]
α -SiO ₂	$a = 5.02$ $c = 5.51$	$a = 4.90$ $c = 5.40$	$a = 4.91$ $c = 5.42$	$a = 5.05$ $c = 5.54$ [362]	$a = 4.92$ $c = 5.41$ [363]

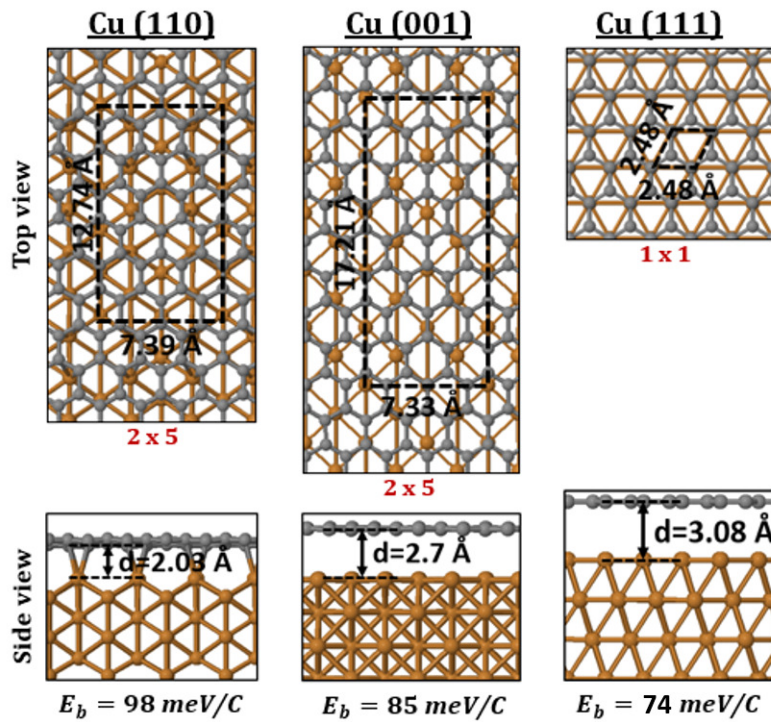
Πίνακας 7.1: Πλεγματικές σταθερές για 2D υλικά και υποστρώματα

η hcpfcc με ενέργεια δέσμησης 76 meV/C (hcpfcc) και κάθετη απόσταση 3.11 Å. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των topfcc και tophcp είναι μικρή (8 meV/C) το οποίο συνάδει με μία πειραματική μελέτη STM [366] στην οποία βρέθηκε ότι οι δύο δομές μπορούν να συνυπάρχουν στην ίδια επιφάνεια σε διαφορετικές περιοχές, σχηματίζοντας μεταξύ τους ένα όριο κόκκου (grain boundary) με μεταλλικές ιδιότητες. Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες GGA εκτιμούν το ύψος στα 2.10-2.20 Å και την ενέργεια δέσμησης στην περιοχή 110 meV/C με 150 meV/C [353–355]. Αντίστοιχες διατάξεις μελετήθηκαν και για το γραφένιο πάνω στην επιφάνεια Cu(111), όπου και στις τρεις περιπτώσεις βρέθηκε χαμηλότερη αλληλεπίδραση, με ενέργειες δέσμησης 74 meV/C, 73 meV/C και 67 meV/C για τα topfcc, tophcp και hcpfcc αντίστοιχα και απόσταση από 3.08 Å έως 3.15 Å. Όλες οι άλλες πιθανές διαμορφώσεις που δοκιμάστηκαν (π.χ. θέσεις γέφυρας [355, 367]) βρέθηκαν να είναι ασταθείς, με το σύστημα να μετασχηματίζεται αυθόρμητα στη διαμόρφωση topfcc όπως έχει αναφερθεί και στην αναφορά [355]. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μεμβράνη αλληλεπιδρά πιο έντονα με το υπόστρωμα Ni σε σύγκριση με το Cu, όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες θεωρητικές μελέτες, τόσο για το νικέλιο [353–355] όσο και για τον χαλκό [356, 367–369], αν και οι ακριβείς τιμές της ενέργειας δέσμησης και της απόστασης διαφέρουν ανάλογα με τις λεπτομέρειες των υπολογισμών (τύπος ψευδοδυναμικών και προσέγγιση όσον αφορά τις δυνάμεις van der Waals).



Σχήμα 7.2: Διαφορετικές γεωμετρίες γραφενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα Ni(111). Οι πλάγιες όψεις δείχνουν τις τρεις διαφορετικές γεωμετρίες (topfcc, tophcp και hcpfcc), τις αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων και την ενέργεια δέσμευσης σύμφωνα με την Εξίσωση 7.1.

Για το γραφένιο πάνω σε χαλκό, οι πιο συχνές κρυσταλλικές επιφάνειες που απαντώνται στα πειράματα είναι οι κατευθύνσεις Cu(111), Cu(110) και Cu(001) [370–373]. Αυτές οι επιφάνειες εμφανίζουν διαφορετικές πλεγματικές παραμέτρους και διαφορετικό αριθμό ατόμων Cu ανά μονάδα εμβαδού. Μερικές πειραματικές και θεωρητικές έρευνες αναφέρουν ότι η υποκείμενη μορφολογία του Cu δεν επηρεάζει την ανάπτυξη του γραφενίου και πως η μεμβράνη παραμένει ανεξάρτητη από την επιφάνεια τόσο ως προς τον προσανατολισμό, όσο και ως προς πιθανές ατέλειες (π.χ. steps) του υποστρώματος [370, 371]. Ωστόσο, άλλες μελέτες δείχνουν ότι οι διαφορετικές επιφάνειες επηρεάζουν την ανάπτυξη της επίστρωσης, με την καλύτερη ποιότητα γραφενίου να εμφανίζεται στην επιφάνεια Cu(111) [372, 373]. Τα όρια κόκκων μεταξύ διαφορετικών επιφανειών σε πολυκρυσταλλικά δείγματα Cu λειτουργούν ως σημεία πυρήνωσης που οδηγούν στην σύνθεση γραφενίου με χαμηλότερη ποιότητα ή πολλαπλά στρώματα [372, 373].



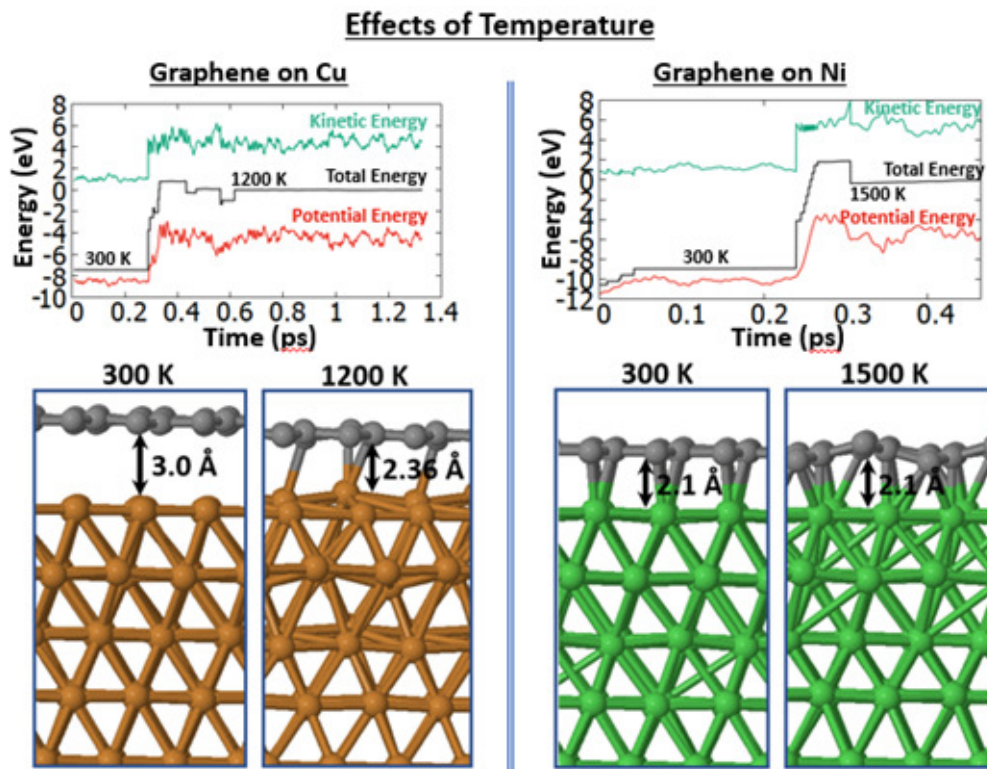
Σχήμα 7.3: Γραφένιο πάνω σε διαφορετικές επιφάνειες Cu. Οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν την θεμελιώδη κυψελίδα. Οι πολλαπλασιαστές δηλώνουν την υπερκυψελίδα σε σχέση με την θεμελιώδη κυψελίδα της επιφάνειας Cu. E_b είναι η ενέργεια δέσμευσης υπολογισμένη σύμφωνα με την εξίσωση 7.1.

Το Σχήμα 7.3 δείχνει την κάτοψη και πλάγια όψη για το γραφένιο πάνω στις τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες Cu. Σε όλες τις περιπτώσεις επιλέχθηκε μια κατάλληλη υπερκυψελίδα στην οποία η διαφορά μεταξύ των πλεγματικών σταθερών του υποστρώματος και του γραφενίου είναι λιγότερο από 3%. Η διαφορά αυτή “απορροφήθηκε” στο υπόστρωμα έτσι ώστε η συνολική τάση στο γραφένιο να μην υπερβαίνει το 1%. Η πιο αντιδραστική επιφάνεια είναι η (110), στην οποία η επίστρωση γραφενίου βρίσκεται σε απόσταση 2.1 Å με ενέργεια δέσμευσης 7.1 98 meV/C. Η επόμενη πιο αντιδραστική επιφάνεια σύμφωνα με τους υπολογισμούς είναι η Cu(001), όπου το ύψος έχει μια ενδιάμεση τιμή (2.7 Å) σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις. Αυτή η επιφάνεια είναι πιο πυκνή από τη (001), αλλά λιγότερο πυκνή από την (111) όσον αφορά τον αριθμό των εκτεθειμένων ατόμων Cu. Η ενέργεια δέσμευσης βρίσκεται επίσης ανάμεσα στις άλλες δύο περιπτώσεις (85 meV/C). Διαπιστώνουμε ότι παρόλο που υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση, μια πλήρης επίστρωση γραφενίου δεν εμφανίζει ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα Cu. Ωστόσο, οι διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες μπορεί να διαδραματίζουν σημαντικότερο ρόλο κατά τα πρώτα στάδια του σχηματισμού του γραφενίου όταν απομονωμένα άτομα C ή μικρά κομμάτια γραφενίου έχουν εκτεθειμένους δεσμούς.

Επίδραση της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας βασίζονται σε προσομοιώσεις DFT για την βασική κατάσταση των υλικών, δηλαδή χωρίς τις επιδράσεις της θερμοκρασίας. Πειραματικά, ωστόσο, η μεταφορά του γραφενίου με χρήση laser είναι μια διαδικασία που εν δυνάμει προκαλεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες στο σημείο απορρόφησης της δέσμης φωτός. Χρησιμοποιώντας υπολογισμούς AIMD μέσω της προσέγγισης Born-Oppenheimer του λογισμικού πακέτου Quantum Espresso [264], ενσωματώθηκε η θερμοκρασία ως παράμετρος στη μοντελοποίηση της αλληλεπίδρασης γραφενίου-μετάλλου. Σε αυτή την μέθοδο η δυναμική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται αυτοσυνεπώς κάθε χρονική στιγμή μέσω ελαχιστοποίησης των ηλεκτρονιακών βαθμών ελευθερίας και οι ταχύτητες των ιόντων ρυθμίζονται έτσι ώστε ο μέσος όρος τους να αντιστοιχεί στην θεμιτή θερμοκρασία (velocity rescaling). Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε μία υπερκυψελίδα 2×2 των δομών topfc για τις περιπτώσεις Cu(111) και Ni(111). Επιπλέον, θεωρούμε ότι το σύστημα έχει εξισορροπηθεί (φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία) όταν συγκλίνει η συνολική ενέργεια, δηλαδή όταν η δυναμική και η κινητική ενέργεια δίνουν αθροιστικά μια σταθερή τιμή.

Το Σχήμα 7.4 δείχνει τις δομές ισορροπίας για το γραφένιο σε υποστρώματα Cu(111) και Ni(111), για μια χαμηλή θερμοκρασία 300 K και μια υψηλή θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης των μετάλλων (1200 K για το Cu και 1500 K για το Ni). Οι αντίστοιχες καμπύλες του διαγράμματος ενέργειας-χρόνου (Σχήμα 7.4) δείχνουν ότι η συνολική ενέργεια συγκλίνει και παραμένει σταθερή, επιβεβαιώνοντας ότι τα συστήματα έχουν εξισορροπήσει στην τελική θερμοκρασία. Βρίσκουμε ότι για το υπόστρωμα Cu, το γραφένιο σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται περίπου 3.00 \AA πάνω από την επιφάνεια, πολύ κοντά στην τιμή που έχει στην μηδενική θερμοκρασία των υπολογισμών DFT για την βασική κατάσταση. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία φτάνει τα 1200 K, η μεμβράνη μετατοπίζεται πιο κοντά στο υπόστρωμα με μέσο όρο απόστασης στα 2.36 \AA πάνω από την επιφάνεια και σχηματίζει δεσμούς με το (διαταραγμένο) πρώτο στρώμα του μετάλλου. Στην περίπτωση του Ni, το ύψος δεν αλλάζει όταν αυξάνεται η θερμοκρασία παραμένοντας κατά μέσο όρο στα 2.10 \AA για τις δύο θερμοκρασίες. Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από μόνη της δεν βοηθά στην απελευθέρωση της επικάλυψης, τουλάχιστον για το εύρος θερμοκρασίας που μελετήθηκε σε αυτήν την ενότητα.

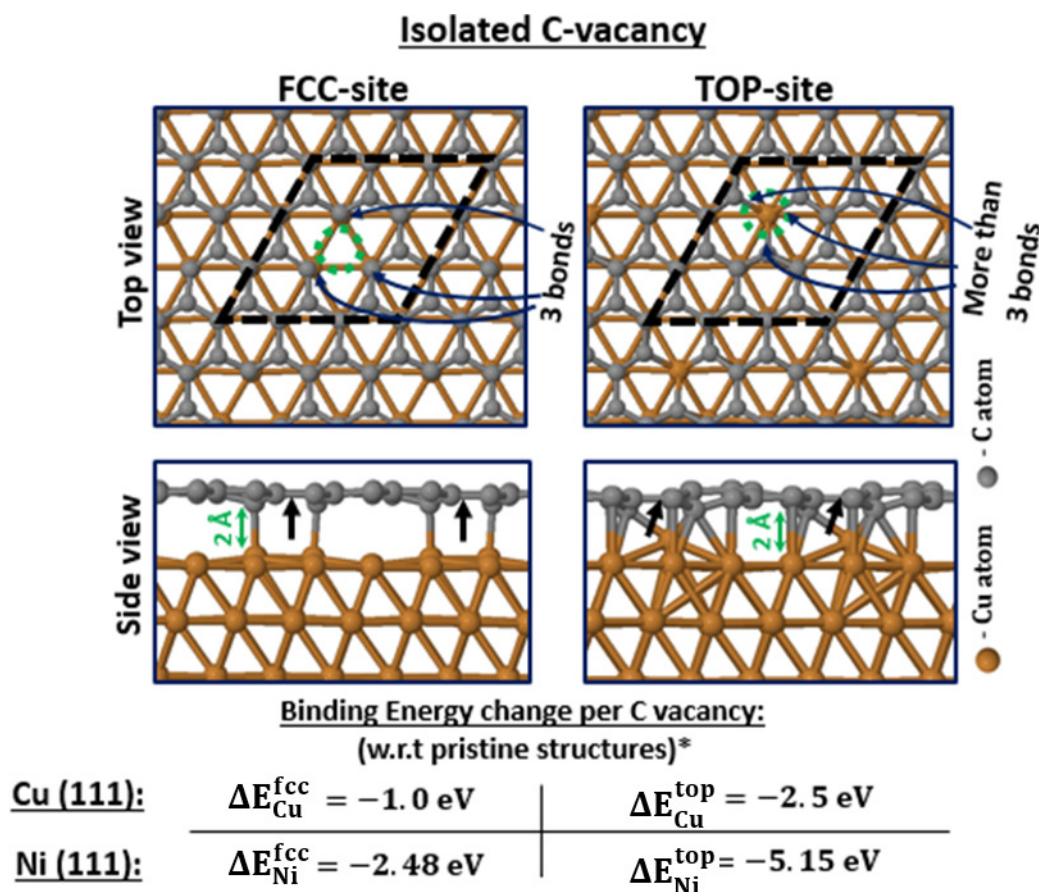


Σχήμα 7.4: Προσομοιώσεις AIMD για ένα σύστημα γραφενίου πάνω σε υποστρώματα Cu και Ni σε αυξημένη θερμοκρασία. Οι καμπύλες της δυναμικής, κινητικής και ολικής ενέργειας επιβεβαιώνουν την εξισορρόπηση του συστήματος για κάθε εύρος θερμοκρασίας και οι εικόνες δείχνουν ένα στιγμιότυπο της γεωμετρίας των δομών για κάθε θερμοκρασία.

Πλεγματικές ατέλειες

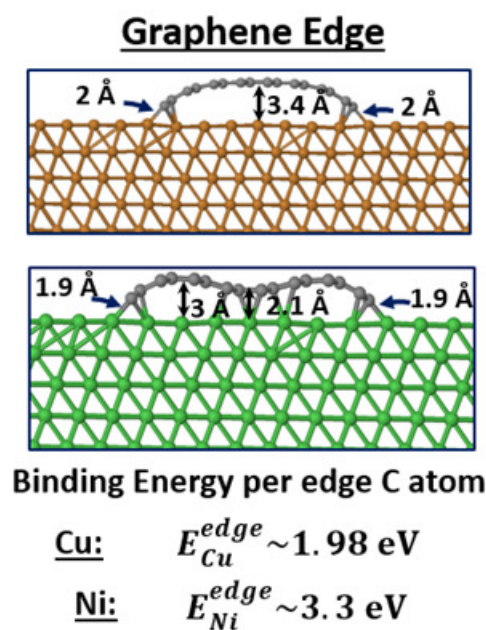
Οι πραγματικοί κρύσταλλοι στα περισσότερα πειράματα εμφανίζουν πλεγματικές ατέλειες διαφορετικών τύπων που μπορούν να επηρεάσουν τη δομή της επικάλυψης και την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια. Συνεπώς, η ανάπτυξη και η μεταφορά γραφενίου μπορεί να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν είτε στην μεμβράνη είτε στο υπόστρωμα. Με βάση τους υπολογισμούς για τα ιδανικά συστήματα που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες, κατασκευάσαμε υπερκυψελίδες από τις πιο σταθερές δομές και προσομοιώσαμε ατέλειες όπως απομονωμένα πλεγματικά κενά και πλεονάζοντα άτομα ή εκτεταμένες ατέλειες (steps, edges) για να μελετήσουμε την επίδρασή τους στις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στην διεπαφή. Διαπιστώνουμε ότι οι ατέλειες στην επικάλυψη γραφενίου αυξάνουν σημαντικά την ενέργεια δέσμευσης κατά δύο τάξεις μεγέθους (από δεκάδες meV έως eV), ενισχύοντας τη χημική απορρόφηση των ατόμων C και πιθανώς δυσχεραίνοντας την αποκόλληση. Από την άλλη πλευρά, για εκτενείς πλεγματικές ατέλειες στην μεταλλική επιφάνεια (steps) δείχνουμε ότι το γραφένιο μπορεί να ακολουθήσει την μορφολογία της επιφάνειας ακόμη και για σχετικά μικρά κενά των 12 με 16 μεταλλικών ατόμων.

Το Σχήμα 7.5 δείχνει δύο διαφορετικές πλεγματικές θέσεις (top και fcc) για ένα απομονωμένο κενό C στο γραφένιο στην περίπτωση του υποστρώματος Cu(111), με αντίστοιχες δομές να προκύπτουν και για την επιφάνεια Ni(111). Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, γύρω από κάθε κενό άνθρακα σχηματίζονται ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί (από 1.94 Å έως 2.37 Å) μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος. Επιπλέον, στην περίπτωση τη θέσης top η επιφάνεια του μετάλλου διαταρράσσεται σημαντικά σε σχέση με την αρχική επίπεδη μορφολογία. Από την άλλη πλευρά, άτομα C που βρίσκονται πιο μακριά από το πλεγματικό κενό παραμένουν σε μεγαλύτερη απόσταση από το υπόστρωμα, υποδηλώνοντας ότι διατηρούν μόνο τις σχετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις αν δερ Ωααλς. Όπως είναι αναμενόμενο, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών, η ενέργεια δέσμευσης της ελαττωματικής επικάλυψης γραφενίου αυξάνεται σημαντικά. Για το υπόστρωμα Cu(111), κάθε πλεγματικό κενό αυξάνει την ενέργεια δέσμευσης κατά 2.5 eV σε σχέση με την αντίστοιχη ενέργεια δέσμευσης του τέλειου γραφενίου σε Cu, ενώ για την επιφάνεια Ni(111) κάθε πλεγματικό κενό προκαλεί αύξηση 5.15 eV στην ενέργεια δέσμευσης.



Σχήμα 7.5: Δομή γραφενίου με ένα απομονωμένο πλεγματικό κενό πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα Cu(111). Η κενή θέση επισημαίνεται από τον πράσινο κύκλο, ενώ οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν την υπερκυψελίδα 3 × 3 στην οποία πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός. Για τις πλάγιες όψεις, οι θέσεις των πλεγματικών κενών σημειώνονται με τα μαύρα βέλη. Κάτω από κάθε σχήμα δίνεται η μεταβολή στην ενέργεια δέσμευσης (Εξίσωση 7.1) σε σχέση με το γραφένιο χωρίς πλεγματικά κενά.

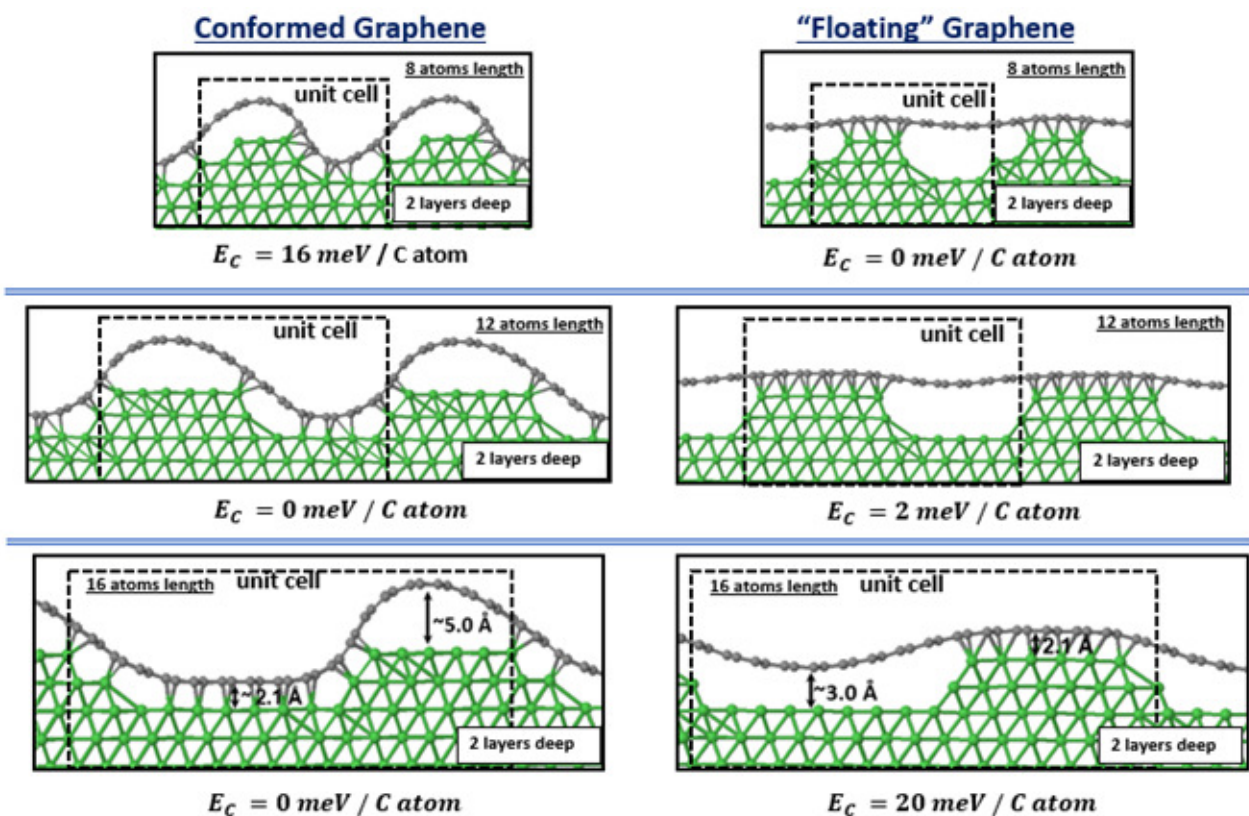
Με αντίστοιχη μεθοδολογία μοντελοποιήθηκαν νανολωρίδες γραφενίου (nanoribbons) πάνω σε χαλκό ή νικέλιο, με τερματισμό στην κατεύθυνση zig – zag (Σχήμα 7.6). Από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι κάθε ακόρεστος δεσμός άνθρακα στην άκρη της νανολωρίδας αδρανοποιείται σχηματίζοντας έναν ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό με το μεταλλικό υπόστρωμα. Αυτό αυξάνει σημαντικά την ενέργεια δέσμευσης της επίστρωσης σε 1.98 eV και 3.30 eV για κάθε ακριανό άτομο C στις περιπτώσεις Cu(111) και Ni(111) αντίστοιχα. Παρατηρείται επίσης ότι το μεσαίο τμήμα της νανολωρίδας παραμένει σε μεγαλύτερη απόσταση πάνω από την επιφάνεια Cu, επιβεβαιώνοντας την ασθενή αλληλεπίδραση van der Waals του γραφενίου με τον χαλκό. Αφετέρου, για το νικέλιο, το κεντρικό τμήμα της κορδέλας είναι 2.10 Å πάνω από την επιφάνεια όπως και στην περίπτωση μιας ολοκληρωμένης επίστρωσης γραφενίου.



Σχήμα 7.6: Δομές μιας νανολωρίδας γραφενίου πάνω σε επιφάνειες Cu(111) και Ni(111).

Ένα άλλος τύπος κρυσταλλικής ατέλειας που μπορεί να εμφανιστεί σε αυτά τα συστήματα είναι μεγάλα συνεχόμενα πλεγματικά κενά γνωστά ως steps στις μεταλλικές επιφάνειες κάτω από το γραφένιο. Είναι επομένως σημαντικό να περιγραφούν αυτές οι ατέλειες σε ατομική κλίμακα, καθώς εν γένει μπορεί να αλλάζουν τη μορφολογία της επικάλυψης και να επιδρούν στην διαδικασία αποκόλλησης. Δύο βασικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν εάν το γραφένιο μπορεί να ακολουθήσει την μορφολογία του υποστρώματος είναι το μήκος και το βάθος των μεταλλικών κενών. Δοκιμάστηκαν διάφορες μορφολογίες και μεγέθη υπερκυψελίδων με ορισμένες αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις να δίνονται στο Σχήμα 7.7. Το βασικό αποτέλεσμα είναι ότι το γραφένιο μπορεί να ακολουθήσει την μορφολογία της επιφάνειας ακόμη και όταν αυτό συνεπάγεται υψηλά επίπεδα λυγισμού της μεμβράνης. Οι εικόνες στην αριστερή και την δεξιά στήλη του Σχήματος 7.7 αντιστοιχούν σε γραφένιο που “ακολουθεί” τις κενές περιοχές του μετάλλου ή “αιωρείται” πάνω από

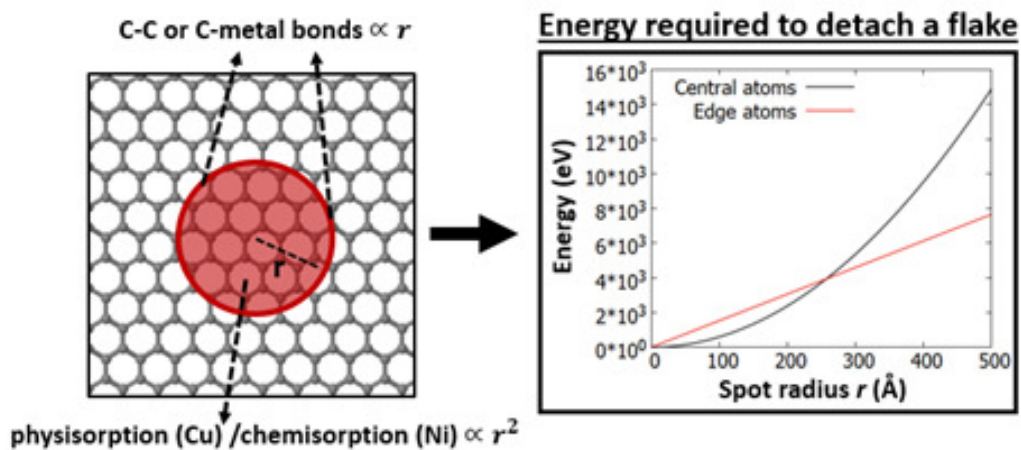
αυτές. Για την μικρότερη υπερκυψελίδα μήκους 8 ατόμων Ni, είναι ενεργειακά προτιμητέο κατά περίπου 16 meV/C το γραφένιο να παραμείνει σχετικά επίπεδο. Για μία λίγο μεγαλύτερη υπερκυψελίδα 12 ατόμων Ni τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι δύο μορφολογίες είναι εξίσου σταθερές, ενώ για την μεγαλύτερη υπερκυψελίδα των 16 ατόμων Ni με βάθος 2 στρωμάτων, η ενεργειακή προτίμηση αντιστρέφεται πλήρως με την μονοατομική μεμβράνη γραφενίου να ακολουθεί τα πλεγματοειδή κενά της επιφάνειας (ενεργειακή διαφορά 20 meV/C σε σχέση με την επίπεδη διάταξη). Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με προηγούμενες πειραματικές μελέτες STM [374–376] στις οποίες έχουν παρατηρηθεί καμπυλώσεις στην επίστρωση γραφενίου ακόμη και για πλεγματοειδή κενά με βάθος μόνο 1 άτομο C που αντιστοιχεί σε διαφορά ύψους 2 Å. Όσον αφορά τον μηχανισμό αποκόλλησης του γραφενίου, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μεμβράνη διατηρεί την αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα (κοντά στα 100 meV/C) κάτι που ίσως δυσχεραίνει την μεταφορά. Αφετέρου, το γεγονός ότι η επίστρωση διατηρεί μια καλή επαφή με το υπόστρωμα είναι επωφελές, καθώς (όπως περιγράφεται στην Ενότητα 7.3) η αποκόλληση μέσω laser εκκινεί κυρίως λόγω μιας επιφανειακής πίεσης που συσσωρεύεται στην διεπαφή.



Σχήμα 7.7: Διαφορετικές μορφολογίες γραφενίου πάνω από μια επιφάνεια Ni(111) με πλεγματοειδή κενά βάθους δύο μεταλλικών επιπέδων. Οι ενέργειες αντιπροσωπεύουν την ολική ενέργεια ανά άτομο C για κάθε διάταξη, με την ενέργεια 0 meV να αντιστοιχεί στην πιο σταθερή δομή της κάθε στήλης.

Ενέργεια αποκόλλησης γραφενίου

Για να γίνει μια ποιοτική εκτίμηση της συνολικής ενέργειας που χρειάζεται για την εκτύπωση γραφενίου με χρήση laser, χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματα από τις προηγούμενες ενότητες και ένα απλό μοντέλο που περιγράφεται σε αυτήν την ενότητα. Η αποκόλληση ενός τμήματος γραφενίου από το μεταλλικό υπόστρωμα απαιτεί να σπάσουν ορισμένοι δεσμοί C-C στα άκρα της μεμβράνης και να αποδυναμωθούν οι αλληλεπιδράσεις van der Waals με το υπόστρωμα στο κεντρικό κομμάτι. Επίσης, για κάθε πλεγματική ατέλεια C χρειάζεται να σπάσουν οι αντίστοιχοι δεσμοί άνθρακα-μετάλλου. Από τους υπολογισμούς των προηγούμενων ενοτήτων έχει προσδιοριστεί το εύρος τιμών για τις περισσότερες από αυτές τις ενέργειες. Επιπλέον, μέσω DFT υπολογίζεται η ενέργεια για να σπάσει ένας δεσμός C-C στο γραφένιο σε περίπου 5.5 eV. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα κυκλικό τμήμα όπως επισημαίνεται με κόκκινο χρώμα στο Σχήμα 7.8. Στην περιφέρεια του κύκλου κυριαρχούν οι δεσμοί C-C, ενώ στην κεντρική περιοχή κυριαρχούν οι αλληλεπιδράσεις van der Waals εάν το γραφένιο είναι υψηλής ποιότητας χωρίς πλεγματικά κενά. Για μία τέτοια γεωμετρία, ο αριθμός των ατόμων στις άκρες εξαρτάται γραμμικά από την ακτίνα r , ενώ ο αριθμός των ατόμων στο κέντρο είναι ανάλογος του r^2 . Χρησιμοποιώντας τη ενέργεια δέσμευσης για την διάταξη topfcc πάνω σε Ni(111) (η οποία εμφανίζει την υψηλότερη τιμή από τις γεωμετρίες που ελέγχθηκαν) και υποθέτοντας ότι οι άκρες του γραφενίου απαιτούν αποκλειστικά την διάσπαση δεσμών C-C (που έχουν το μεγαλύτερο δυνατό ενεργειακό κόστος), υπολογίζουμε αυτές τις δύο διαφορετικές συνεισφορές σε σχέση με το μέγεθος του κύκλου. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 7.8, όπου αναδεικνύεται ότι για μικρές ακτίνες η κύρια ενεργειακή απαίτηση προέρχεται από τα άτομα στην περιφέρεια του κύκλου (διάσπαση ομοιοπολικών δεσμών C). Ωστόσο, υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος πάνω από το οποίο η ενεργειακή απαίτηση των κεντρικών ατόμων ξεπερνά εκείνη των ατόμων της περιφέρειας. Για ένα μεγαλύτερο κύκλο της τάξης των 10 μm , η αποκόλληση του κεντρικού τμήματος απαιτεί περίπου 400 φορές περισσότερη ενέργεια από την διάσπαση των άκρων και η συνολική απαιτούμενη ενέργεια είναι της τάξης των 0.1 nJ. Οι παλμοί laser που χρησιμοποιούνται στα τυπικά πειράματα LIFT και LIBT [317] καλύπτουν επαρκώς αυτή την ενεργειακή απαίτηση.



Σχήμα 7.8: Ποιοτική εκτίμηση της ενέργειας που απαιτείται για την αποκόλληση του γραφενίου. Η ενέργεια διάσπασης δεσμών C-C κυριαρχεί στην περιφέρεια του κόκκινου κύκλου όπου ο αριθμός των ατόμων είναι ανάλογος της ακτίνας r . Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals κυριαρχούν στο κεντρικό τμήμα όπου ο αριθμός των ατόμων είναι ανάλογος του r^2 . Υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος πάνω από το οποίο η ενεργειακή απαίτηση των κεντρικών ατόμων ξεπερνά εκείνη των ατόμων της περιφέρειας.

7.3 Ψηφιακή εκτύπωση 2D υλικών με χρήση laser - Προσομοιώσεις AIMD

Γραφένιο από μεταλλικά υποστρώματα

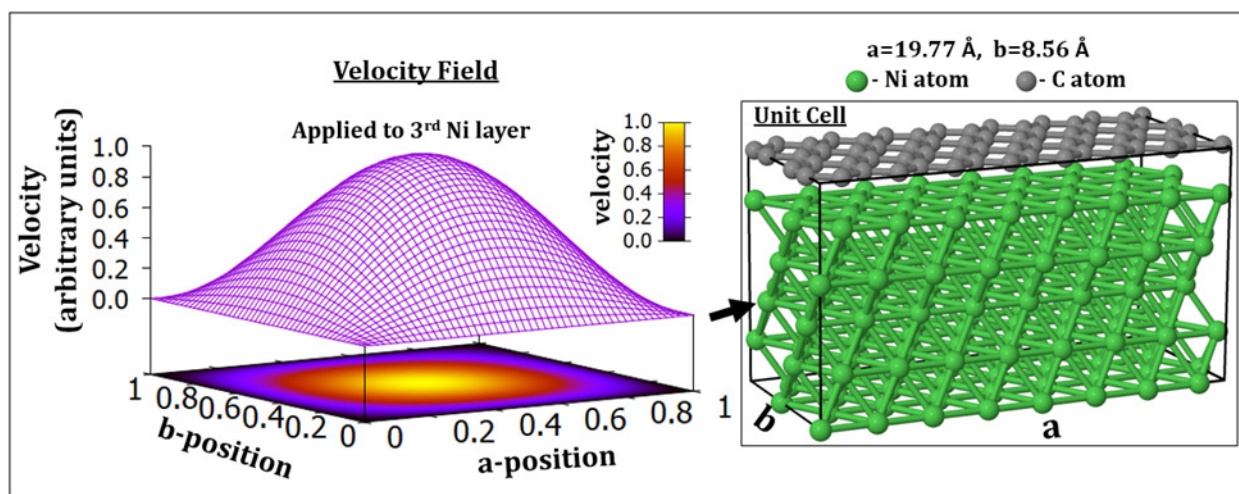
Η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης σε πειράματα LIFT ή LIBT είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο εκτός ισορροπίας [377] όπου τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα διεγείρονται ανεξάρτητα, σε διαφορετική χρονική και χωρική κλίμακα. Κατά την ακτινοβολήση του δότη με έναν παλμό laser, ένα μέρος της εισερχόμενης ενέργειας μεταφέρεται τελικά στα άτομα του συστήματος με τη μορφή κινητικής ενέργειας. Ένας πιθανός μηχανισμός αποκόλλησης είναι μία ξαφνική διαστολή του υποστρώματος λόγω αυξημένης πίεσης που εμφανίζεται από την απότομη αλλαγή στην θερμοκρασία. Σε αυτό το τελικό βήμα της τεχνικής LIFT ή LIBT, η επιφάνεια του υποστρώματος προσκρούει στο 2D υλικό το οποίο απομακρύνεται λόγω μίας απότομης αλλαγής στην ταχύτητα των ατόμων. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις AIMD για διαφορετικούς συνδυασμούς 2D υλικών (γραφένιο, MoS_2 , Bi_2Se_3) πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα (Ni, Cu) ή μονωτές (SiO_2 , Al_2O_3). Για την μοντελοποίηση του μηχανισμού αποκόλλησης, χρησιμοποιήθηκε μια ad hoc κίνηση των ατόμων του υποστρώματος, ώστε να προσδιοριστεί εάν, υπό ορισμένες συνθήκες, είναι εφικτή η απομάκρυνση του υπερκείμενου διδιάστατου φύλλου χωρίς ατέλειες.

Για το γραφένιο πάνω σε Ni(111), η προσθήκη των αρχικών ταχυτήτων εφαρμόζεται στα άτομα Ni του 3ου επιπέδου, ενώ τα υπόλοιπα άτομα αρχικά είναι σε ηρεμία. Η υπερκυβελίδα των

προσομοιώσεων βασίζεται στην διάταξη topfcc (Σχήμα 7.2), περιέχει 160 άτομα Ni και 64 άτομα C και δίνεται στο Σχήμα 7.9. Η ταχύτητα των ατόμων δίνεται από τον τύπο:

$$v_i = v_0 \cos(x_i - 0.5) \cos(y_i - 0.5), \quad (7.2)$$

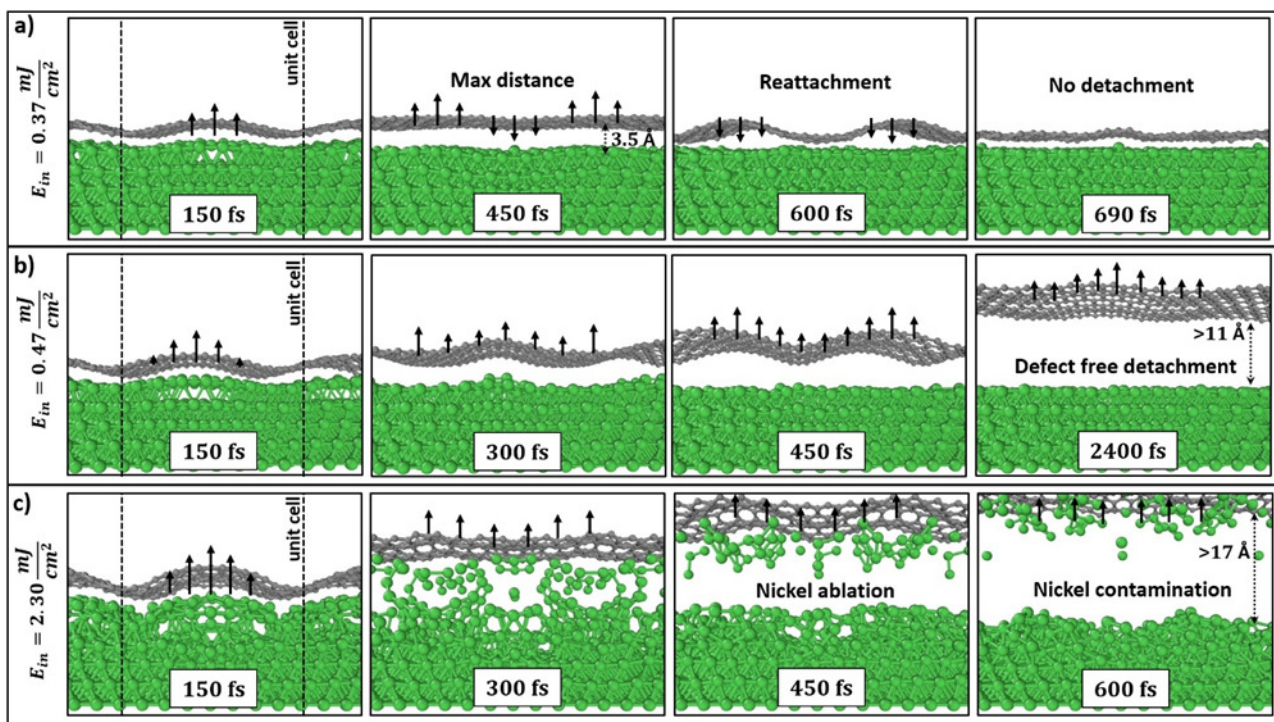
όπου x_i και y_i είναι οι κλασματικές συντεταγμένες των ατόμων σε σχέση με τις πλεγματικές παραμέτρους (a , b) και v_0 είναι μια μεταβλητή στο εύρος από 0.4 Å/fs έως 1.0 Å/fs η οποία προσδιορίζει την πυκνότητα της επιπρόσθετης κινητικής ενέργειας (E_{in}) που αποκτά η περιοχή του υποστρώματος μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο η ενέργεια εστιάζεται στο κέντρο της υπερκυψελίδας, όπου τα άτομα έχουν υψηλότερη κινητική ενέργεια σε σχέση με εκείνα κοντά στις άκρες.



Σχήμα 7.9: Το πεδίο αρχικών ταχυτήτων και η υπερκυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της αποκόλλησης γραφενίου από Ni(111). Η ταχύτητα του κάθε ατόμου προσδιορίζεται από την Εξίσωση 7.2 και εφαρμόζεται στο 3ο επίπεδο Ni του υποστρώματος (σημειωμένο με μαύρο βέλος).

Το Σχήμα 7.10 δείχνει τέσσερα στιγμιότυπα της χρονικής εξέλιξης του συστήματος κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων AIMD, για τρεις αντιπροσωπευτικές τιμές της εισερχόμενης κινητικής ενέργειας (E_{in}). Τα μαύρα βέλη προσδιορίζουν την κατεύθυνση της κίνησης για τα άτομα C, με το μήκος να αντιπροσωπεύει ποιοτικά το μέτρο της ταχύτητας. Για την χαμηλή τιμή E_{in} 0.37 mJ/cm² [Σχήμα 7.10(a)], η διαστολή της επιφάνειας του υποστρώματος ωθεί το γραφένιο σε μια μέγιστη απόσταση 3.5 Å από την επιφάνεια του Ni (450 fs από την εκκίνηση της προσομοίωσης). Αυτή η ώθηση όμως, δεν επαρκεί για να επιτευχθεί η αποκόλληση της επίστρωσης και το γραφένιο προσροφάται στο υπόστρωμα σε μια επίπεδη γεωμετρία (690 fs). Αντιθέτως, για την υψηλή τιμή E_{in} 2.30 mJ/cm² [Σχήμα 7.10(c)], το γραφένιο αποσπάται μεν από την επιφάνεια, αλλά

παράλληλα εκτινάσσονται και ορισμένα μεταλλικά άτομα. Η απότομη κίνηση του υποστρώματος προκαλεί την αφαίρεση ορισμένων ατόμων Ni μαζί με το γραφένιο, οδηγώντας στην νόθευση του 2D υλικού όταν αυτό καταλήγει στον δέκτη. Ωστόσο, το πιο σημαντικό αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχήμα 7.10(b) το οποίο αντιστοιχεί σε αρχική κινητική ενέργεια E_{in} 0.47 mJ/cm^2 . Σε αυτή την περίπτωση οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι με την κατάλληλη πυκνότητα παρεχόμενης κινητικής ενέργειας, η απότομη διαστολή του υποστρώματος μπορεί να ωθήσει την επικάλυψη γραφενίου μακριά από την επιφάνεια, οδηγώντας σε αποκόλληση χωρίς πλεγματικές ατέλειες. Η όλη διαδικασία διαρκεί περίπου 2400 fs , οπότε το γραφένιο έχει αποκτήσει απόσταση μεγαλύτερη από 11 \AA και μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ανεξάρτητο από την επιφάνεια. Η αρχική ώθηση οδηγεί στην εμφάνιση ταλαντώσεων με πλάτος περίπου 3.0 \AA καθώς η επικάλυψη απομακρύνεται από τον δότη. Αυτή η κατάλληλη τιμή της ενέργειας E_{in} (0.47 mJ/cm^2) αποτελεί ένα μικρό κλάσμα του εύρους τιμών της πυκνότητας ενέργειας του παλμού laser που χρησιμοποιήθηκαν από τους πειραματικούς συνεργάτες ($40\text{-}80 \text{ mJ/cm}^2$) [352] και βρέθηκε ότι οδηγούν σε επιτυχή εκτύπωση του γραφενίου. Στην πραγματικότητα ο παλμός του laser απορροφάται από έναν πολύ μεγαλύτερο όγκο του μεταλλικού υποστρώματος συγκριτικά με τον όγκο που αντιστοιχεί στα μεταλλικά άτομα στα οποία προστίθενται οι αρχικές ταχύτητες κατά την μοντελοποίηση. Το γεγονός ότι η τιμή E_{in} που προκύπτει υπολογιστικά είναι ένα κλάσμα της πειραματικής τιμής, επαληθεύει ότι το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του μηχανισμού εκτύπωσης είναι ρεαλιστικό. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για το γραφένιο σε υπόστρωμα Cu(111), με την διαφορά ότι το στρώμα αποσπάται και για την χαμηλή ενέργεια E_{in} 0.36 mJ/cm^2 . Η ευκολότερη αποκόλληση σε αυτή την περίπτωση συμφωνεί με το γεγονός ότι αλληλεπίδραση του γραφενίου με το Cu είναι ασθενέστερη από ό,τι με το Ni (όπως περιγράφεται στην Ενότητα 7.2).

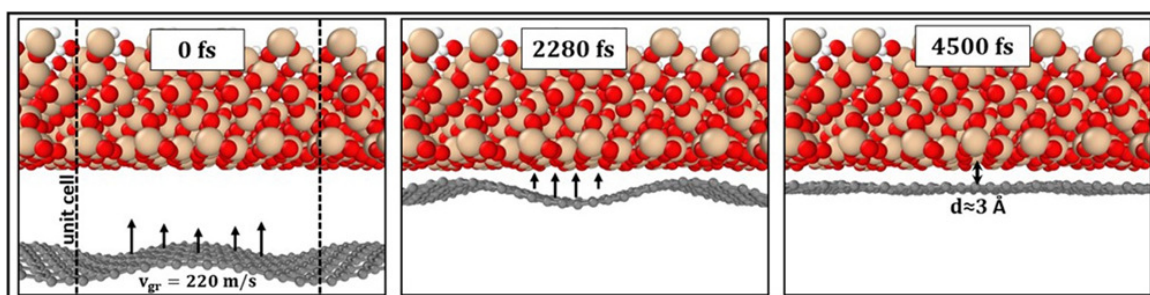


Σχήμα 7.10: Προσομοιώσεις AIMD του μηχανισμού αποκόλλησης γραφενίου από ένα υπόστρωμα Ni με χρήση laser. Τα διαδοχικά στιγμιότυπα απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη του συστήματος κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Η επιπρόσθετη κινητική ενέργεια E_{in} που δίνεται στο σύστημα είναι a) 0.37 mJ/cm^2 b) 0.47 mJ/cm^2 και c) 2.30 mJ/cm^2 . Οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων δίνονται από την Εξίσωση 7.2. [Ni: πράσινες, C: γκρι σφαίρες].

Τα προηγούμενα αποτελέσματα σχετίζονται με το πρώτο στάδιο της εκτύπωσης ενός 2D υλικού, την αποκόλληση από το υπόστρωμα. Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας είναι η μεταφορά και προσκόλληση του υλικού στη συσκευή. Ως ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα κατάλληλο για τεχνολογικές εφαρμογές, μελετήθηκε ένα υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου ως δέκτης. Η πιο σταθερή μορφή του SiO_2 σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι ο α -χαλαζίας, ένας κρύσταλλος τριγωνικού πλέγματος με συμμετρία ομάδας $P3_121$ ή $P3_221$ ανάλογα με την χειρομορφία (chirality). Σε πραγματικές πειραματικές συνθήκες τα υποστρώματα SiO_2 είναι συχνά άμορφα, όμως για τους υπολογισμούς στα πλαίσια της DFT επιλέχθηκε ένας κρύσταλλος α -χαλαζίας. Μια κατάλληλη επιλογή είναι η αναδόμηση 1×1 της επιφάνειας (0001) με τερματισμό ατόμων O, η οποία αποτελεί την πιο σταθερή επιφάνεια του SiO_2 [354, 378] και εμφανίζει λιγότερο από 1% διαφορά στις πλεγματικές παραμέτρους σε σχέση με την υπερκυψελίδα 2×2 του γραφενίου (Πίνακας 7.1).

Η προσομοίωση της προσκόλλησης στον δέκτη αποτελεί συνέχεια των υπολογισμών από το τελευταίο στιγμιότυπο της αποκόλλησης με $E_{in} 0.47 \text{ mJ/cm}^2$, δηλαδή από την χρονική στιγμή 2400 fs του Σχήματος 7.10(b). Το γραφένιο από εκείνη την χρονική στιγμή και έπειτα μπορεί να

θεωρηθεί ότι δεν αλληλεπιδρά με την μεταλλική επιφάνεια, ενώ το κέντρο μάζας απομακρύνεται με ταχύτητα περίπου 220 m/s. Χρησιμοποιώντας αυτή την διαμόρφωση όσον αφορά τις θέσεις και τις ταχύτητες των ατόμων C, αφαιρείται το υπόστρωμα Ni, προστίθεται ένας δέκτης $\alpha\text{-SiO}_2$ στην κατεύθυνση της κίνησης του γραφενίου (δηλαδή στο άνω μέρος της υπερκυψελίδας σε απόσταση 10 Å) και συνεχίζεται η προσομοίωση. Το υπόστρωμα SiO_2 έχει πάχος 9.42 Å και οι θέσεις των ατόμων Si και O του τελευταίου επιπέδου (μακριά από τη διεπαφή με το γραφένιο) διατηρούνται σταθερές ενώ οι ακόρεστοι δεσμοί αδρανοποιούνται με υδρογόνο. Το Σχήμα 7.11 απεικονίζει την χρονική εξέλιξη της κίνησης του γραφενίου κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το γραφένιο προσκολλάται επιτυχώς στον δέκτη χωρίς το σχηματισμό πλεγματοειδών ατελειών και ισορροπεί σε μια μέση απόσταση περίπου 3 Å από την επιφάνεια έως το τέλος της προσομοίωσης (3000 fs).

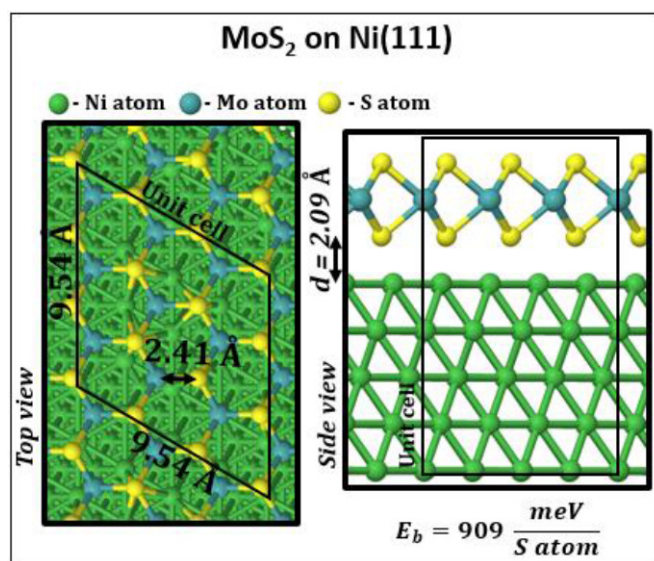


Σχήμα 7.11: Στιγμιότυπα προσομοίωσης AIMD που απεικονίζουν την προσκόλληση μιας μεμβράνης γραφενίου σε ένα υπόστρωμα $\alpha\text{-SiO}_2$. [C: γκρι, Si: πορτοκαλί, O: κόκκινες, H: λευκές σφαίρες]

MoS₂ από υπόστρωμα Ni(111)

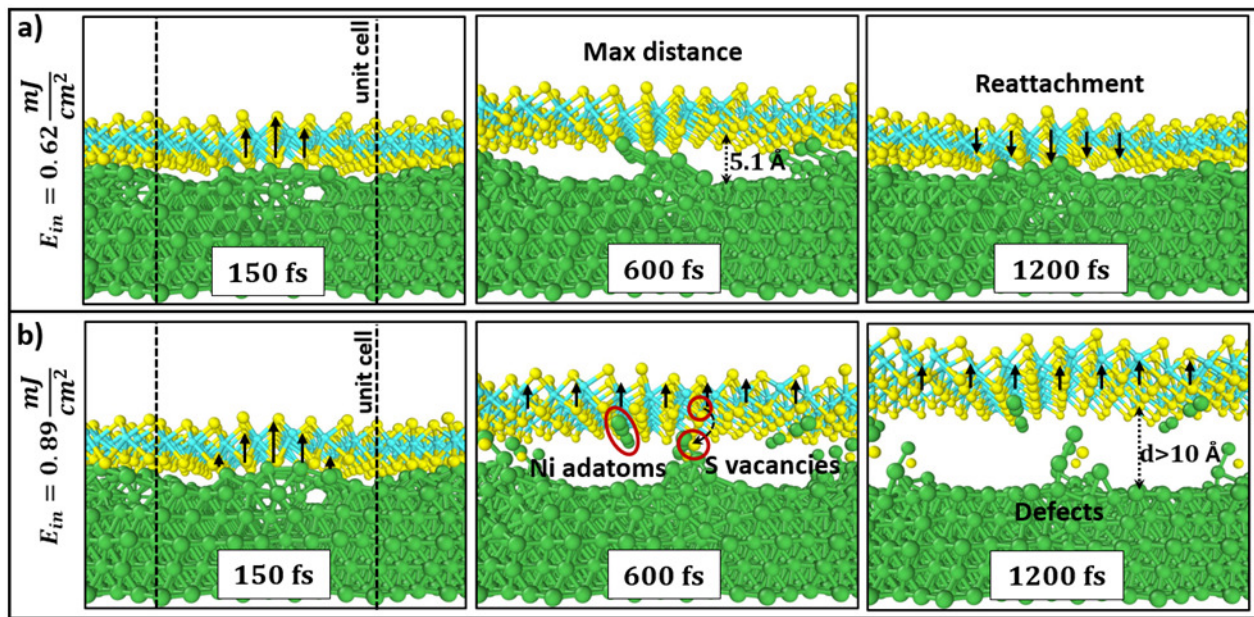
Χρησιμοποιώντας αντίστοιχη μεθοδολογία, μελετήθηκε η δυνατότητα εκτύπωσης διδιάστατου 2H-MoS₂ από ένα υπόστρωμα νικελίου. Οι συμβατές υπερκυψελίδες των δύο υλικών επιλέχθηκαν ως 3 × 3 για το MoS₂ πάνω σε μια επιφάνεια 4 × 4 Ni(111), με διαφορά στις πλεγματοειδείς παραμέτρους περίπου 3% η οποία “απορροφήθηκε” στο μέταλλο έτσι ώστε να υπάρχει λιγότερο από 1% τάση στην επίστρωση (σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.1). Το Σχήμα 7.12 δείχνει την τελική διάταξη μέσω υπολογισμών DFT στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-D2, όπου τα κατώτατα άτομα S βρίσκονται σε απόσταση 2.09 Å πάνω από το πρώτο επίπεδο Ni παρόμοια με την περίπτωση του γραφενίου. Μια αξιοσημείωτη διαφορά από το γραφένιο είναι η ενέργεια δέσμευσης ανά άτομο S της διεπαφής, η οποία προβλέπεται σημαντικά υψηλότερη, στα 909 meV/S (Εξίσωση 7.1). Για να προσδιοριστεί η πιο σταθερή διάταξη δοκιμάστηκαν διαφορετικές θέσεις της επίστρωσης σε σχέση με τα μεταλλικά άτομα της επιφάνειας, ωστόσο προκύπτει ότι οι θέσεις είναι ισοδύναμες καθώς η ολική ενέργεια διαφέρει κατά λιγότερο από 2 meV ανά κυψελίδα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την περίπτωση του γραφενίου στο Ni όπου η διάταξη topfcc ευνοείται με σημαντική ενεργειακή

διαφορά. Από την δομή που απεικονίζεται στο Σχήμα 7.12 για την διεπαφή του MoS₂ με την επιφάνεια Ni, κατασκευάστηκε μια ορθογώνια υπερκυψελίδα με πλεγματικές παραμέτρους 16.53 Å και 9.54 Å και στόχο να μοντελοποιηθεί η εκτύπωση με χρήση laser.



Σχήμα 7.12: Κάτοψη και πλάγια όψη του 2H-MoS₂ πάνω σε ένα υπόστρωμα Ni(111)

Το Σχήμα 7.13 δείχνει τα αποτελέσματα προσομοιώσεων AIMD όπου οι αρχικές ταχύτητες δίνονται από την Εξίσωση 7.2. Όπως στο γραφένιο, εάν η αρχική κινητική ενέργεια (E_{in}) που παρέχεται στο υπόστρωμα δεν είναι αρκετή, η επίστρωση προσκολλάται πάλι στον δότη μετά από 1200 fs. Το μέγιστο ύψος που αποκτά το MoS₂ πάνω από την επιφάνεια είναι 5.1 Å κατά την χρονική στιγμή 600 fs, όμως αυτή η απόσταση και οι ταχύτητες των ατόμων της μεμβράνης δεν αρκούν για να επιτευχθεί η πλήρης αποκόλληση [Σχήμα 7.13(a)]. Για λίγο υψηλότερη αρχική κινητική ενέργεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.13(b), η επίστρωση MoS₂ αποσπάται επιτυχώς από την επιφάνεια, αλλά παράλληλα σχηματίζονται ατέλειες στο μεταφερόμενο υλικό. Μερικά άτομα Ni αφαιρούνται μαζί με την επίστρωση κατά την εκτύπωση, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζονται πλεγματικά κενά S τα οποία παραμένουν προσκολλημένα στο υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών υποδηλώνουν ότι η εκτύπωση με τεχνικές LIFT/LIBT στην περίπτωση του MoS₂ από Ni είναι πιο δύσκολη σε σύγκριση με το γραφένιο, απαιτώντας ακριβή ρύθμιση των παραμέτρων του πειράματος (π.χ. παρεχόμενη ενέργεια, διάρκεια παλμού).

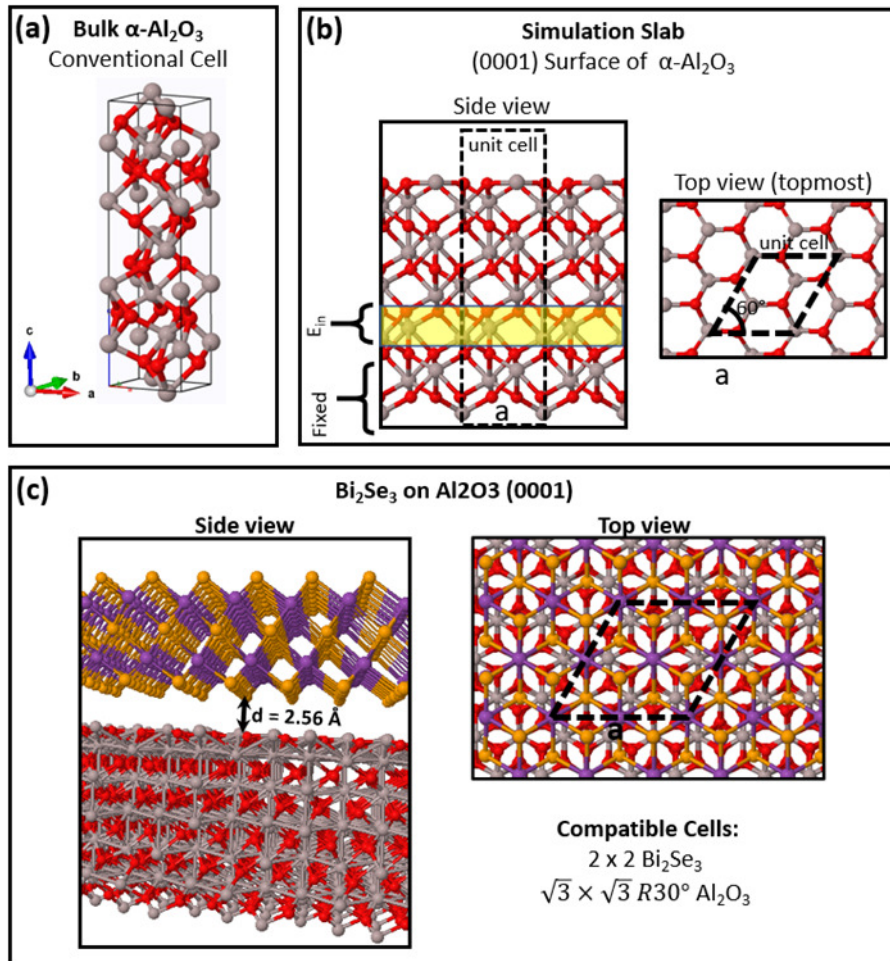


Σχήμα 7.13: Στιγμιότυπα που απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη του συστήματος MoS₂ πάνω σε Ni κατά τη διάρκεια προσομοιώσεων AIMD. Οι αρχικές ταχύτητες προστίθενται στα άτομα του τρίτου επιπέδου Ni σύμφωνα με την Εξίσωση 7.2 με συνολική κινητική ενέργεια a) 0.62 mJ/cm² b) 0.89 mJ/cm². [Ni: πράσινες, Mo: γαλάζιες, S: κίτρινες σφαίρες]

Bi₂Se₃ από υπόστρωμα Al₂O₃

Πέρα από το διοξείδιο του πυριτίου, ένα άλλο υλικό που συχνά χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για ολοκληρωμένα κυκλώματα και άλλες εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών, είναι η αλουμίνα ή αλλιώς οξείδιο του αργιλίου. Στα πλαίσια της διατριβής μελετήθηκε η αλουμίνα ως ένα υπόστρωμα κατάλληλο για να ανάπτυξη των κρυστάλλων Bi₂Se₃, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως δότης σε πειράματα εκτύπωσης με χρήση laser. Για την μοντελοποίηση χρησιμοποιήθηκε ο τριγωνικός κρύσταλλος α-Al₂O₃ ο οποίος αποτελεί την πιο σταθερή κρυσταλλική φάση της αλουμίνας σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι πλεγματικές παράμετροι για την συμβατική κυψελίδα [Σχήμα 7.14(a)] υπολογίζονται στα 4.80 Å και 13.10 Å χρησιμοποιώντας ψευδοδυναμικά PBE-PAW, πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές (4.76 Å και 12.98 Å) [379]. Όσον αφορά την επιλογή μιας κατάλληλης κρυσταλλικής επιφάνειας, η μη αναδομημένη επιφάνεια (0001) του α-Al₂O₃ με τερματισμό ατόμων Al είναι η πιο σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος [Σχήμα 7.14(b)] [380, 381]. Η υπερκυψελίδα $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ του Al₂O₃ είναι συμβατή με την υπερκυψελίδα 2 × 2 του Bi₂Se₃ με λιγότερο από 0.6% διαφορά μεταξύ των πλεγματικών σταθερών [Σχήμα 7.14(c)]. Σχετικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ του Bi₂Se₃ και του υποστρώματος, η επίστρωση έχει μέση απόσταση 2.56 Å από την επιφάνεια με ενέργεια δέσμευσης 426 meV ανά άτομο Se της διεπαφής στα πλαίσια της προσέγγισης

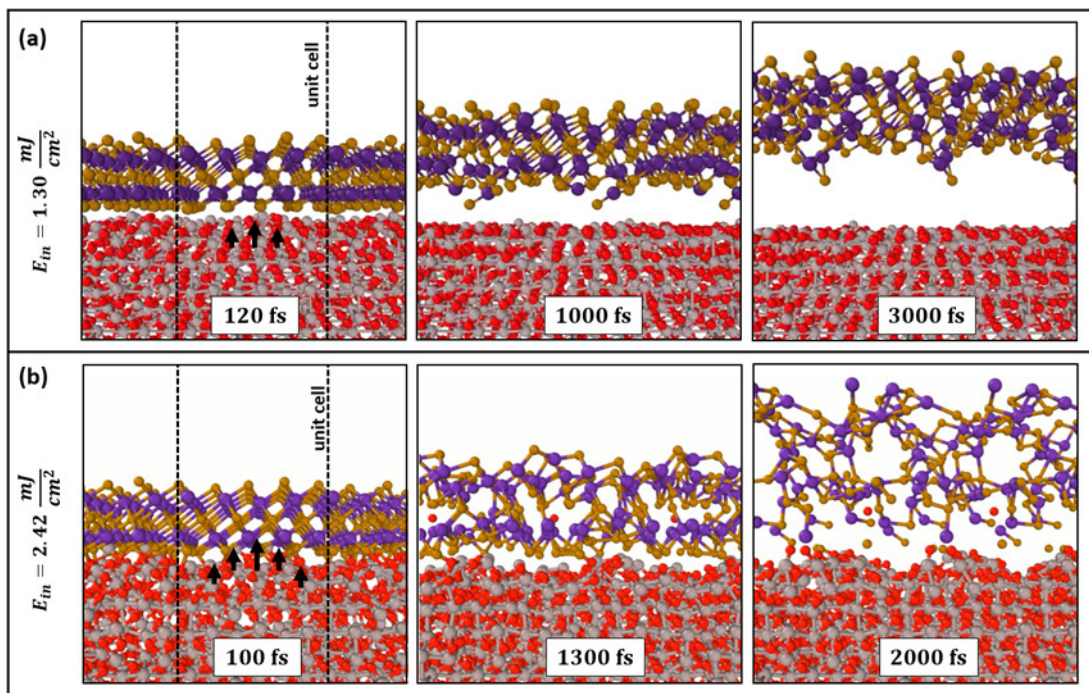
PBE – D2.



Σχήμα 7.14: α) Συμβατική κυψελίδα του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. β) Η επιφάνεια (0001) με τερματισμό Al του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ που αποτελεί την πιο σταθερή επιφάνεια σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι αρχικές ταχύτητες στους υπολογισμούς AIMD προστίθενται στα άτομα που επισημαίνονται με το κίτρινο πλαίσιο. γ) Μία επίστρωση Bi_2Se_3 πάνω στην επιφάνεια (0001) Al_2O_3 . Η διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει τη συμβατή κυψελίδα μεταξύ των δύο υλικών, με διαφορά στις πλεγματικές σταθερές μικρότερη από 0.6%.

Κατά αντιστοιχία με το γραφένιο και το MoS_2 πάνω σε Ni, για να προσομοιωθεί η αποκόλληση προστέθηκαν αρχικές ταχύτητες (Εξίσωση 7.2) στα άτομα Al και O του έκτου, έβδομου και όγδου επιπέδου του υποστρώματος όπως επισημαίνεται με το κίτρινο πλαίσιο στο Σχήμα 7.14(b). Από την συμβατή κυψελίδα του Σχήματος 7.14(c) κατασκευάστηκε μια ορθογώνια υπερκυψελίδα $16.52 \text{ \AA} \times 14.31 \text{ \AA}$ με αριθμό ατόμων 144 Al, 216 O, 32 Bi και 48 Se. Το Σχήμα 7.15 δείχνει τα αποτελέσματα για δύο αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις με κινητική ενέργεια 1.30 mJ/cm^2 και 2.42 mJ/cm^2 αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση [Σχήμα 7.15(a)] η επίστρωση αποσπάται επιτυχώς από το υπόστρωμα, ωστόσο σχηματίζονται ορισμένες πλεγματικές ατέλειες στο Bi_2Se_3 με την στοιχειομετρία ορισμένων ατόμων της διεπαφής να διαταράσσεται. Για χαμηλότερες τιμές E_{in} διαπιστώνουμε ότι το διδιάστατο υλικό δεν μπορεί να αποκολληθεί και προσκολλάται ξανά στο

υπόστρωμα. Από την άλλη πλευρά, εάν η κινητική ενέργεια που παρέχεται στο σύστημα είναι πολύ υψηλή, η στοιχειομετρία του κρυστάλλου Bi_2Se_3 καταστρέφεται πλήρως όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.15(b).



Σχήμα 7.15: Στιγμιότυπα που απεικονίζουν την εξέλιξη του συστήματος Bi_2Se_3 πάνω σε ένα υπόστρωμα Al_2O_3 σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια προσομοιώσεων AIMD. Οι αρχικές ταχύτητες προστίθενται στα άτομα του υποστρώματος όπως περιγράφεται στο Σχήμα 7.14(b) σύμφωνα με την εξίσωση 7.2 και η συνολική κινητική ενέργεια είναι a) 1.30 mJ/cm^2 και b) 2.42 mJ/cm^2 . [Al: γκρι, O: κόκκινες, Bi: μωβ, Se: πορτοκαλί σφαίρες]

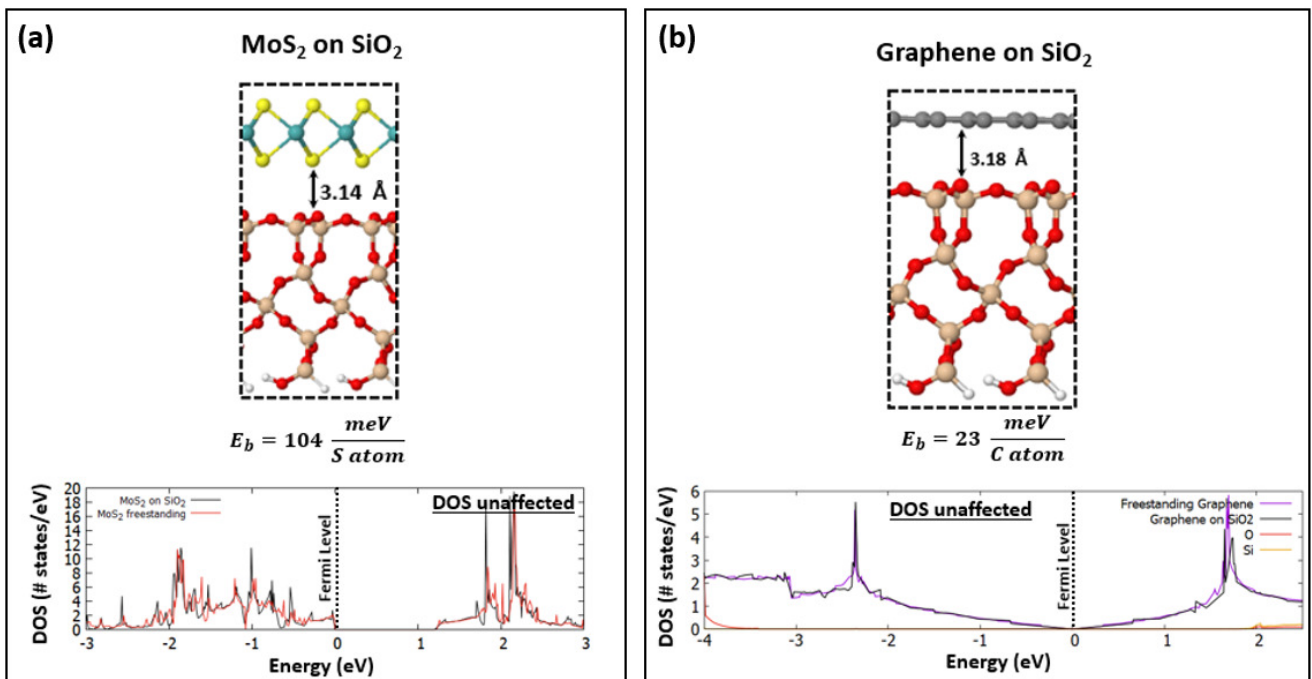
7.4 Ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των εκτυπωμένων υλικών

Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκαν αποτελέσματα σχετικά με την αλληλεπίδραση των 2D υλικών με το υπόστρωμα του δότη και την δυνατότητα ψηφιακής εκτύπωσης μέσω ακτινοβολίας με παλμούς laser. Σε αυτήν την ενότητα εστιάζουμε στις ιδιότητες των εκτυπωμένων υλικών, δηλαδή αφού αυτά έχουν μεταφερθεί στο υπόστρωμα του δέκτη. Μια από τις πιο κατάλληλες επιλογές υποστρώματος για ηλεκτρονικές συσκευές είναι το διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο μοντελοποιήσαμε χρησιμοποιώντας την επιφάνεια (0001) του α -χαλαζία.

Στην περίπτωση του 2H-MoS₂, η διεπαφή προσομοιώθηκε ως μία υπερκυψελίδα 3×3 για το MoS₂ πάνω σε μία υπερκυψελίδα 2×2 για το SiO₂. Η διαφορά στις πλεγματικές σταθερές είναι 5%, την οποία διαχωρίζουμε ανάμεσα στα δύο υλικά με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική τάση στην

επίστρωση να είναι λιγότερο από 2%. Η τελική γεωμετρία απεικονίζεται στο Σχήμα 7.16(a) όπου η απόσταση μεταξύ των δύο χρυστάλλων στην διεπαφή είναι 3.13 Å. Προκύπτει ότι το MoS₂ έχει ασθενή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, με ενέργεια δέσμευσης 100 meV ανά άτομο S της διεπαφής. Στο ίδιο σχήμα εμφανίζεται η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για το ελεύθερο MoS₂ και για το MoS₂ πάνω στο SiO₂. Η πυκνότητα καταστάσεων δεν επηρεάζεται από τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στην διεπαφή, κάτι που υποδηλώνει ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του εκτυπωμένου MoS₂ παραμένουν αναλλοίωτες.

Στο Σχήμα 7.16(b) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την δομή και τις ηλεκτρονικές του γραφενίου πάνω στο SiO₂. Το υπερκείμενο φύλλο εμφανίζει ακόμη πιο ασθενή αλληλεπίδραση με το SiO₂, με απόσταση στα 3.18 Å και ενέργεια δέσμευσης 23 meV/C, σημαντικά μικρότερη από ότι πάνω στα μέταλλα (όπου οι τιμές κυμαίνονται από 74 meV/C έως 114 meV/C). Η μαύρη γραμμή στο Σχήμα 7.16(b) αντιπροσωπεύει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για το ελεύθερο γραφένιο και η μωβ γραμμή είναι η μερική πυκνότητα καταστάσεων (partial DOS) για το γραφένιο πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO₂. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες της επίστρωσης δεν επηρεάζονται από το υπόστρωμα, με το γραφένιο να διατηρεί τον ημιμεταλλικό του χαρακτήρα.



Σχήμα 7.16: Δομές και ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για a) γραφένιο και b) MoS₂ σε ένα υπόστρωμα α-SiO₂. Η μαύρη και η κόκκινη καμπύλη DOS στην εικόνα a) αντιστοιχούν στο ελεύθερο MoS₂ και στο εκτυπωμένο MoS₂ πάνω στο υπόστρωμα. Η μαύρη και η μωβ καμπύλη DOS στην εικόνα b) αντιστοιχούν στο ελεύθερο και στο εκτυπωμένο γραφένιο.

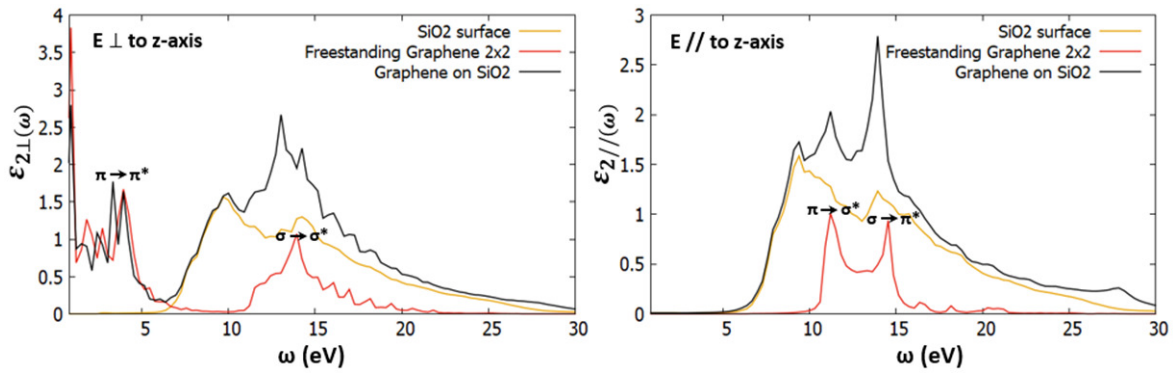
Πέρα από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, υπολογίστηκαν και οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου

πάνω στο SiO_2 , προκειμένου να προσδιοριστεί εάν η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα μπορεί να επηρεάσει την λειτουργικότητα του εκτυπωμένου υλικού για εφαρμογές στην οπτική. Εν γένει, η απόκριση ενός υλικού σε ένα εξωτερικό πεδίο καθορίζεται από τη διηλεκτρική συνάρτηση (ή διαπερατότητα) $\epsilon(\omega)$. Ένας καλός δείκτης των οπτικών ιδιοτήτων ενός υλικού είναι το φανταστικό μέρος $\epsilon_2(\omega)$ της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης. Ο όρος $\epsilon_2(\omega)$ σχετίζεται με τον μιγαδικό δείκτη διάθλασης ($\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_2(\omega)}$) από τον οποίο μπορεί να εξαχθεί η απορρόφηση και η διαπερατότητα ενός υλικού σε σχέση με την συχνότητα του φωτός. Για τα κρυσταλλικά στερεά, η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τις ενεργειακές ζώνες των ηλεκτρονίων και την πιθανότητα απορρόφησης των φωτονίων. Το φανταστικό μέρος της συνάρτησης να δίνεται από την εξίσωση:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{c,v} |P_{c,v}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \right), \quad (7.3)$$

όπου οι δείκτες c, v αντιπροσωπεύουν τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, P είναι ο πίνακας πιθανότητας μεταπήδησης (transition matrix) ανάμεσα στα c και v , Ω είναι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας, \hbar είναι η σταθερά Planck και τα m, e είναι η ενεργός μάζα και το φορτίο ενός ηλεκτρονίου. Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν με το λογισμικό πακέτο YAMBO [382] στα πλαίσια της προσέγγισης ανεξάρτητων σωματιδίων (independent particle approximation) εκκινώντας από τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων που υπολογίστηκαν μέσω της θεωρίας DFT.

Λόγω του διδιάστατου χαρακτήρα του γραφενίου, υπάρχουν δύο διαφορετικές πολώσεις για το ηλεκτρικό πεδίο των εισερχόμενων φωτονίων, κάτι που προκαλεί ανισοτροπία στην διηλεκτρική συνάρτηση. Η μία πιθανή πόλωση είναι παράλληλη με τον άξονα z και η άλλη είναι παράλληλη με το επίπεδο του γραφενίου (δηλαδή κάθετη στον άξονα z) κάτι που οδηγεί σε δύο ανεξάρτητες συνιστώσες για την διηλεκτρική συνάρτηση, $\epsilon_{||}$ και ϵ_{\perp} αντίστοιχα. Το Σχήμα 7.17 δείχνει το φανταστικό μέρος ϵ_2 για τρία διαφορετικά συστήματα, το ελεύθερο γραφένιο, την αναδομημένη επιφάνεια (0001) του SiO_2 και για τον συνδυασμό γραφενίου πάνω στην επιφάνεια SiO_2 . Κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση μεταξύ των συστημάτων για να προσδιοριστεί αν οι αλληλεπιδράσεις στην διεπαφή προκαλούν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του γραφενίου.



Σχήμα 7.17: Φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης για γραφένιο πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO_2 . Η αριστερή και η δεξιά εικόνα αντιστοιχούν σε διαφορετική πόλωση του φωτός, κάθετη (ϵ_{\perp}) και παράλληλη (ϵ_{\parallel}) με τον άξονα z αντίστοιχα

Για το ελεύθερο γραφένιο, τα αποτελέσματα συμφωνούν απόλυτα με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες [383–385] και πειραματικά δεδομένα [386], επιβεβαιώνοντας ότι η προσέγγιση ανεξάρτητων σωματιδίων περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό την διηλεκτρική συνάρτηση σε αυτή την περίπτωση. Για παράδειγμα, από τα πειράματα προκύπτει μια κορυφή στην απορρόφηση στα 4.6 eV στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας με την ίδια κορυφή να προβλέπεται στα 4.0 eV από τα θεωρητικά αποτελέσματα. Η προέλευση κάθε κορυφής προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [383] με ανάλυση των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου και των επιτρεπόμενων μεταβάσεων μεταξύ τους. Για το υπόστρωμα SiO_2 το σχήμα της καμπύλης της διηλεκτρικής συνάρτησης συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες [387, 388], αλλά οι κορυφές στα αποτελέσματά μας μετατοπίζονται προς ελαφρώς χαμηλότερες ενέργειες επειδή, όπως είναι γνωστό, η θεωρία DFT υποτιμά το ενεργειακό χάσμα στους ημιαγωγούς μέχρι και κατά 50%. Για το γραφένιο πάνω στην επιφάνεια SiO_2 προκύπτει ότι η διηλεκτρική συνάρτηση είναι μια γραμμική υπέρθεση των αντίστοιχων συναρτήσεων των απομονωμένων υλικών. Στις χαμηλές ενέργειες (έως 5 eV) δεν υπάρχει συνεισφορά από το SiO_2 και η κορυφή της μετάβασης π - π^* για την περίπτωση της κάθετης πόλωσης ως προς τον άξονα z (ϵ_{\perp}) παραμένει αναλλοίωτη.

7.5 Συμπεράσματα

Χρησιμοποιήσαμε υπολογισμούς DFT για να μελετήσουμε την δυνατότητα ψηφιακής εκτύπωσης διδιάστατων υλικών με χρήση laser. Εξετάστηκαν συνδυασμοί γνωστών 2D υλικών (γραφένιο, MoS_2 , Bi_2Se_3) με υποστρώματα όπως Ni, Cu, SiO_2 και Al_2O_3 . Προσδιορίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στις διεπαφές και κατά πόσο αυτές επιδρούν στις δομικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των επιστρώσεων. Επιπλέον, για το γραφένιο πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, μελετήθηκε η επιρροή των πλεγματικών ατελειών στην μορφολογία της μεμβράνης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί που αναδεικνύουν για πρώτη φορά την δυνατότητα μεταφοράς διδιάστατων υλικών από έναν δότη σε έναν δέκτη με χρήση παλμών laser. Ο μηχανισμός της εκτύπωσης προσομοιώθηκε μέσω μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές (AIMD) ως μια απότομη κίνηση των ατόμων του υποστρώματος που οδηγεί στην αποκόλληση του υλικού από την επιφάνεια. Για το γραφένιο σε Ni και Cu, δείχνουμε ότι υπό κατάλληλες συνθήκες που αντιστοιχούν σε ένα εύρος παρεχόμενης ενέργειας, αυτή η αποκόλληση μπορεί να συμβεί χωρίς την δημιουργία πλεγματικών ατελειών (π.χ. νόθευση από άτομα του υποστρώματος). Τα αποτελέσματα για το MoS₂ σε υπόστρωμα Ni και το Bi₂Se₃ σε υπόστρωμα Al₂O₃ υποδηλώνουν ότι η μεταφορά ίσως να είναι δυσκολότερη από εκείνη του γραφενίου και να απαιτεί προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων (π.χ. ενέργεια και διάρκεια παλμού). Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα από το πρώτο στάδιο της αποκόλλησης του γραφενίου, δείχνουμε ότι όταν το αποσπασμένο φύλλο γραφενίου προσκρούει σε έναν δέκτη SiO₂ προσκολλάται επιτυχώς και εξισορροπεί σε μια σχεδόν επίπεδη γεωμετρία. Τέλος, οι υπολογισμοί για τα εκτυπωμένα υλικά δείχνουν ότι το γραφένιο και το MoS₂ διατηρούν τις ηλεκτρονικές και οπτικές τους ιδιότητες πάνω σε ένα υπόστρωμα SiO₂.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα

Σε αυτή τη διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστικές μέθοδοι με βάση τη θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας για την μελέτη μοντέρνων διδιάστατων υλικών που βρίσκονται στο επίκεντρο πρωτοποριακής ερευνητικής δραστηριότητας. Από άποψη εφαρμογών, εξετάστηκαν συστήματα με μεγάλη σταθερότητα και ενδιαφέρουσες ιδιότητες, τα οποία να μπορούν να κατασκευαστούν πειραματικά. Η έρευνα επικεντρώθηκε στο γραφένιο, σε διδιάστατες διατάξεις πυριτίου και γερμανίου και σε χαλκογενίδια μετάλλων με κύριους στόχους:

- να μελετηθούν εις βάθος ορισμένα 2D συστήματα που ανακαλύφθηκαν πρόσφατα
- να αναζητηθούν νέα 2D υλικά τα οποία δεν είχαν ανακαλυφθεί ακόμη
- να προταθούν νέοι τρόποι μεταφοράς των υπέρλεπτων νανοϋλικών από ένα υπόστρωμα σε ένα άλλο, που θα επιτρέπουν μεγαλύτερο έλεγχο στην μορφολογία και την ποιότητα του μεταφερόμενου υλικού

Ακολουθεί μία συμπερασματική περίληψη από τις διαφορετικές ενότητες, καθώς και συζήτηση γύρω από το επιστημονικό αντίκτυπο και τις προοπτικές των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 3

Όσο αφορά τα διδιάστατα Si και Ge (χωρίς χημική τροποποίηση), εκκινώντας από επιφανειακές αναδομήσεις που έχουν παρατηρηθεί σε τερματισμούς χρυστάλλων πυριτίου, κατασκευάστηκαν υπέρλεπτα υμένα με παρόμοιες γεωμετρίες, οι οποίες συγκρίθηκαν με την αντίστοιχη δομή γραφενίου. Όπως αποδείχθηκε από τους υπολογισμούς, οι διατάξεις αυτές είναι πιο σταθερές από την γεωμετρία κηρήθρας. Είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό αποτέλεσμα που δεν είχε αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες και βοήθησε να επανεξεταστεί η σταθερότητα του σιλισενίου σε μία περίοδο που οι περισσότερες μελέτες αναζητούσαν την εξαγωνική δομή. Επιπλέον, τα υμένα προβλέπεται ότι είναι μεταλλικά και, καθώς αποτελούνται από τους δημοφιλείς ημιαγωγούς Si και Ge, θα

μπορούσαν να βρουν χρήση στην ηλεκτρονική όντας συμβατά με την υπάρχουσα τεχνολογία, ενώ στην περίπτωση του γερμανίου εμφανίζεται μαγνητισμός ο οποίος προσθέτει νέα λειτουργικότητα σε αυτές τις διδιάστατες διατάξεις.

Κεφάλαιο 4

Στην πράξη, οι καθαρές μεμβράνες Si δύνανται να κατασκευαστούν μέσω επιταξίας σε κατάλληλα υποστρώματα όπως ο άργυρος και το ιρίδιο. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής προσομοιώθηκε η ανάπτυξη αυτών των ενιαίων μονοατομικών επιστρώσεων σιλισενίου με στόχο να εξηγηθεί ο πολυμορφισμός που παρατηρείτο στα πειράματα εκείνη την περίοδο. Προκύπτει ότι, όταν το πυρίτιο καταφτάνει στις καθαρές επιφάνειες Ag ή Ir, τα άτομα Si έχουν την τάση να ενώνονται σε ενιαίες μονοατομικές στρώσεις αντί να παραμένουν απομονωμένα. Επίσης, βρέθηκε ότι οι επιστρώσεις είναι πιο σταθερές εάν τα νέα άτομα που προστίθενται στην επιφάνεια εναποτεθούν στις εκτεθειμένες τους άκρες, παρά εάν παραμείνουν πάνω από αυτές ως προεξοχές. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργηθεί μιας ολοκληρωμένη επικάλυψη χωρίς κενά. Επιπλέον, εάν η εναπόθεση συνεχίσει μετά την ανάπτυξη της ενιαίας επίστρωσης, τα πλεονάζοντα άτομα Si εμφανίζουν την τάση (από άποψη ολικής ενέργειας του συστήματος) να ενσωματώνονται στο εσωτερικό της δομής κηρήθρας αυξάνοντας την πυκνότητα επικάλυψης της μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει διότι η ελαστικότητα των δεσμών Si επιτρέπει στα άτομα να πλησιάσουν μεταξύ τους μέσω μεγαλύτερου λυγισμού. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης ανέδειξαν, σε ατομική κλίμακα, τους μηχανισμούς πίσω από την εμφάνιση αυτής της πολυμορφίας και ότι η ποσότητα του πυριτίου που εναποτίθεται παίζει καθοριστικό ρόλο για την γεωμετρία που θα σχηματιστεί σε ένα πείραμα.

Βέβαια, τα ανεπτυγμένα υμένα παραμένουν προσκολλημένα στο μεταλλικό υπόστρωμα, κάτι που εμποδίζει την χρήση τους σε εφαρμογές αφού συνήθως απαιτείται η μεταφορά σε κάποιο διηλεκτρικό. Επεκτείνοντας αυτήν την μελέτη, προτείναμε δύο τρόπους με τους οποίους θα μπορούσε να μεταφερθεί το υλικό από το μέταλλο. Συγκεκριμένα, η υδρογόνωση και η παρεμβολή με άτομα ασβεστίου οδηγεί είτε σε αποκολλημένες μεμβράνες αδρανοποιημένες με άτομα υδρογόνου στην πρώτη περίπτωση, είτε στην ανύψωση του σιλισενίου από την επιφάνεια στην δεύτερη περίπτωση. Αμφότεροι αυτοί οι μηχανισμοί θα μπορούσαν να επιτρέψουν στο διδιάστατο Si να βρει χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 5

Σχετικά με τα χημικά τροποποιημένα παράγωγα του πυριτίου και του γερμανίου, στην παρούσα διατριβή προτείνεται ένας σχετικά απλός, μηχανικός τρόπος να ρυθμιστεί το μέγεθος του ημιαγωγικού χάσματος των υπέρλεπτων υμενίων SiH και GeH. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η εφαρμογή μονοαξονικής συμπίεσης κατά μήκος της μίας πλεγματοτικής κατεύθυνσης μπορεί, υπό κατάλληλες συνθήκες, να οδηγήσει στο σχηματισμό υπερδομών με ιδιαίτερες μορφολογίες αποτελούμενες από πολύμορφα που εμφανίζουν διαφορετικό χάσμα.

Εκτός από την περίπτωση των δομών SiH και GeH, μελετήθηκαν χημικές αντιδράσεις CaSi_2 με ιώδιο και ακετονιτρίλιο. Αναδεικνύεται η δυνατότητα σύνθεσης τριών διαφορετικών διδιάστατων υλικών, SiI, CaI_2 και SiCH_3CN . Παρόλο που το διδιάστατο CaI_2 έχει μελετηθεί θεωρητικά στο παρελθόν, οι προσομοιώσεις της διατριβής αποτελούν μία επιπλέον πρόταση για το πώς αυτό το υλικό μπορεί να αναπτυχθεί πειραματικά. Από την άλλη το SiCH_3CN προκύπτει ότι αποτελείται από οιονεί μονοδιάστατες αλυσίδες ατόμων Si, κάτι που δεν έχει αναφερθεί για το πυρίτιο σε προηγούμενες μελέτες εξ' όσων γνωρίζουμε. Επιπλέον, εμφανίζει είτε μικρό ενεργειακό χάσμα (0.07 eV) είτε μεταλλικό χαρακτήρα, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό από άποψη εφαρμογών, καθώς οι έως τώρα διδιάστατες (χημικά τροποποιημένες) δομές Si που έχουν ανακαλυφθεί είναι ημιαγωγοί με σχετικά μεγάλο ενεργειακό χάσμα (μεγαλύτερο από 0.54 eV). Επίσης σημαντικό είναι ότι αποκαλύπτεται η δυνατότητα ενός διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο, να αντιδράσει με έναν τριδιάστατο κρύσταλλο και να οδηγήσει σε νέες κρυσταλλικές δομές με πρωτότυπες δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Κεφάλαιο 6

Τα TMDC εμφανίζουν μια τεράστια πληθώρα διαφορετικών διαμορφώσεων και χημικής σύστασης με πιθανές εφαρμογές σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δείχνουν ότι αυτή η πολυμορφία μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πλεονέκτημα στο σχεδιασμό των ιδιοτήτων ενός υλικού. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι μπορούν να σχηματιστούν διαφορετικές γεωμετρίες από το συνδυασμό των βασικών πολύμορφων 1H και 1T' του MoS_2 , τα οποία περιλαμβάνουν μεταλλικές, ημιμεταλλικές και ημιαγωγικές υβριδικές παραλλαγές. Επιπλέον, με στόχο την ανακάλυψη νέων διδιάστατων διατάξεων, διερευνήθηκε η πιθανότητα αντικατάστασης των χαλκογόνων στα TMDC από μεγαλύτερα μόρια όπως οι θειοκυανικοί και σεληνοκυανικοί προσδέτες (SCN και SeCN). Οι 2D δομές που προκύπτουν είναι σταθερές και πιθανώς να μπορούν να αναπτυχθούν με παρόμοιες τεχνικές όπως το MoS_2 .

Από την άλλη, όσο αφορά τα χαλκογενίδια του βισμούθιου, εξετάστηκε η ανάπτυξη κραμάτων με χημικό τύπο $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$. Μέσω των υπολογισμών της παρούσας διατριβής, ο διαχωρισμός φάσεων που έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες πειραματικές μελέτες εξηγείται από την μικρή ενεργειακή διαφορά που εμφανίζουν οι δύο διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Εντούτοις, η πιο σταθερή κρυσταλλική δομή είναι αυτή του διδιάστατου Bi_2Se_3 για το μεγαλύτερο εύρος τιμών x , με το υλικό να παραμένει ένας ημιαγωγός με μικρό χάσμα κοντά στα 0.30 eV.

Κεφάλαιο 7

Ενώ τα τελευταία χρόνια για πολλά 2D υλικά η σύνθεση έχει βελτιστοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό, μία τεχνολογική πρόκληση που παραμένει είναι η μεταφορά τους στο υπόστρωμα της συσκευής. Στα πλαίσια της διατριβής εξετάστηκε μία πρωτοποριακή τεχνική ψηφιακής εκτύπωσης διδιάστατων υλικών με χρήση laser. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι κάτω από κατάλληλες συνθήκες, οι οποίες αντιστοιχούν στην ενέργεια της ακτινοβολίας, μπορεί να επιτευχθεί η εκτύπωση ενός διδιάστατου

υλικού στο σημείο, το μέγεθος και το σχήμα που απαιτείται για μία συσκευή. Οι υπολογισμοί λειτουργούν ως μία θεωρητική επαλήθευση της δυνατότητας αποκόλλησης από τον δότη και της προσκόλλησης στον δέκτη, προσομοιώνοντας τα δύο αυτά στάδια της εκτύπωσης. Επιπλέον, εξετάστηκαν οι αλληλεπιδράσεις του γραφενίου στις διεπαφές με τα υποστρώματα ανάπτυξης (Cu, Ni) και πώς αυτές επηρεάζονται από την ύπαρξη πλεγματικών ατελειών είτε στην επιφάνεια είτε στην επίστρωση. Βρέθηκε ότι το γραφένιο εμφανίζει σχετικά ασθενή αλληλεπίδραση με το Cu και το Ni, εντούτοις μπορεί να ακολουθήσει την μορφολογία του υποστρώματος στην περίπτωση που υπάρχουν πλεγματικά κενά στην μεταλλική επιφάνεια. Από την άλλη, η ύπαρξη πλεγματικών κενών άνθρακα αυξάνουν κατά μία τάξη μεγέθους την ενέργεια δέσμευσης, καθώς σχηματίζονται ισχυροί ομοιοπολικό δεσμοί μεταξύ του γραφενίου και του υποστρώματος. Σχετικά με το μεταφερόμενο υλικό, βρέθηκε ότι το γραφένιο διατηρεί τις οπτικές και ηλεκτρονικές του ιδιότητες μετά την εκτύπωση.

Όσον αφορά τις μελλοντικές προοπτικές του έργου, οι νέες σταθερές διδιάστατες διατάξεις πυριτίου με ακετονιτρίλιο και των υλικών παρόμοιων με τα TMDC, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω μελέτες. Αξίζει να τονιστεί ότι μερικά από αυτά τα πρωτότυπα υλικά ενδέχεται να εμφανίζουν συναρπαστική φυσική (π.χ. τοπολογικές ιδιότητες), την οποία θα μπορούσε να αναδείξει μελλοντική έρευνα. Στην περίπτωση των τοποτακτικών αντιδράσεων, θα μπορούσαν να εξεταστούν διαφορετικοί συνδυασμοί διαλύτη και οξειδοαναγωγικού σώματος, καθώς και διαφορετικοί πρόδρομοι (π.χ. CaGe_2) που ενδεχομένως να οδηγήσουν σε νέες μονοδιάστατες ή διδιάστατες διατάξεις. Επιπλέον, η ανακάλυψη ενός νέου 2D υλικού ανοίγει πολλαπλάσιες δυνατότητες στο πεδίο, αυξάνοντας τους συνδυασμούς ετεροδομών που μπορούν να σχηματιστούν, κάτι που επίσης θα μπορούσε να μελετηθεί. Από την άλλη πλευρά, καθώς τα TMDC μπορούν να κατασκευαστούν από διαφορετικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, με παρόμοιο τρόπο ενδεχομένως να μπορούν να σταθεροποιηθούν αντικαθιστώντας τα χαλκογόνα άτομα με μεγαλύτερους προσδέτες, όπου πάλι υπάρχει μια πληθώρα πιθανών συνδυασμών για μελλοντικές έρευνες. Τέλος, η παρούσα διατριβή αποτελεί μια πρόταση για την μεθοδολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να διερευνηθούν οι μηχανισμοί της εκτύπωσης με χρήση laser. Δεδομένης της ευρείας γκάμας υλικών στα οποία θα μπορούσε να βρει εφαρμογή αυτή η τεχνική, ανοίγει το πεδίο να μελετηθούν διαφορετικά υποστρώματα ώστε να βρεθούν κατάλληλοι συνδυασμοί, να εξεταστούν οι επιπτώσεις της μορφολογίας στην διεπαφή και των πλεγματικών ατελειών στην ποιότητα της εκτύπωσης, καθώς και μηχανισμοί που θα μπορούσαν να διευκολύνουν την αποκόλληση.

Παραρτήματα

Παράρτημα Α'

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Αποδείξεις των θεωρημάτων Kohn-Hohenberg

Θεώρημα 3. Για ένα οποιοδήποτε σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων μέσα σε ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, το εξωτερικό δυναμικό $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα σωματιδίων $n(\mathbf{r})$ της βασικής κατάστασης, πέραν μίας σταθεράς.

Απόδειξη. Η απόδειξη βασίζεται στην αρχή της ελάχιστης ενέργειας και το θεώρημα ισχύει και για συστήματα στα οποία η βασική κατάσταση είναι εκφυλισμένη. Μπορεί να αποδειχθεί [75] με εις άτοπο απαγωγή, θεωρώντας αρχικά πως δύο διαφορετικά δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ μπορούν να ορίσουν την ίδια πυκνότητα σωματιδίων $n(\mathbf{r})$. Θεωρούμε πως τα δύο δυναμικά διαφέρουν μεταξύ τους με μη τετριμμένο τρόπο, δηλαδή πέρα από μια σταθερά. Έστω δύο συστήματα με Χαμιλτονιανές τις \hat{H} και \hat{H}' οι οποίες περιλαμβάνουν τα δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V'(\mathbf{r})$ αντίστοιχα. Τα \hat{H} και \hat{H}' έχουν ολικές ενέργειες E και E' και κυματοσυναρτήσεις Ψ και Ψ' αντίστοιχα. Έχουμε:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Καθώς το Ψ' δεν αποτελεί την κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης του \hat{H} προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ \Rightarrow E < E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A'.1})$$

Αντίστοιχα το Ψ δεν αποτελεί την κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης του \hat{H}' :

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

$$\Rightarrow E' < E - \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle \quad (A'.2)$$

Προσθέτοντας τις εξισώσεις Α'.1 και Α'.2 προκύπτει:

$$E + E' < E + E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle \quad (A'.3)$$

Οι δύο τελευταίοι όροι μπορούν να γραφούν:

$$\int n'(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}) - \int n(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}) \stackrel{n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})}{=} 0 \quad (A'.4)$$

όμως η έκφραση μηδενίζεται λόγω της αρχικής υπόθεσης ότι τα δύο διαφορετικά δυναμικά ορίζουν την ίδια πυκνότητα σωματιδίων $n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Από την ανισότητα Α'.3 και το αποτέλεσμα της Εξίσωσης Α'.4 καταλήγουμε στο συμπέρασμα:

$$E + E' < E + E'$$

το οποίο είναι φυσικά λανθασμένο. Συνεπώς η αρχική υπόθεση για τις πυκνότητες δεν μπορεί να είναι σωστή, δηλαδή δεν γίνεται να υπάρχουν δύο διαφορετικά εξωτερικά δυναμικά $V(\mathbf{r})$ (εκτός μιας σταθεράς) που να μπορούν να δώσουν την ίδια πυκνότητα βασικής κατάστασης $n(\mathbf{r})$. Με άλλα λόγια, υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία της πυκνότητας $n(\mathbf{r})$ με το εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ (παρόλο που δεν είναι γνωστή η ακριβής σχέση μεταξύ τους). QED

Θεώρημα 4. Μπορεί να οριστεί, σε σχέση με την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, ένα γενικό συναρτησιοειδές της ενέργειας $E[n(\mathbf{r})]$ το οποίο ισχύει για οποιοδήποτε εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$. Για ένα συγκεκριμένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ η ακριβής βασική κατάσταση του συστήματος προσδιορίζεται από το ολικό ελάχιστο αυτού του συναρτησιοειδούς $E[n(\mathbf{r})]$.

Απόδειξη. Το εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$ ορίζει την κυματοσυνάρτηση του συστήματος, συνεπώς η κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r})$ είναι μονοσήμαντο συναρτησιοειδές της πυκνότητας (λόγω του Θεωρήματος 1). Από τους όρους της Χαμιλτονιανής, η κινητική ενέργεια (\hat{T}) και η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους (\hat{W}) είναι κοινές για όλα τα στερεά, οπότε η έκφραση $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle$ εξαρτάται μόνο από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Άρα ισχύει:

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle$$

δηλαδή αυτή η έκφραση είναι ένα γενικό συναρτησιοειδές της πυκνότητας [75]. Αν προσθέσουμε και την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το ιοντικό δυναμικό συμπεραίνουμε ότι και η ενέργεια είναι ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας:

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

Αυτό το συναρτησιοειδές ελαχιστοποιείται για μια συγκεκριμένη πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$ που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό $V(\mathbf{r})$, εφ' όσον για οποιαδήποτε άλλη πυκνότητα $n'(\mathbf{r})$ θα ισχύει: (λόγω του Θεωρήματος 1)

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \Leftrightarrow E[n'(\mathbf{r})] > E[n(\mathbf{r})]$$

από θεωρία μεταβολών. Συνεπώς η ενέργεια όταν υπολογίζεται για την πυκνότητα της βασικής κατάστασης $n(\mathbf{r})$ είναι πράγματι χαμηλότερη από όταν χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε άλλη πυκνότητα $n'(\mathbf{r})$. Εάν είναι γνωστή η μορφή του συναρτησιοειδούς $E[n(\mathbf{r})]$ τότε ελαχιστοποιώντας την ολική ενέργεια του συστήματος σε μεταβολές στην πυκνότητα, μπορεί να βρεθεί η ακριβής ενέργεια και πυκνότητα της βασικής κατάστασης. QED

Προσέγγιση Kohn-Sham

Το πλήρες συναρτησιοειδές της ενέργειας (συμπεριλαμβανομένου του ιοντικού δυναμικού) γράφεται:

$$E[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ion}} d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$$

Χρησιμοποιώντας θεωρία μεταβολών, μπορούμε να ελαχιστοποιήσουμε αυτό το συναρτησιοειδές $E[n(\mathbf{r})]$ σε σχέση με μεταβολές στα τροχιακά Kohn-Sham, επιβάλλοντας τον περιορισμό ότι ο συνολικός αριθμός σωματιδίων του συστήματος είναι N .

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι $n(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$ λόγω του ότι η ολική κυματοσυνάρτηση γράφεται ως μια ορίζουσα Slater (μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια):

$$\sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

Με την μέθοδο πολλαπλασιαστών Lagrange η ποσότητα που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί είναι:

$$\delta \left[E[n(\mathbf{r})] - \sum_i \epsilon_i \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0$$

και επιλέγουμε να την ελαχιστοποιήσουμε σε σχέση με μεταβολές στα ϕ_i^* . Καθώς οι κυματοσυναρτήσεις $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ είναι μιγαδικές ποσότητες, τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη τους μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα. Συνεπώς οι μεταβολές μεταξύ ενός $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ του συζυγούς του $\phi_i^*(\mathbf{r}_i)$ μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους. Καταλήγουμε στην έκφραση:

$$\frac{\delta \left[E[n(\mathbf{r})] - \sum_i \epsilon_i \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right]}{\delta \phi_i^*} =$$

$$= \frac{\delta T^S[n(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^*} + \left[\frac{\delta(\int n(\mathbf{r})V_{ion} d\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta(\frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*} - \frac{\delta(\sum_i \epsilon_i(\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N))}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad (A'.5)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τον κανόνα της αλυσίδας για τις παραγώγους των συναρτησιοειδών:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*}$$

Θα δείξουμε αναλυτικά τις παραγώγους της εξίσωσης A'.5 για κάθε όρο.

1. Ο πρώτος όρος (η κινητική ενέργεια για τα μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια) έχει την μορφή:

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}$$

Συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί απευθείας η παράγωγος σε σχέση με ένα συγκεκριμένο $\delta \phi_i^*(\mathbf{r})$. Το άθροισμα πάνω στα i φεύγει καθώς κοιτάμε την μεταβολή για κάθε $\delta \phi_i^*(\mathbf{r})$ ξεχωριστά:

$$\frac{\delta T^S[n(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^*} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i(\mathbf{r})$$

2. Για να υπολογιστούν οι όροι μέσα στην αγκύλη χρησιμοποιούμε τον ορισμό των συναρτησιοειδών και την εξίσωση Euler-Lagrange. Εάν έχουμε ένα συναρτησιοειδές της μορφής:

$$J[f] = \int L[x, f(x), f'(x)] dx$$

η εξίσωση Euler-Lagrange. δίνει:

$$\frac{\delta J}{\delta f(x)} = \frac{\partial L}{\partial f} - \frac{d}{dx} \frac{\partial L}{\partial f'}$$

Συνεπώς για τον πρώτο όρο μέσα στην αγκύλη της εξίσωσης A'.5 ισχύει:

$$J[n] = \int L[\mathbf{r}, n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r})V_{ion} d\mathbf{r}$$

$$\frac{\delta J}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial L}{\partial n} - \frac{d}{d\mathbf{r}} \frac{\partial L}{\partial n'} = V_{ion} - 0 = V_{ion}$$

καθώς δεν υπάρχει εξάρτηση από την παράγωγο n' .

3. Χρησιμοποιώντας ακριβώς την ίδια λογική ο δεύτερος όρος στην αγκύλη της εξίσωσης A'.5 είναι:

$$\frac{\delta(\frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

4. Ο όρος της ανταλλαγής-συσχέτισης προς το παρόν δεν έχει προσδιοριστεί, συνεπώς αφήνεται ως έχει:

$$\frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

5. Για τον συντελεστή της αγκύλης $\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*}$ που εμφανίστηκε λόγω του κανόνα της αλυσίδας ισχύει:

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta \left(\sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \right)}{\delta \phi_i^*} = \phi_i(\mathbf{r})$$

Το άθροισμα πάνω στα i φεύγει όπως στην περίπτωση 1, διότι κοιτάμε τις μεταβολές σε σχέση με ένα συγκεκριμένο $\delta \phi_i^*$.

6. Για τον τελευταίο όρο ο οποίος αποτελεί τον περιορισμό της κανονικοποίησης των τροχιακών έχουμε:

$$\frac{\delta \left(\sum_i \epsilon_i \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right)}{\delta \phi_i^*} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα 1 με 5 καταλήγουμε στην έκφραση:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[V_{ion} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) = 0$$

η οποία μπορεί να αναδιαταχθεί στην γνωστή μορφή των εξισώσεων Kohn-Sham:

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

όπου ϵ_i οι πολλαπλασιαστές Lagrange και το ενεργό δυναμικό δίνεται από:

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

Φυσική σημασία των τροχιακών Kohn-Sham

Καθώς η περιγραφή του συστήματος ως ένα σύνολο μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων είναι λανθασμένη εξ' ορισμού, οι ιδιοσυναρτήσεις και οι ιδιοτιμές $\phi_i(\mathbf{r})$ και ϵ_i των εξισώσεων 2.7 θεωρητικά δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα. Εμπειρικά όμως έχει παρατηρηθεί ότι δίνουν μια πολύ ικανοποιητική περιγραφή των ενεργειακών ζωνών αλλά παραμένει αναπάντητο στην DFT γιατί ακριβώς συμβαίνει αυτό και ποια είναι η φυσική σημασία των τροχιακών Kohn-Sham. Στην προσέγγιση Hartree-Fock, σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans [389], οι αντίστοιχες μονοσωματιδιακές λύσεις αντιπροσωπεύουν την ενέργεια που χρειάζεται για να προστεθεί ή να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα (οποιοδήποτε) συγκεκριμένο τροχιακό. Κατά αντιστοιχία, στην DFT, υπάρχει το θεώρημα Janak, [390] το οποίο όμως ισχύει μόνο για το πιο υψηλό ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό

(Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) και όχι για τα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας (αν και πρακτικά χρησιμοποιείται για τροχιακά οποιασδήποτε ενέργειας). Παρά τη δυσκολία στην φυσική ερμηνεία των τροχιακών, η λύση του συστήματος εξισώσεων 2.7 οδηγεί στην ενέργεια και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής κατάστασης και όλων των ποσοτήτων που μπορούν να υπολογιστούν από αυτές. Το ελάχιστο του συναρτησιοειδούς Kohn-Sham προσδιορίζει την πυκνότητα της βασικής κατάστασης (με τα ιόντα σε συγκεκριμένες θέσεις $\{\mathbf{R}_I\}$) και μόνο αυτό το ελάχιστο έχει κάποιο φυσικό νόημα, ενώ το “μονοπάτι” με το οποίο υπολογίζεται αυτό το ελάχιστο δεν έχει σημασία.

Local Density Approximation

Οι πιο δημοφιλείς από τις προσεγγίσεις LDA επιχειρούν να κατασκευάσουν μια αναλυτική μορφή για την συνάρτηση $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}}[n(\mathbf{r})]$ μέσω προσομοιώσεων QMC προσπαθώντας να αναπαράγουν την ακριβή συμπεριφορά της συνάρτησης στα όρια πολύ χαμηλής ή πολύ υψηλής πυκνότητας. Από τις πιο γνωστές παραμετροποιήσεις της συνάρτησης αυτής είναι οι προσεγγίσεις LDA των Perdew-Zunger [391], Perdew-Wang [86], Vosko-Wilk-Nusair [392], Cole-Perdew [393] κ.α. Τα τελευταία χρόνια έχουν υπάρξει προσπάθειες να προσδιοριστεί πλήρως αναλυτικά ο όρος $\epsilon_{\text{hom}}^{\text{C}}[n(\mathbf{r})]$ για όλο το εύρος πυκνοτήτων μέσω θεωρίας διαταραχών πολλών σωματιδίων (many body perturbation theory) δίνοντας πολύ καλά αποτελέσματα, κοντά στις τιμές των προσομοιώσεων QMC.[394]

Στα πλαίσια της LDA το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης παίρνει την μορφή:

$$V_{\text{LDA}}^{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{LDA}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \left. \frac{d\epsilon_{\text{hom}}^{\text{XC}}[n]}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (\text{A'.6})$$

Η επέκταση της LDA για συστήματα με πόλωση των σπιν ονομάζεται Local Spin Density Approximation και έχουν αναπτυχθεί αρκετές μορφές σε συνδυασμό με τα συναρτησιοειδή της LDA [392]. Ουσιαστικά αντικαθίσταται η έκφραση ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης από μια παρόμοια έκφραση η οποία εξαρτάται από το σπιν και βασίζεται πάλι στο αντίστοιχο αποτέλεσμα ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου με πόλωση σπιν.

Επίπεδα Κύματα

Ο μαθηματικός φορμαλισμός εκκινεί από το θεώρημα Bloch το οποίο συνδέει τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων σε ένα άπειρο περιοδικό σύστημα με αυτές των ηλεκτρονίων μέσα σε μια μοναδιαία κυψελίδα.

Σύμφωνα με το θεώρημα Bloch, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σε ένα εξωτερικό περιοδικό δυναμικό για το οποίο ισχύει $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, μπορεί να γραφεί ως το γινόμενο μιας

συνάρτησης με την ίδια περιοδικότητα που έχει το δυναμικό και ενός πλήρως μιγαδικού όρου φάσης που προκύπτει από την συμμετρία μεταφοράς, δηλαδή:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

όπου $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Από αυτόν τον ορισμό προκύπτει ότι η κυματοσυνάρτηση σε μια θέση μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ έχει την μορφή:

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

έτσι ώστε η πυκνότητα πιθανότητας $|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ είναι ακριβώς η ίδια, καθώς ο μιγαδικός συντελεστής φάσης ακυρώνεται. Οι καταστάσεις $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι γνωστές ως καταστάσεις Bloch όπου ο δείκτης \mathbf{k} αντιστοιχεί στο κυματόνυσμα της εκάστοτε κυματοσυνάρτησης.

Από την ανάλυση Fourier είναι γνωστό πως οποιαδήποτε περιοδική συνάρτηση μπορεί να γραφεί ως μια σειρά Fourier. Συνεπώς οι συναρτήσεις $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ μπορούν να γραφούν ως ένα άθροισμα επιπέδων κυμάτων, των οποίων τα κυματόνυμα (wavevector) αντιστοιχούν σε διανύσματα του αντίστροφου χώρου (\mathbf{G}) του κρυστάλλου.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

Επομένως, κάθε ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να εκφραστεί επίσης ως ένα γραμμικό άθροισμα επιπέδων κυμάτων:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A'.7})$$

Εισάγοντας την σχέση Α'.7 στις εξισώσεις Kohn-Sham 2.7 ως βάση για τα τροχιακά, μπορούμε να καταλήξουμε στην λεγόμενη αναπαράσταση επιπέδων κυμάτων. Τα $c_{\mathbf{k},\mathbf{G}}$ στην Εξίσωση Α'.7 είναι οι συντελεστές των κυματοσυναρτήσεων στην βάση των ορθοκανονικών επιπέδων κυμάτων, για τα οποία επίπεδα κύματα ισχύει:

$$\sum e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}',\mathbf{G}}$$

Κατά αναλογία με τις κυματοσυναρτήσεις, το δυναμικό είναι επίσης περιοδικό για έναν κρύσταλλο, συνεπώς μπορεί να εκφραστεί και αυτό ως ένα άθροισμα Fourier:

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V^{\text{eff}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A'.8})$$

Οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις Kohn-Sham της ενότητας 2.2 έχουν την μορφή:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A'.9})$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις Α'.7 και Α'.8 για τις κυματοσυναρτήσεις και το δυναμικό και αθροίζοντας πάνω στα \mathbf{G} και \mathbf{G}' αντίστοιχα καθώς τα αθροίσματα των δύο εκφράσεων είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_{\mathbf{G}'} V^{\text{eff}}(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \right] c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \sum_{\mathbf{G}'} V^{\text{eff}}(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \right] c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Χρησιμοποιώντας την ορθοκανονικότητα της βάσης των επιπέδων κυμάτων, πολλαπλασιάζοντας από αριστερά με $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}'')\cdot\mathbf{r}}$ και ολοκληρώνοντας πάνω στο \mathbf{r} καταλήγουμε στην χαρακτηριστική εξίσωση (characteristic equation):

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V^{\text{eff}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (\text{A'.10})$$

η οποία μπορεί να λυθεί μέσω διαγωνοποίησης του Χαμιλτονιανού πίνακα $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ του οποίου τα στοιχεία δίνονται από τους όρους μέσα στην παρένθεση.

Ενέργεια Κατωφλίου

Εν γένει οι σειρές Fourier στην Εξίσωση Α'.10 είναι άπειρες και το άθροισμά πρέπει να γίνει πάνω σε όλα τα άπειρα διανύσματα \mathbf{G}' του αντίστροφου χώρου. Όμως οι συντελεστές των επιπέδων κυμάτων $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ έχουν κινητική ενέργεια $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ και τα επίπεδα κύματα με χαμηλότερη κινητική ενέργεια είναι πιο σημαντικά από αυτά με πολύ υψηλή κινητική ενέργεια [395]. Με άλλα λόγια όσο μεγαλύτερη είναι η κινητική ενέργεια ενός επιπέδου κύματος τόσο μικρότερος είναι ο αντίστοιχος συντελεστής του και έτσι μπορεί να εισαχθεί μια παράμετρος κατωφλίου (Energy Cut-off) στην κινητική ενέργεια των επιπέδων κυμάτων, η οποία μειώνει την βάση σε ένα πεπερασμένο μέγεθος. Έστω E_{cut} το κατώφλι της κινητικής ενέργειας για τα επίπεδα κύματα και \mathbf{G}_{max} το διάνυσμα του αντιστρόφου χώρου για το επίπεδο κύμα με την μέγιστη επιτρεπτή κινητική ενέργεια:

$$E_{\text{cut}} \approx \frac{1}{2}|\mathbf{G}_{\text{max}}|^2$$

Το \mathbf{G}_{max} ορίζει τον όγκο μιας σφαίρας στον αντίστροφο χώρο:

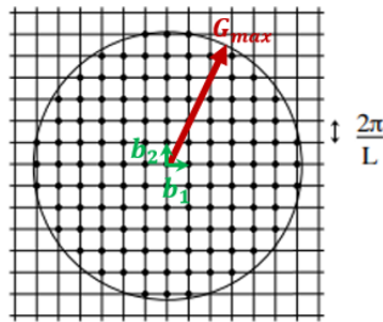
$$V_{\text{σφαίρας}} = \frac{4\pi}{3}\mathbf{G}_{\text{max}}^3$$

Ο μικρότερος όγκος του αντίστροφου χώρου δίνεται από την έκφραση:

$$V_{PW} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{PUC}}$$

και ορίζει τον όγκο που καταλαμβάνει ένα επίπεδο κύμα.

Διαιρώντας τον συνολικό όγκο $V_{σφαίρας}$ με τον όγκο ενός επιπέδου κύματος V_{PW} βρίσκουμε πόσα επίπεδα κύματα “χωράνε” μέσα στον όγκο που ορίζει το κατώφλι και άρα το μέγεθος του πίνακα της Χαμιλτονιανής που πρέπει να διαγωνοποιηθεί. Στο Σχήμα Α'.1 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση αυτής της καταμέτρησης για τις δύο διαστάσεις, όπου όλα τα διανύσματα του αντίστροφου χώρου που περιέχονται στον κύκλο που ορίζει το G_{max} πρέπει να συμπεριληφθούν στο άθροισμα της Εξίσωσης Α'.10.



Σχήμα Α'.1: Σχηματική αναπαράσταση της ενέργειας κατώφλιου για τις δύο διαστάσεις, η οποία περιορίζει τα διανύσματα του αντίστροφου χώρου που πρέπει να συμπεριληφθούν στην Εξίσωση Α'.10.

Αντικαθιστώντας το G_{max} με E_{cut} ο αριθμός των επιπέδων κυμάτων που χρειάζονται είναι:

$$N_{PW} \propto \Omega_{PUC} E_{cut}^{3/2}$$

Είναι προφανές πως αυτό το κατώφλι εισάγει ένα σφάλμα στην ολική ενέργεια του συστήματος, αλλά όσο υψηλότερο είναι το κατώφλι τόσο μικρότερο είναι αυτό το σφάλμα. Το E_{cut} αποτελεί λοιπόν μια παράμετρο η οποία εξαρτάται από το σύστημα που μελετάται και το σφάλμα μπορεί να περιοριστεί αυξάνοντας αυτήν την παράμετρο και ελέγχοντας την σύγκλιση της ολικής ενέργειας σε μια ικανοποιητική τιμή.

Ψευδοδυναμικά

Για την κατασκευή ενός ψευδοδυναμικού για ένα στοιχείο του περιοδικού πίνακα, αρχικά θεωρούμε πως το άτομο είναι απομονωμένο και συμβολίζουμε με $|\psi^{(n)}\rangle$ τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις οι οποίες είναι λύσεις των μονοσωματιδιακών εξισώσεων Schrödinger. Εν γένει πρέπει να υπολογιστούν αυτές οι καταστάσεις για όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου χρησιμοποιώντας ως εξωτερικό

δυναμικό το δυναμικό του ατομικού πυρήνα. Διαχωρίζουμε τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις σε δύο σύνολα, ένα για τα ηλεκτρόνια σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$ και ένα για τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα $|\psi^{(c)}\rangle$, τα οποία ικανοποιούν τις εξισώσεις Schrödinger:

$$H^{\text{SP}}|\psi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \quad (\text{A'.11})$$

$$H^{\text{SP}}|\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \quad (\text{A'.12})$$

Ο όρος H^{SP} είναι η κατάλληλη μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή (single particle - SP) για το άτομο και περιέχει ένα δυναμικό V^{SP} το οποίο περιλαμβάνει το εξωτερικό δυναμικό λόγω του ατομικού πυρήνα, καθώς και όλους τους υπόλοιπους όρους που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Ορίζουμε ένα νέο σύνολο μονοσωματιδιακών καταστάσεων σθένους $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle$$

Αυτός ο ορισμός ουσιαστικά αφαιρεί από τις κυματοσυναρτήσεις σθένους οποιαδήποτε αλληλοεπικάλυψη έχουν με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα.

Εφαρμόζοντας τον τελεστή H^{SP} στα δύο μέρη αυτής της εξίσωσης και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις A'.11 και A'.12 παίρνουμε:

$$H^{\text{SP}}|\psi^{(v)}\rangle = H^{\text{SP}}|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - H^{\text{SP}} \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle$$

$$\epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle = H^{\text{SP}}|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle H^{\text{SP}}|\psi^{(c)}\rangle$$

$$\epsilon^{(v)} \left[|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\phi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \right] = \left[H^{\text{SP}} - \sum_c \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$$

$$\epsilon^{(v)} \left[1 - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle = \left[H^{\text{SP}} - \sum_c \epsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$$

$$\Rightarrow \left[H^{\text{SP}} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)} |\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$$

Άρα οι νέες καταστάσεις $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$ ικανοποιούν επίσης μια μονοσωματιδιακή εξίσωση η οποία περιέχει ένα τροποποιημένο δυναμικό, αλλά έχουν τις ίδιες ιδιοτιμές $\epsilon^{(c)}$ με τις αρχικές καταστάσεις σθένους $|\psi^{(c)}\rangle$. Οι καινούργιες καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους $|\tilde{\phi}^{(v)}\rangle$, ονομάζονται “ψευδοκαταστάσεις” ή “ψευδο-κυματοσυναρτήσεις” και το τροποποιημένο δυναμικό αυτών των καταστάσεων ονομάζεται “ψευδοδυναμικό” (pseudopotential) και δίνεται από την έκφραση:

$$V^{\text{pseudo}} = V^{\text{SP}} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (\text{A'.13})$$

Καθώς οι καταστάσεις σθένους έχουν εξ ορισμού υψηλότερη ενέργεια από τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων κοντά στον πυρήνα ($\epsilon^{(v)} > \epsilon^{(c)}$) ο δεύτερος όρος της Εξίσωσης Α'.13 είναι πάντοτε απωστικός και ωθεί τις αντίστοιχες καταστάσεις σθένους $|\tilde{\psi}^{(v)}\rangle$ μακριά από τον πυρήνα. Συνεπώς, οι ψευδοκαταστάσεις νιώθουν ένα ελκτικό δυναμικό Coulomb που θωρακίζεται (“shielded”) από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων κοντά στη θέση του πυρήνα και είναι πιο ομαλό χωρίς τον απειρισμό του $1/r$. Μακριά από τον πυρήνα οι κυματοσυναρτήσεις των εσωτερικών στοιβάδων χάνονται, οπότε τα ηλεκτρόνια σθένους νιώθουν ένα ελκτικό δυναμικό Coulomb από ένα ιόν που αποτελείται από τον πυρήνα μαζί με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Σε αυτή την εξωτερική περιοχή είναι που τα ηλεκτρόνια σθένους αλληλεπιδρούν για να δημιουργήσουν τους δεσμούς του στερεού. Συνεπώς οι ψευδοκυματοσυναρτήσεις απλοποιούν το πρόβλημα για τις θέσεις κοντά στον πυρήνα, ενώ ταυτόχρονα κρατούν όλα τα βασικά χαρακτηριστικά που χρειάζεται για να περιγραφεί η συμπεριφορά του στερεού. Το συνολικό ψευδοδυναμικό αποτελεί ουσιαστικά το “ενεργό” δυναμικό που “αισθάνονται” τα ηλεκτρόνια σθένους από τον συνδυασμό του πυρήνα και των ηλεκτρονίων που βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτόν.

Η κατασκευή ψευδοδυναμικών αποτελεί από μόνη της έναν τομέα στη Φυσική και μέσα από την δουλειά πολλών ερευνητικών ομάδων τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν κατασκευαστεί ψευδοδυναμικά για τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Για να βρεθεί η μορφή τους, αρχικά επιλύονται αυτοσυνεπώς οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις για όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου. Η πλειονότητα των ψευδοδυναμικών που χρησιμοποιούνται σε υπολογισμούς DFT κατασκευάζονται μέσω της επίλυσης της ακόλουθης ακτινικής εξίσωσης Schrodinger:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{XC}}(r) \right] \psi_l^{\text{AE}}(r) = \epsilon_l \psi_l^{\text{AE}}(r)$$

όπου $V_{\text{H}}(r)$ είναι το δυναμικό Hartree, $V_{\text{XC}}(r)$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης και $\psi_l^{\text{AE}}(r)$ είναι η ατομική κυματοσυνάρτηση στροφορμής l συμπεριλαμβανομένων όλων των ηλεκτρονίων (AE: All Electron). Αφού βρεθούν όλες οι κυματοσυναρτήσεις $\psi_l^{\text{AE}}(r)$, το ψευδοδυναμικό $\psi_l^{\text{PS}}(r)$ κατασκευάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιεί τέσσερα βασικά κριτήρια:

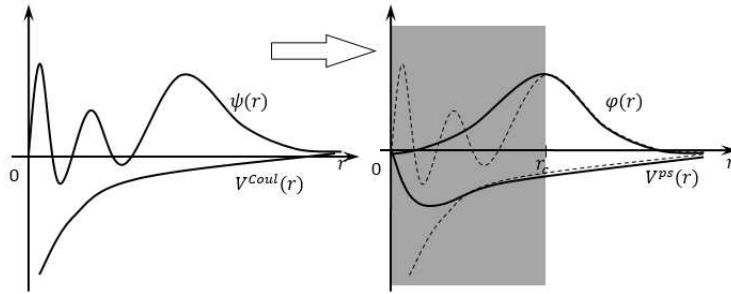
- i Για ακτίνες μεγαλύτερες μιας τιμής κατωφλίου r_c , η ψευδο-κυματοσυνάρτηση σθένους $\psi_l^{\text{PS}}(r)$ πρέπει να ταυτίζεται με την πραγματική κυματοσυνάρτηση $\psi_l^{\text{AE}}(r)$.
- ii Το φορτίο που εμπεριέχεται μέσα στην ακτίνα κατωφλίου r_c πρέπει να είναι ίδιο για τις δύο κυματοσυναρτήσεις:

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{\text{PS}}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 dr$$

και να είναι κανονικοποιημένο ώστε:

$$\int_0^\infty |\psi_l^{\text{PS}}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2 dr = 1$$

- iii Η ψευδοκυματοσυνάρτηση $\psi_l^{\text{PS}}(r)$ πρέπει να είναι ομαλή χωρίς μηδενισμούς, να είναι συνεχής στο σημείο r_c και να υπάρχει συνέχεια της πρώτης και της δεύτερης παραγώγου της επίσης στο σημείο r_c .
- iv Τέλος οι ιδιοτιμές των $\psi_l^{\text{PS}}(r)$ και $\psi_l^{\text{AE}}(r)$ πρέπει να ταυτίζονται.



Σχήμα Α'.2: Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής μιας ψευδοκυματοσυνάρτησης $\phi(r)$ και ενός ψευδοδυναμικού $V^{\text{PS}}(r)$ ξεκινώντας από την πραγματική κυματοσυνάρτηση σθένους $\psi(r)$ και το πραγματικό δυναμικό Coulomb $V^{\text{Coul}}(r)$. Το r_c είναι το κατώφλι πέρα από το οποίο η κυματοσυνάρτηση και το δυναμικό δεν επηρεάζονται. [75]

Για κάθε κατάσταση σθένους κρατάμε μόνο το μέρος της κυματοσυνάρτησης λίγο πριν το τελευταίο μέγιστο, όπως φαίνεται στο Σχήμα Α'.2 [75]. Η αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων σε αυτό το τμήμα προκαλεί την αλληλεπίδραση που κρατά τα άτομα στις κρυσταλλικές θέσεις. Το υπόλοιπο μέρος της κυματοσυνάρτησης (διακεκομμένη γραμμή) περιλαμβάνει τη συμπεριφορά κοντά στον πυρήνα η οποία όμως δεν είναι τόσο σημαντική για τις ιδιότητες των στερεών. Συνεπώς, η πραγματική λύση για αποστάσεις μέχρι μια ακτίνα κατωφλίου r_c (cutoff radius) μπορεί να αντικατασταθεί με μια πιο ομαλή συνάρτηση που δεν περιέχει μηδενισμούς αλλά καταλήγει στο μηδέν στην αρχή των αξόνων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί παίρνοντας συνδυασμούς ομαλών συναρτήσεων και προσαρμόζοντάς τις ώστε στην απόσταση κατωφλίου r_c να υπάρχει συνέχεια της κυματοσυνάρτησης, συνέχεια των πρώτων και δεύτερων παραγώγων της και υπολογίζοντας πάντα η συνολική κυματοσυνάρτηση να είναι κανονικοποιημένη. Μπορεί να αποδειχθεί [75] πως τα ψευδοδυναμικά δεν ορίζονται μονοσήμαντα και οι παραπάνω προϋποθέσεις επιτρέπουν αρκετή “ελευθερία” στην κατασκευή τους.

Έχοντας αυτήν την λύση, η εξίσωση Schrödinger μπορεί να αναστραφεί ώστε να βρεθεί το ιοντικό ψευδοδυναμικό που θα έδινε μια τέτοια κυματοσυνάρτηση:

$$V_{\text{ion}, l}^{\text{PS}}(r) = \epsilon_l - V_{\text{H}}^{\text{PS}}(r) - V_{\text{XC}}^{\text{PS}}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{\text{PS}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{\text{PS}}(r)$$

όπου τα $V_{\text{H}}^{\text{PS}}(r)$ και $V_{\text{XC}}^{\text{PS}}(r)$ υπολογίζονται από τις ψευδοκυματοσυναρτήσεις. Αυτό είναι το επιθυμητό ψευδοδυναμικό το οποίο αναπαράγει τη σωστή συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους για αποστάσεις μακριά από τον πυρήνα, ενώ παραμένει ομαλό και χωρίς κρίσιμα σημεία κοντά σε αυτόν. Μια συνέπεια αυτής της διαδικασίας είναι πως πρέπει να κατασκευαστεί ένα ξεχωριστό ψευδοδυναμικό για κάθε τιμή της στροφορμής l . Τα ψευδοδυναμικά ονομάζονται για αυτό τον λόγο “semi-local” καθώς είναι “local” σε σχέση με την ακτινική παράμετρο r και “nonlocal” σε σχέση με τις γωνιακές παραμέτρους θ και ϕ (δηλαδή τα διαφορετικά ηλεκτρόνια s , p και d νιώθουν διαφορετικά δυναμικά).

Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις κατασκευής ψευδοδυναμικών ανάλογα με τις ιδιότητες που επιλέγεται να έχουν, π.χ. αν είναι πλήρως local ή nonlocal, ποια σχέση χρησιμοποιείται για την κανονικοποίησή τους (ultrasoft [396], norm-conserving [397] ή linearized augmented-plane-wave [398]) κ.α. Μια από τις πιο ακριβείς και αποτελεσματικές τεχνικές αποτελεί η μέθοδος projector augmented wave [88] (PAW) στην οποία ουσιαστικά ο χώρος χωρίζεται σε δύο περιοχές, μια σφαίρα γύρω από το κάθε άτομο μέσα στην οποία θεωρείται ότι τα ατομικά τροχιακά έχουν σφαιρική συμμετρία και είναι ανεπηρέαστα από το περιβάλλον (σαν το άτομο να είναι απομονωμένο) και μια περιοχή ανάμεσα σε αυτές τις σφαίρες όπου χρησιμοποιούνται επίπεδα κύματα. Οι ολικές κυματοσυναρτήσεις κατασκευάζονται ταυτίζοντας τις λύσεις της εξίσωσης Schrödinger στο εσωτερικό της κάθε σφαίρας με τις λύσεις των επιπέδων κυμάτων στις ενδιάμεσες περιοχές. Τα περισσότερα λογισμικά πακέτα DFT επιτρέπουν την χρήση πολλών τύπων ψευδοδυναμικών καθώς ο κάθε τύπος έχει τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ανάλογα με το σύστημα που μελετάται ο τύπος του ψευδοδυναμικού πρέπει να ελεγχθεί πως εξάγει σωστά αποτελέσματα συγκριτικά με τα πειράματα.

Δυνάμεις

Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.1, οι θέσεις των ατομικών πυρήνων εισάγονται ως παράμετροι στην εξίσωση Schrödinger για τις οποίες πρέπει να επιτευχθεί μια διαδικασία ελαχιστοποίησης της ολικής ενέργειας. Αρχικά θεωρούνται κάποιες θέσεις για τα άτομα, επιλύεται η εξίσωση Schrödinger σε σχέση με τους ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας και υπολογίζονται οι δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε άτομο. Εν συνεχεία τα άτομα μετακινούνται σε νέες θέσεις βάσει των δυνάμεων και όλη η μέθοδος επαναλαμβάνεται από την αρχή έως ότου η ολική ενέργεια και οι δυνάμεις συγκλιθούν σε έναν ικανοποιητικό βαθμό. Η διαδικασία αυτή μέσω της οποίας καθορίζεται η γεωμετρία της βασικής κατάστασης ενός πολυατομικού συστήματος ονομάζεται ατομική “χαλάρωση” (atomic “relaxation”)

Γενικά, οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα του συστήματος προκύπτουν από δύο όρους, την

αλληλεπίδρασή των ιόντων μεταξύ τους και την αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια. Για τον πρώτο όρο, μπορούμε να υπολογίσουμε την δύναμη που ασκείται σε ένα ιόν στην θέση \mathbf{R}_I παίρνοντας την παράγωγο ως προς την θέση:

$$\mathbf{F}_I^{\text{ion-ion}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} V^{\text{ion-ion}} = \sum_{I, J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \quad (\text{A'.14})$$

Για τον δεύτερο όρο χρησιμοποιούμε τον ορισμό ότι η δύναμη δίνεται από την παράγωγο της ολικής ενέργειας ως προς την θέση και μέσω του θεωρήματος Hellmann-Feynmann [399, 400] γράφουμε για ένα ιόν στην θέση \mathbf{R}_I :

$$\mathbf{F}_I^{\text{ion-el}} = -\langle \psi_0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A'.15})$$

όπου \hat{H} είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος (χωρίς τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων καθώς αυτές υπολογίζονται στον όρο $\mathbf{F}_I^{\text{ion-ion}}$) και $|\psi_0\rangle$ είναι η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης. Ο μόνος όρος της Χαμιλτονιανής ο οποίος εξαρτάται από την θέση των ιόντων είναι το δυναμικό $V^{\text{ion-electron}}$ για το οποίο ισχύει:

$$V^{\text{ion-el}} = \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | V^{\text{pseudo}}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (\text{A'.16})$$

όπου $\psi_{\mathbf{k}}$ είναι οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις που προκύπτουν από την λύση των εξισώσεων Kohn-Sham και V^{pseudo} είναι το ψευδοδυναμικό που “νιώθουν” τα ηλεκτρόνια σθένους. Συνεπώς η έκφραση για δύναμη παίρνει την μορφή:

$$\mathbf{F}_I^{\text{ion-el}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{\mathbf{k}, I} \langle \psi_{\mathbf{k}} | V_I^{\text{pseudo}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (\text{A'.17})$$

Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (Density of states)

Μία κεντρική έννοια που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ενός υλικού, είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (density of states - DOS):

$$g(E) dE = \text{αριθμός διαθέσιμων καταστάσεων στο ενεργειακό εύρος}(E, E + dE) \quad (\text{A'.18})$$

Σε έναν κρύσταλλο, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις ενέργειες των μονοσωματιδιακών τροχιακών $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ώστε η πυκνότητα καταστάσεων γράφεται:

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n, \mathbf{k}} 2\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) d\mathbf{k} = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_{\mathbf{k}}^n = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^n|} dS_{\mathbf{k}} \quad (\text{A'.19})$$

όπου η ολοκλήρωση στον τελευταίο όρο είναι σε μια επιφάνεια του χώρου \mathbf{k} πάνω στην οποία τα $\epsilon_{\mathbf{k}}^n$ είναι σταθερά και ίσα με ϵ . Οι σχέσεις διασποράς $\epsilon_{\mathbf{k}}$ είναι γνωστές από την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham και μέσω κατάλληλων αριθμητικών μεθόδων [90] υπολογίζεται το DOS.

Λογισμικά Πακέτα

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές, χρησιμοποιώντας τα λογισμικά πακέτα VASP [87] (Vienna Ab-initio Simulation Package) και Quantum ESPRESSO [264] (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) για την προσομοίωση των υλικών. Βασίζονται στην θεωρία DFT και πραγματοποιούν υπολογισμούς χρησιμοποιώντας σύνολα βάσης επιπέδων κυμάτων και ψευδοδυναμικά διαφόρων ειδών συνδυασμένα σε μια μέθοδο που είναι γνωστή ως projector augmented-wave (PAW) [88], καθώς και συναρτησιοειδή που μπορεί να είναι είτε LDA είτε GGA, όμως μπορούν να περιλαμβάνουν και διορθώσεις πέραν της DFT. Επιπλέον παρέχουν την δυνατότητα παράλληλης επεξεργασίας ώστε, εάν υπάρχει σε μία κατάλληλη υπολογιστική υποδομή, να είναι εφικτή η προσομοίωση συστημάτων με μεγάλο αριθμό ατόμων.

Αν και το κάθε ένα από τα δύο λογισμικά απαιτεί τον προσδιορισμό ειδικών παραμέτρων, για να πραγματοποιηθεί ένας υπολογισμός χρειάζονται κάποια βασικά στοιχεία τα οποία είναι κοινά και στις δύο μεθόδους. Εν γένει χρειάζεται να προσδιοριστούν τα εξής:

- Τα στοιχεία της γεωμετρίας του συστήματος, δηλαδή το είδος, ο αριθμός και οι θέσεις των ατόμων και οι πλεγματικές παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας.
- Τα ψευδοδυναμικά και τα συναρτησιοειδή της ενέργειας για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα που εμπεριέχεται στο σύστημα, τα οποία περιλαμβάνουν λεπτομέρειες της συγκεκριμένης προσέγγισης που χρησιμοποιείται στα πλαίσια είτε της LDA είτε της GGA π.χ. Perdew-Zunger [391], Perdew-Wang [86], Becke-Lee-Yang-Parr [79, 80], Perdew-Burke-Enzerhof [54] κ.τ.λ.
- Πληροφορίες σχετικά με το σύνολο των σημείων \mathbf{k} (αριθμός, συμμετρίες) που θα χρησιμοποιηθούν για την ολοκλήρωση της πρώτης ζώνης Brillouin, καθώς και τον τρόπο ολοκλήρωσης, π.χ. Methfessel-Paxton [401].
- Την ενέργεια κατωφλίου που ορίζει τον αριθμό των επιπέδων κυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση.
- Το κριτήριο σύγκλισης για την ολική ενέργεια και για τις δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα.

- Η μέθοδος με την οποία υπολογίζονται οι μοριακές δυνάμεις, π.χ. Conjugate Gradient Method. [402]

Μετά την ολοκλήρωση ενός υπολογισμού εξάγονται οι ιδιότητες του συστήματος όπως η ενέργεια, οι ενεργειακές ζώνες, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων και άλλα. Επίσης, μπορεί να γίνει απεικόνιση του συστήματος μέσω των προγραμμάτων JMOL [403], OVITO [404], και VESTA [405] τα οποία παίρνουν τις συντεταγμένες όλων των ατόμων από ένα αρχείο και τα τοποθετούν στις αντίστοιχες θέσεις δίνοντας μια άμεση τρισδιάστατη εικόνα της μορφής του στερεού.

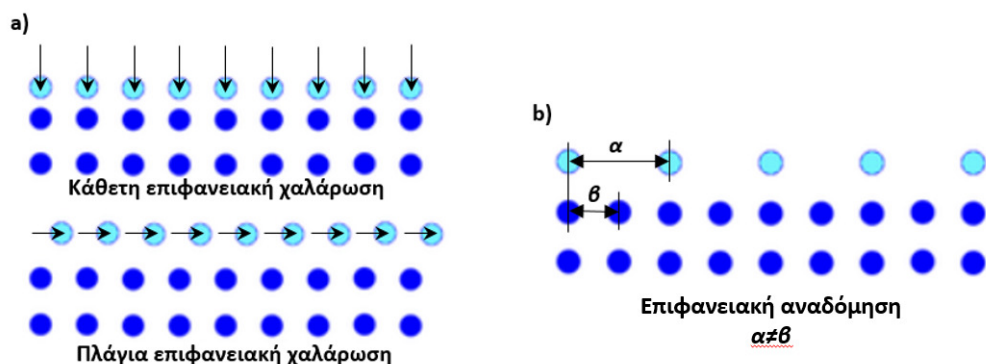
Παράρτημα Β'

Αναδομήσεις Κρυσταλλικών Επιφανειών

Επιφανειακοί Μετασχηματισμοί

Οι μετασχηματισμοί που εμφανίζονται στις κρυσταλλικές επιφάνειες οδηγούνται από την τάση για την ελαχιστοποίηση του ενεργειακού κόστους της δημιουργίας της επιφάνειας και μπορούν να διαχωριστούν σε δύο γενικούς τύπους. Ο πρώτος τύπος είναι γνωστός ως επιφανειακή χαλάρωση (surface relaxation) όπου τα άτομα αλλάζουν λίγο τις θέσεις τους κάθετα ή πλάγια ως προς την επιφάνεια διατηρώντας όμως την συμμετρία της αρχικής τους διάταξης. Στο Σχήμα Β'.1 (a) με γαλάζιο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα του ανώτατου στρώματος μιας κρυσταλλικής επιφάνειας, τα οποία μετατοπίζονται καταλαμβάνοντας νέες θέσεις σε σχέση με το δεύτερο επίπεδο (σκούρο μπλε χρώμα) μετά από επιφανειακή χαλάρωση. Ο δεύτερος τύπος είναι γνωστός ως επιφανειακή αναδόμηση (surface reconstruction), κατά την οποία οι θέσεις των επιφανειακών ατόμων αλλάζουν σημαντικά, ενώ η συμμετρία και ο συνολικός αριθμός των ατόμων της επιφάνειας δεν είναι απαραίτητο να παραμένει ίδιος με την αρχική δομή. Ένα τέτοιο παράδειγμα απεικονίζεται στο Σχήμα Β'.1 (b) όπου τα άτομα έχουν διαφορετική διάταξη σε σχέση με τις αρχικές κρυσταλλικές τους θέσεις. Με αυτούς τους δύο μηχανισμούς της χαλάρωσης και της αναδόμησης, η επιφάνεια περιορίζει τον αριθμό των ακόρεστων δεσμών και οδηγεί το σύστημα σε μια ενεργειακά προτιμητέα διάταξη. Στην γενική περίπτωση οι δύο αυτοί μηχανισμοί δεν περιορίζονται μόνο στο πρώτο επίπεδο της επιφάνειας αλλά επεκτείνονται και σε άτομα που βρίσκονται μερικά επίπεδα κάτω από την επιφάνεια.

Ένας κρύσταλλος μπορεί πειραματικά να εμφανίζει περισσότερες από μια αναδομήσεις, οι οποίες εν γένει εξαρτώνται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (π.χ. θερμοκρασία, πίεση), την ακριβή χημική σύσταση της επιφάνειας, αν υπάρχουν προσμείξεις ή άλλες πλεγματικές ατέλειες και από



Σχήμα Β'.1: Εικονική αναπαράσταση μετασχηματισμών που παρατηρούνται σε κρυσταλλικές επιφάνειες. Με γαλάζιο χρώμα σημειώνονται τα επιφανειακά άτομα και με σκούρο μπλε τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου. α) Επιφανειακή χαλάρωση πλάγια ή κάθετα, όπου τα άτομα αλλάζουν λίγο τις θέσεις τους διατηρώντας ωστόσο την αρχική τους συμμετρία. β) Ένα παράδειγμα επιφανειακής αναδόμησης, όπου πλέον τα επιφανειακά άτομα καταλαμβάνουν θέσεις που έχουν διαφορετική συμμετρία από την αρχική τους διάταξη.

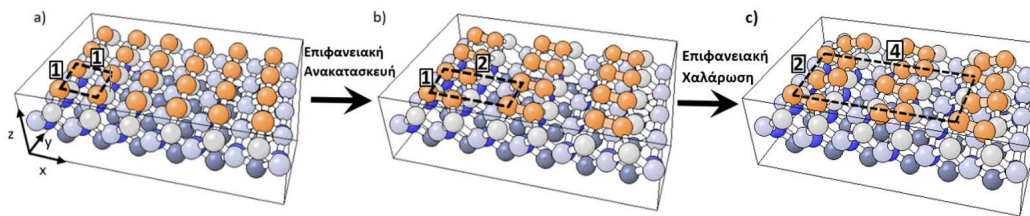
άλλες παραμέτρους. Συνήθως για τις επιφανειακές αναδομήσεις χρησιμοποιείται ο συμβολισμός του Wood:

$$X(hkl)m \times n - R\phi$$

όπου X η σύσταση του κρυστάλλου και (hkl) οι δείκτες Miller του πλεγματοειδούς επιπέδου της κρυσταλλικής επιφάνειας. Σε αυτό τον συμβολισμό η διδιάστατη θεμελιώδης κυψελίδα της αναδόμησης δίνεται ως πολλαπλάσιο της θεμελιώδους κυψελίδας της μη αναδομημένης επιφάνειας, όπου m και n οι πολλαπλασιαστές στις δύο κατευθύνσεις. Εάν η θεμελιώδης κυψελίδα της αναδόμησης είναι περιστραμμένη σε σχέση με την αρχική επιφάνεια, δίνεται επιπλέον η γωνία της περιστροφής (συνήθως σε μοίρες) και προστίθεται στο τέλος του συμβολισμού ως $R\phi$ (Rotated by angle ϕ).

Στο Σχήμα Β'.2 παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα αναδόμησης που παρατηρείται στην επιφάνεια Si(001) και εξηγήθηκε το 1959 [406] ως μια δομή διμερών. Στο πλαίσιο (α) απεικονίζεται η μη αναδομημένη κρυσταλλική επιφάνεια με τα άτομα στις θέσεις που κατέχουν στην κρυσταλλική δομή του διαμαντιού. Τα ανώτατα επιφανειακά άτομα (πορτοκαλί) σχηματίζουν συνολικά δύο δεσμούς με τα δύο άτομα που βρίσκονται ακριβώς από κάτω στο δεύτερο επίπεδο (ανοιχτό γκρι). Συνεπώς υπάρχουν δύο ακόρεστοι δεσμοί για κάθε επιφανειακό άτομο, καθώς στον υβριδισμό sp^3 του διαμαντιού ο συνολικός αριθμός δεσμών είναι τέσσερις.

Στο πλαίσιο (β) απεικονίζεται η επιφανειακή αναδόμηση Si(001) – 2×1 , στην οποία κάθε άτομο Si του ανώτατου στρώματος (πορτοκαλί) σχηματίζει έναν επιπλέον ομοιοπολικό δεσμό με ένα γειτονικό επιφανειακό άτομο, πέραν από τους δύο που ήδη έχει με το υπόστρωμα. Το αποτέλεσμα είναι τα άτομα να αλλάζουν θέσεις και να έλκονται ανά δύο σε ζεύγη τα οποία είναι γνωστά ως 'διμερή' (dimers). Με αυτόν τον τρόπο κάθε επιφανειακό άτομο ελαττώνει τους συνολικούς ακόρε-



Σχήμα Β'.2: Εικονική αναπαράσταση της επιφανειακής αναδόμησης 2×1 που παρατηρείται στην κρυσταλλική επιφάνεια Si(001). Άτομα του κρυστάλλου που κατά τον άξονα z ανήκουν υψομετρικά στο ίδιο επίπεδο απεικονίζονται με ίδιο χρώμα. Τα ανώτατα επιφανειακά άτομα απεικονίζονται με πορτοκαλί χρώμα. Με διακεκομμένες μαύρες γραμμές σημειώνονται οι διδιάστατες θεμελιώδεις κυψελίδες της κάθε επιφάνειας. [407]

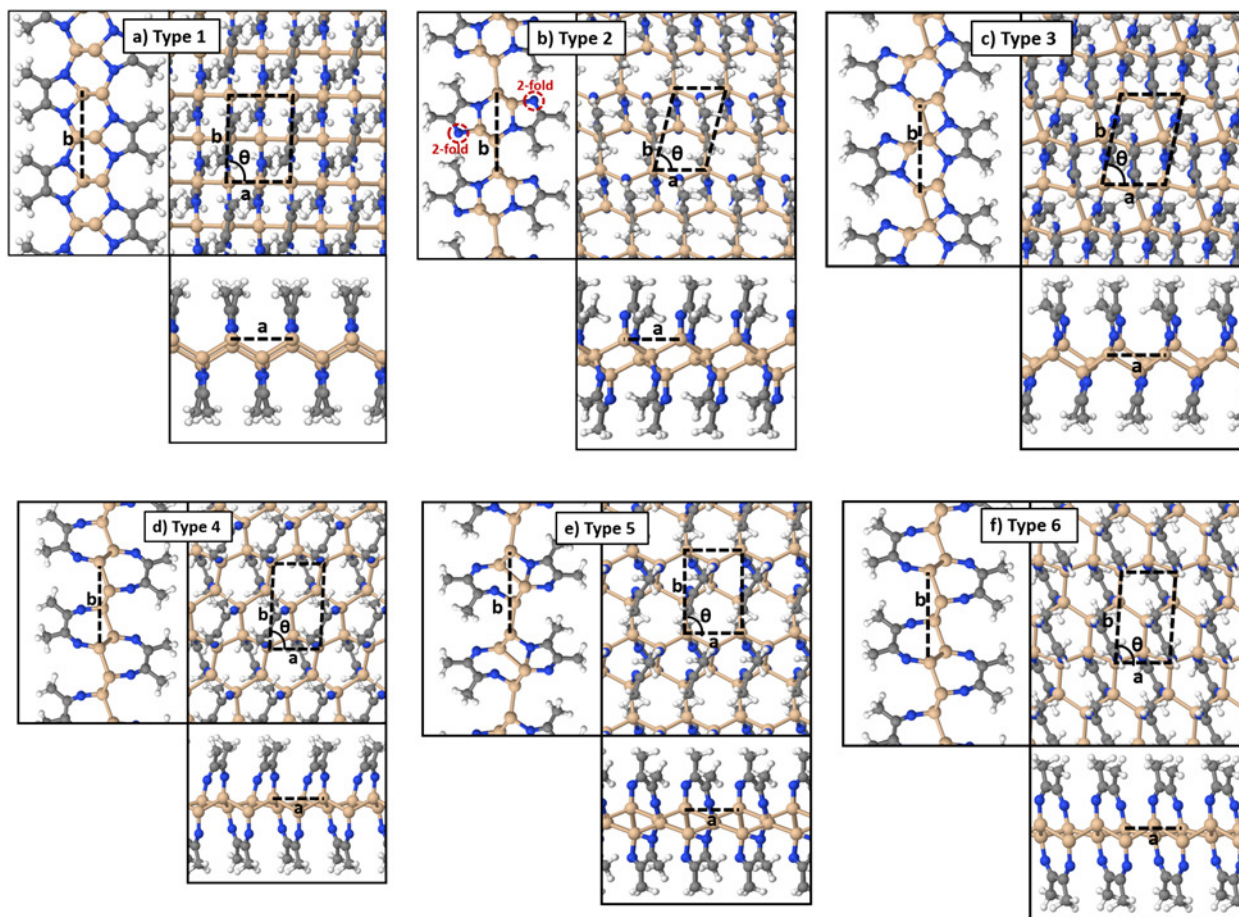
στους δεσμούς του από δύο σε έναν, ελαχιστοποιώντας το ενεργειακό κόστος της δημιουργίας της επιφάνειας. Συγκρίνοντας τις θεμελιώδεις κυψελίδες των δύο επιφανειών (οι οποίες σημειώνονται με διακεκομμένες μαύρες γραμμές) στην μία κατεύθυνση (άξονας x) το διάνυσμα στην περίπτωση της αναδόμησης είναι διπλάσιο, ενώ κατά τον άξονα y έχουν το ίδιο μήκος. Για αυτό το λόγο η αναδόμηση είναι γνωστή ως 2×1 αναδόμηση της επιφάνειας Si(001). Η επιφάνεια Si(001) – 2×1 εμφανίζει μια επιπλέον επιφανειακή χαλάρωση η οποία σταθεροποιείται σε θερμοκρασίες κάτω από 200 K. Το ένα από τα δύο άτομα σε κάθε διμερές απομακρύνεται λίγο από το υπόστρωμα και εξέρχεται από την επιφάνεια, ενώ το άλλο μετακινείται σε μια χαμηλότερη θέση. Επιπλέον κάθε διμερές εμφανίζει αντίθετη καμπύλωση από τους γείτονές του οδηγώντας το σύστημα σε μια αναδόμηση Si(001) – 4×2 [408] όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Β'.2 (a). Η ίδια αναδόμηση 4×2 εμφανίζεται επίσης στην περίπτωση του Ge [409] και αποτελεί την διάταξη της βασικής κατάστασης της επιφάνειας (001) και για τα δύο υλικά.

Η επιφάνεια Si(111) εμφανίζει μια πληθώρα επιφανειακών αναδομήσεων, παρόλο που σε σχέση με άλλα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου του διαμαντιού έχει το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Οι αναδομήσεις αυτές εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την θερμοκρασία όμως σε ορισμένες περιπτώσεις παίζουν ρόλο και άλλες συνθήκες του πειράματος, όπως η ταχύτητα με την οποία ψύχεται ο κρύσταλλος. Οι δύο βασικές αναδομήσεις είναι η 2×1 και η 7×7 , μαζί με κάποιες ακόμη οι οποίες σχετίζονται με την τελευταία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τόσο στο πυρίτιο όσο και στο γερμάνιο παρατηρείται η 2×1 αναδόμηση, η οποία είναι μετασταθής και μετασχηματίζεται στην 7×7 σε θερμοκρασίες πάνω από 400 °C. Στην 2×1 τα επιφανειακά άτομα διατάσσονται σε εναλλασσόμενες αλυσίδες δεσμών-π σχηματίζοντας μια δομή zig-zag [99]. Η επιφάνεια Si(111) – 7×7 αποτελεί μια πραγματικά αξιοσημείωτη δομή καθώς δείχνει πόσο περίπλοκος και εντυπωσιακός μπορεί να είναι ο μηχανισμός των αναδομήσεων. Για να εξηγηθεί χρειάστηκε η συλλογική προσπάθεια πολλών ερευνητικών ομάδων σε μια περίοδο 25 ετών. Η πρώτη πειραματική παρατήρηση δημοσιεύτηκε το 1959 [406], όμως το μοντέλο που τελικά εξήγησε επακριβώς την δομή προτάθη-

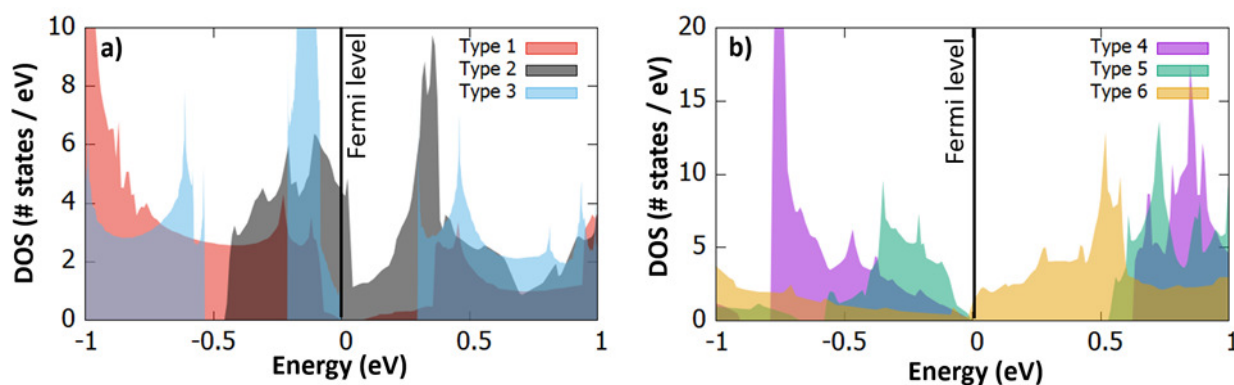
κε ολοκληρωτικά το 1985 [101]. Η δομή αναλύθηκε σταδιακά κατά τη διάρκεια αυτών των ετών μέσα από τεχνικές όπως η LEED (Low Energy Electron Diffraction), η RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) και η RHEED (Reflection High-energy Electron Diffraction) ενώ οι θέσεις των επιφανειακών ατόμων συνάγονταν από έμμεσες μετρήσεις και υπολογισμούς. Το 1983 η επιφάνεια 7×7 απεικονίστηκε στον πραγματικό χώρο για πρώτη φορά μέσω STM (Scanning Tunneling Microscope) από τους Binnig και Rohrer [100] ως μια επίδειξη των δυνατοτήτων της συγκεκριμένης τεχνικής και οδήγησε στην απονομή τους με το βραβείο Nobel το 1986. Ωστόσο ακόμη και με την άμεση απεικόνιση των θέσεων των επιφανειακών ατόμων η ακριβής τοπολογία παρέμεινε αναπάντητη. Το 1985 προτάθηκε το μοντέλο DAS (Dimer-Adatom-Stacking Fault model) από τους Takayanagi et al. [101] οι οποίοι συνήγαγαν την δομή χρησιμοποιώντας όλα τα στοιχεία που είχαν συλλεχθεί μέχρι τότε σε συνδυασμό με πειράματα TED (Transmission Electron Diffraction). Από την εικόνα της δομής (Σχήμα 3.5 μπορούν να καταμετρηθούν συνολικά 19 ακόρεστοι δεσμοί στην αναδόμηση 7×7 , από τους οποίους 12 προέρχονται από τα κίτρινα άτομα, 6 από τα μπλε άτομα και 1 από το άτομο στο κέντρο της γωνιακής κοιλότητας. Η αντίστοιχη μη αναδομημένη κυψελίδα 7×7 της επιφάνειας (111) περιλαμβάνει 49 ακόρεστους δεσμούς, συνεπώς η συνολική ενέργεια της επιφάνειας ελαττώνεται σημαντικά μέσω αυτής της αναδόμησης.

Παράρτημα Γ'

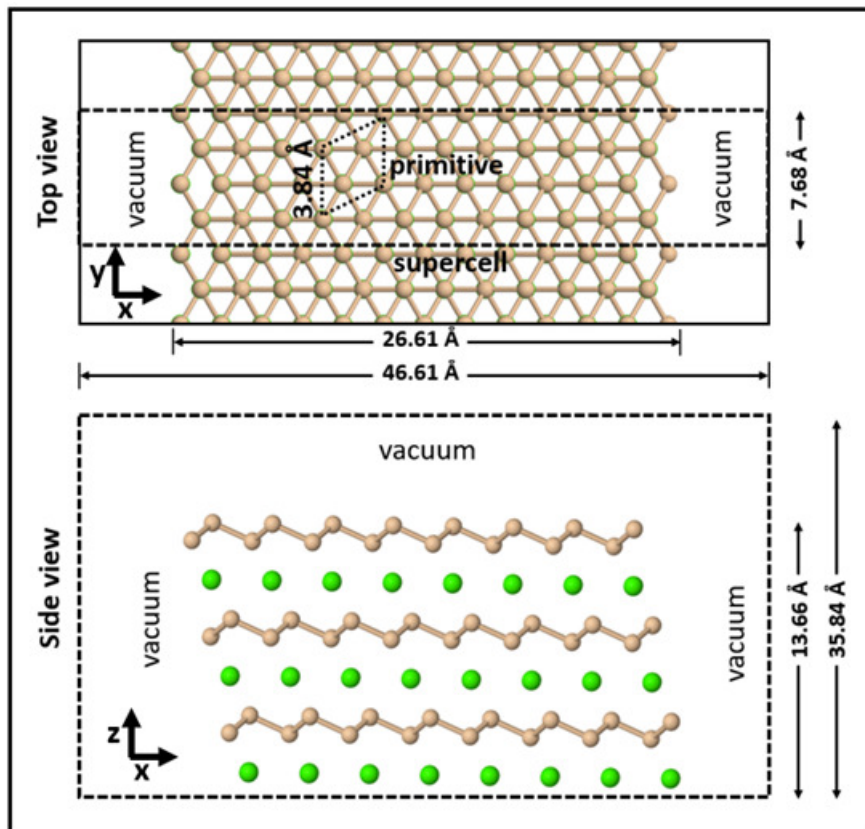
Διδιάστατες δομές Si χημικά
τροποποιημένες με ακετονιτρίλιο



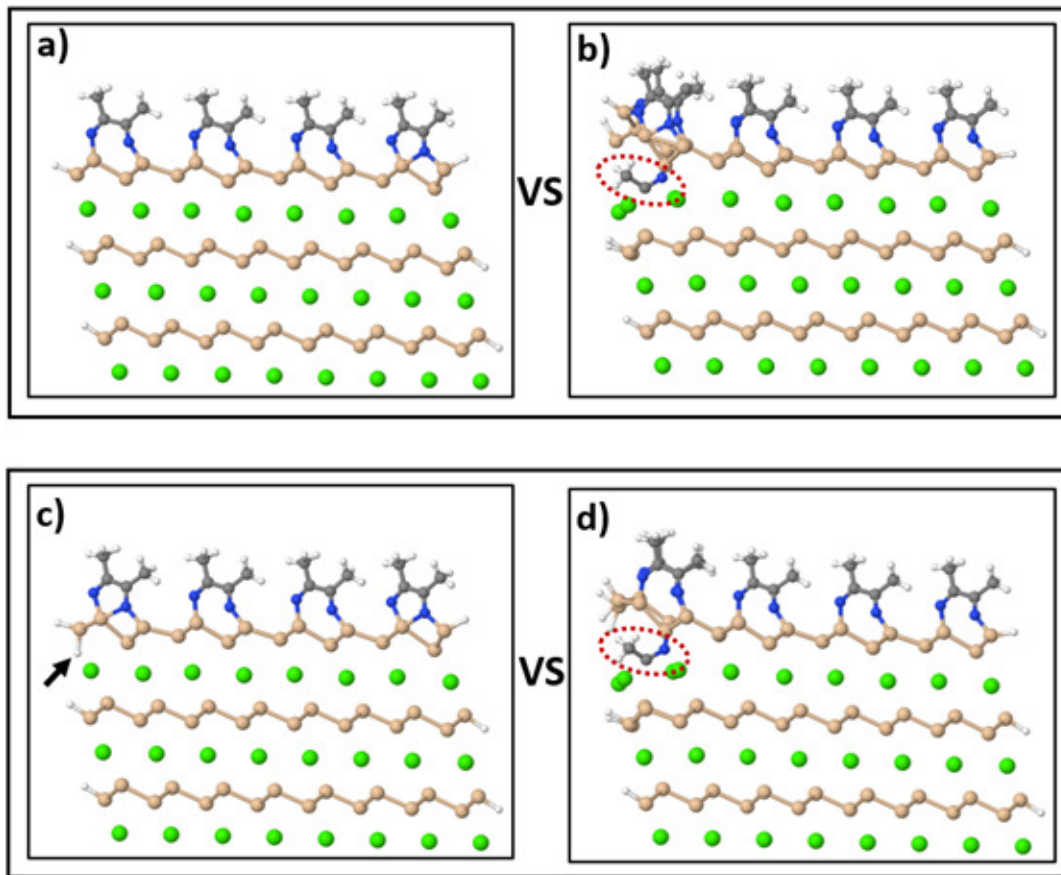
Σχήμα Γ'.1: Κάτοψη και πλάγια όψη διαφορετικών πολύμορφων SiCH₃CN. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]



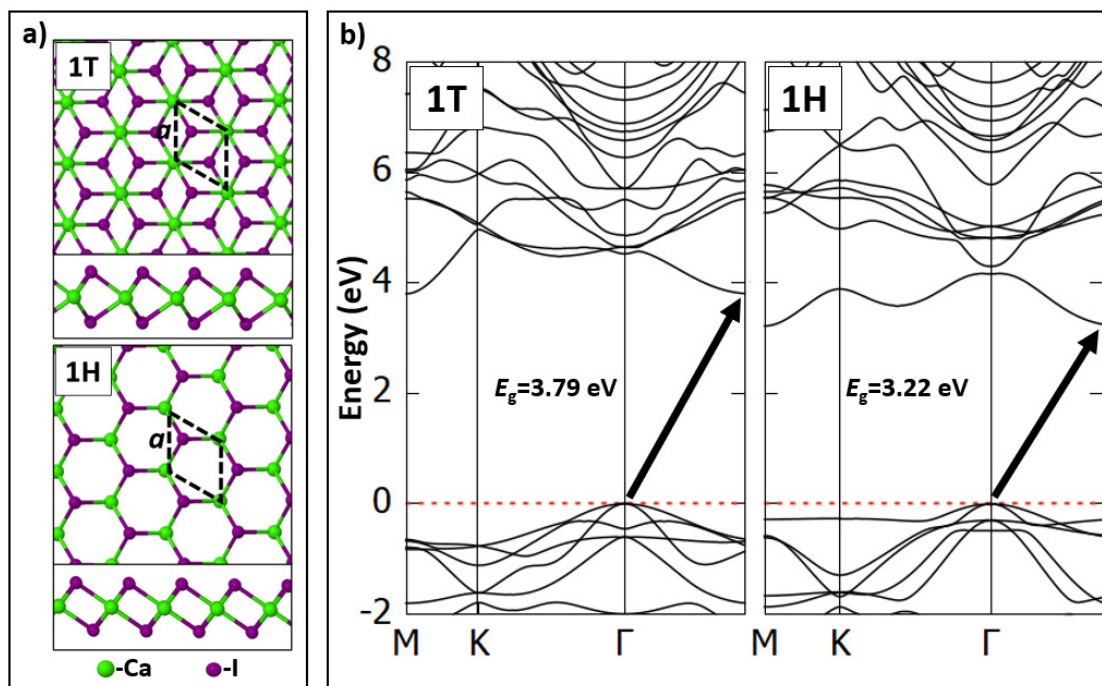
Σχήμα Γ'.2: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) για διαφορετικά πολύμορφα SiCH₃CN. Το επίπεδο Fermi για τα μεταλλικά πολύμορφα και το μέγιστο της ζώνης σθένους για τα ημιαγωγά πολύμορφα έχουν μετατοπιστεί στο 0 eV.



Σχήμα Γ'.3: Υπερκυφελίδα του κρυστάλλου CaSi₂ με τερματισμό ατόμων Si στο ανώτατο επίπεδο και εκτεθειμένες επιφάνειες κατά μήκος των αξόνων y και z με τουλάχιστον 20 Å κενό. Ο κρύσταλλος είναι συνεχής κατά μήκος του άξονα x και οι θέσεις των ατόμων Ca του κατώτατου επιπέδου διατηρούνται σταθερές κατά τους υπολογισμούς. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί σφαίρες]



Σχήμα Γ'.4: Διαφορετικές γεωμετρίες μιας υπερκυψελίδας CaSi_2 όπου τα άτομα Si έχουν αδρανοποιηθεί με μόρια CH_3CN στην επιφάνεια και άτομα H στις κάθετες πλευρές. Η γεωμετρία στην εικόνα (c) έχει ένα επιπλέον άτομο H συγκριτικά με την εικόνα (a) (επισημαίνεται με το μαύρο βέλος). Οι εικόνες (b) και (d) προκύπτουν από τις δομές (a) και (c) αντίστοιχα, αν προστεθεί ένα επιπλέον μόριο CH_3CN ανάμεσα στα δύο ανώτερα επίπεδα (επισημαίνονται με κόκκινους κύκλους). Η γεωμετρία (b) είναι λιγότερο σταθερή από την (a) κατά 1.97 eV και η γεωμετρία (d) είναι λιγότερο σταθερή από την (c) κατά 2.33 eV. [Ca: πράσινες, Si: πορτοκαλί, N: μπλε, C: γκρι, H: λευκές σφαίρες]



Σχήμα Γ'.5: (α) Κάτοψη και πλάγια όψη των πολύμορφων 1H και 1T για ένα διδιάστατο φύλλο CaI₂. Οι πλεγματικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα Γ'.1. (β) Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών στα πλαίσια της προσέγγισης PBE – GGA για τα πολύμορφα 1H και 1T.

2D – CaI₂	Lattice parameters (Å)			
	This work (PBE)	This work (PBE-D2)	Previous Theoretical (PBE-D2)	Previous Experimental (for 3D 1T – CaI₂)
1H	4.54	4.31	4.32 [218]	-
1T	4.54	4.46	4.47 [218]	4.48 [410]

Πίνακας Γ'.1: Πλεγματικές σταθερές για διαφορετικά πολύμορφα του 2D – CaI₂

Δημοσιεύσεις και συμμετοχές σε συνέδρια

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με σύστημα κριτών

1. C. Boukouvala, **D. Kaltsas** and L. Tsetseris, “*Two-dimensional thio- and seleno-cyanates of Mo and W*”, Journal of Physics Condensed Matter **29**, 485703 (2017).
2. **D. Kaltsas** and L. Tsetseris, “*Two-dimensional Mo(SCN)₂: a novel MoS₂-variant*”, Journal of Physics Condensed Matter **29**, 085702 (2017).
3. L. Tsetseris and **D. Kaltsas**, “*Chemical routes to modify, uplift, and detach a silicene layer from a metal substrate*”, Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 5183 (2014).
4. **D. Kaltsas**, L. Tsetseris, and A. Dimoulas, “*Silicene on metal substrates: A first-principles study on the emergence of a hierarchy of honeycomb structures*”, Applied Surface Science **291**, 93 (2014).
5. **D. Kaltsas**, T. Tsatsoulis, O. G. Ziogos, and L. Tsetseris, “*Response of silicene and germanene to uni-axial compression: Superstructures, polymorph nano-ribbons, and extreme bending*”, Journal of Chemical Physics **139**, 124709 (2013).
6. **D. Kaltsas**, and L. Tsetseris, “*Stability and electronic properties of ultrathin films of silicon and germanium*”, Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 9710 (2013).
7. **D. Kaltsas**, L. Tsetseris, and A. Dimoulas, “*Structural evolution of single-layer films during deposition of silicon on silver: a first-principles study*”, Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 442001 (2012).

Δημοσιεύσεις σε προετοιμασία

1. S. Papazoglou, **D. Kaltsas**, A. Logotheti, A. Pesquera, A. Zurutuza, L. Tsetseris, I. Zergioti, under review.
2. **D. Kaltsas**, P. Pappas, L. Tsetseris, to be submitted.
3. **D. Kaltsas** and L. Tsetseris in collaboration with Bar Ilan University, to be submitted.

Παρουσιάσεις σε Συνέδρια

1. M. Logotheti, S. Papazoglou, D. Kaltsas, F. Zacharatos, L. Tsetseris, and I. Zergioti, “*Laser induced forward transfer of graphene and other 2D materials and computational modelling of transfer enabling conditions*”, Proc. SPIE 11675, Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XVIII, 116750A (5 March 2021)
2. M. Logotheti, S. Papazoglou, D. Kaltsas, F. Zacharatos, L. Tsetseris, and I. Zergioti, “*Highly resolved, on-demand LIFT of graphene and 2D materials and computational modelling of transfer enabling conditions*” (Conference Presentation), Proc. SPIE 11269, Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XVII, 112690I (9 March 2020)
3. D. Kaltsas, M. Logotheti, S. Papazoglou, I. Zergioti, and L. Tsetseris, “*Graphene on metallic substrates: a computational study on adsorption and the possibility of detachment*”, XXXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Conference and Cultural Center of the University of Patras, Greece, (11-14 September 2019)
4. D. Kaltsas, O. G. Ziogos, T. Tsatsoulis, and L. Tsetseris, “*Formation and properties of Si, Ge and C ultrathin films*”, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), Thessaloniki, Greece, (9-12 July 2013)
5. D. Kaltsas, L. Tsetseris, and A. Dimoulas, “*Silicene on metal substrates: A first-principles study on the emergence of a hierarchy of honeycomb structures*”, E-MRS 2013 Spring Meeting, Strasbourg Congress Centre, France, (27-31 May 2013)

Αναφορές

- [1] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, 353(6298), 2016. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.aac9439.
- [2] C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.-H. Nam, M. Sindoro, and H. Zhang. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9):6225–6331, 2017. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00558. PMID: 28306244.
- [3] M. Ashton, J. Paul, S. B. Sinnott, and R. G. Hennig. Topology-scaling identification of layered solids and stable exfoliated 2d materials. *Phys. Rev. Lett.*, 118:106101, Mar 2017. doi: 10.1103/PhysRevLett.118.106101.
- [4] B. Xu, S. Qi, M. Jin, X. Cai, L. Lai, Z. Sun, X. Han, Z. Lin, H. Shao, P. Peng, Z. Xiang, J. E. ten Elshof, R. Tan, C. Liu, Z. Zhang, X. Duan, and J. Ma. 2020 roadmap on two-dimensional materials for energy storage and conversion. *Chinese Chemical Letters*, 30(12):2053–2064, 2019. ISSN 1001-8417. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.028>.
- [5] M. C. Lemme, L.-J. Li, T. Palacios, and F. Schwierz. Two-dimensional materials for electronic applications. *MRS Bulletin*, 39(8):711–718, Aug 2014. ISSN 1938-1425. doi: 10.1557/mrs.2014.138.
- [6] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 8(12):899–907, Dec 2014. ISSN 1749-4893. doi: 10.1038/nphoton.2014.271.
- [7] K. Kostarelos. Translating graphene and 2d materials into medicine. *Nature Reviews Materials*, 1(11):16084, Oct 2016. ISSN 2058-8437. doi: 10.1038/natrevmats.2016.84.
- [8] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499:419 EP –, Jul 2013. Perspective.

-
- [9] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699):43–50, Apr 2018. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature26160.
- [10] S. Kezilebieke, M. N. Huda, V. Vaño, M. Aapro, S. C. Ganguli, O. J. Silveira, S. Głodzik, A. S. Foster, T. Ojanen, and P. Liljeroth. Topological superconductivity in a van der waals heterostructure. *Nature*, 588(7838):424–428, Dec 2020. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/s41586-020-2989-y.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1102896.
- [12] A. K. Geim. Graphene: Status and prospects. *Science*, 324(5934):1530–1534, 2009. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1158877.
- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [14] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, and H. Terrones. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5(4):351–372, Aug 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>.
- [15] S. T. Pantelides, Y. Puzyrev, L. Tsetseris, and B. Wang. Defects and doping and their role in functionalizing graphene. *MRS Bulletin*, 37(12):1187–1194, 2012. doi: 10.1557/mrs.2012.187.
- [16] R. Van Noorden. Production: Beyond sticky tape. *Nature*, 483:S32 EP –, Mar 2012.
- [17] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947. doi: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [18] The nobel prize in physics 2010.
- [19] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1157996.

-
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197 EP –, Nov 2005.
- [21] R. Zan, Q. M. Ramasse, U. Bangert, and K. S. Novoselov. Graphene reknits its holes. *Nano Letters*, 12(8):3936–3940, 2012. doi: 10.1021/nl300985q. PMID: 22765872.
- [22] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902–907, 2008. doi: 10.1021/nl0731872. PMID: 18284217.
- [23] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, and R. S. Ruoff. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 10(5):1645–1651, 2010. doi: 10.1021/nl9041966. PMID: 20405895.
- [24] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair, and A. K. Geim. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS Nano*, 4(4):1889–1892, 2010. doi: 10.1021/nm9016229. PMID: 20218666.
- [25] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183 EP –, Mar 2007.
- [26] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel. Universal optical conductance of graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 100:117401, Mar 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.117401.
- [27] S. Chugh, M. Man, Z. Chen, and K. J. Webb. Ultra-dark graphene stack metamaterials. *Applied Physics Letters*, 106(6):061102, 2015. doi: 10.1063/1.4907633.
- [28] W. S. Koh, C. H. Gan, W. K. Phua, Y. A. Akimov, and P. Bai. The potential of graphene as an ito replacement in organic solar cells: An optical perspective. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 20(1):36–42, Jan 2014. ISSN 1077-260X. doi: 10.1109/JSTQE.2013.2247976.
- [29] S. Cho, Y.-F. Chen, and M. S. Fuhrer. Gate-tunable graphene spin valve. *Applied Physics Letters*, 91(12):123105, 2007. doi: 10.1063/1.2784934.
- [30] M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, and Y. Suzuki. Spin injection into a graphene thin film at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(7L):L605, 2007.

-
- [31] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian. Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology*, 9(10):794–807, Oct 2014. ISSN 1748-3395. doi: 10.1038/nnano.2014.214.
- [32] G. Gao, W. Gao, E. Cannuccia, J. Taha-Tijerina, L. Balicas, A. Mathkar, T. N. Narayanan, Z. Liu, B. K. Gupta, J. Peng, Y. Yin, A. Rubio, and P. M. Ajayan. Artificially stacked atomic layers: Toward new van der waals solids. *Nano Letters*, 12(7):3518–3525, 2012. doi: 10.1021/nl301061b. PMID: 22731861.
- [33] S. R. Das, Q. Nian, M. Saei, S. Jin, D. Back, P. Kumar, D. B. Janes, M. A. Alam, and G. J. Cheng. Single-layer graphene as a barrier layer for intense uv laser-induced damages for silver nanowire network. *ACS Nano*, 9(11):11121–11133, 2015. doi: 10.1021/acsnano.5b04628. PMID: 26447828.
- [34] S. Das, R. Gulotty, A. V. Sumant, and A. Roelofs. All two-dimensional, flexible, transparent, and thinnest thin film transistor. *Nano Letters*, 14(5):2861–2866, 2014. doi: 10.1021/nl5009037. PMID: 24754722.
- [35] H. Qiao, J. Yuan, Z. Xu, C. Chen, S. Lin, Y. Wang, J. Song, Y. Liu, Q. Khan, H. Y. Hoh, C.-X. Pan, S. Li, and Q. Bao. Broadband photodetectors based on graphene–bi₂te₃ heterostructure. *ACS Nano*, 9(2):1886–1894, 2015. doi: 10.1021/nn506920z. PMID: 25598406.
- [36] G. G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, 76:075131, Aug 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.075131.
- [37] K. Takeda and K. Shiraishi. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Phys. Rev. B*, 50:14916–14922, Nov 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.14916.
- [38] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci. Silicon and iii-v compound nanotubes: Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 72:075420, Aug 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.075420.
- [39] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:236804, Jun 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.236804.
- [40] S. Cahangirov, M. Topsakal, and S. Ciraci. Armchair nanoribbons of silicon and germanium honeycomb structures. *Phys. Rev. B*, 81:195120, May 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.195120.

-
- [41] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali, and J. F. Justo. Group iv graphene- and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13242–13246, 2011. doi: 10.1021/jp203657w.
- [42] D. Kaltsas and L. Tsetseris. Stability and electronic properties of ultrathin films of silicon and germanium. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:9710–9715, 2013. doi: 10.1039/C3CP50944C.
- [43] A. Kara, C. Léandri, M. E. Dávila, P. De Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay. Physics of silicene stripes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 22(3):259–263, Apr 2009. ISSN 1557-1947. doi: 10.1007/s10948-008-0427-8.
- [44] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 108:155501, Apr 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.155501.
- [45] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, and D. Akinwande. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature Nanotechnology*, 10:227 EP –, Feb 2015.
- [46] X. Li, J. T. Mullen, Z. Jin, K. M. Borysenko, M. Buongiorno Nardelli, and K. W. Kim. Intrinsic electrical transport properties of monolayer silicene and mos_2 from first principles. *Phys. Rev. B*, 87:115418, Mar 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.115418.
- [47] A. Wells. *Structural inorganic chemistry*:. Oxford science publications. Clarendon Press, 1984. ISBN 9780198553700.
- [48] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7:699 EP –, Nov 2012. Review Article.
- [49] J. Verble, T. Wietling, and P. Reed. Rigid-layer lattice vibrations and van der waals bonding in hexagonal mos_2 . *Solid State Communications*, 11(8):941–944, 1972. ISSN 0038-1098. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90294-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90294-3).
- [50] A. Kolobov and J. Tominaga. Bulk tmdcs: Review of structure and properties. *Springer Series in Materials Science*, 239:29–77, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-31450-1_3.

-
- [51] J. Wilson and A. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73): 193–335, 1969. doi: 10.1080/00018736900101307.
- [52] T. W. Scharf and S. V. Prasad. Solid lubricants: a review. *Journal of Materials Science*, 48(2):511–531, Jan 2013. ISSN 1573-4803. doi: 10.1007/s10853-012-7038-2.
- [53] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, 5:5678 EP –, Dec 2014. Review Article.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [55] S. Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006. doi: 10.1002/jcc.20495.
- [56] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6:147 EP –, Jan 2011.
- [57] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang. Single-layer mos2 phototransistors. *ACS Nano*, 6(1):74–80, 2012. doi: 10.1021/nn2024557. PMID: 22165908.
- [58] S. Wachter, D. K. Polyushkin, O. Bethge, and T. Mueller. A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor. *Nature Communications*, 8:14948 EP –, Apr 2017. Article.
- [59] V. K. Sangwan, H.-S. Lee, H. Bergeron, I. Balla, M. E. Beck, K.-S. Chen, and M. C. Hersam. Multi-terminal memtransistors from polycrystalline monolayer molybdenum disulfide. *Nature*, 554:500 EP –, Feb 2018.
- [60] D. M. Rowe, editor. *Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 1994.
- [61] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch, and J. Zou. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 8(6):1701797, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>.
- [62] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5:398 EP –, May 2009.

-
- [63] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5: 438 EP –, May 2009. Article.
- [64] B. Yan and C. Felser. Topological materials: Weyl semimetals. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 8(1):337–354, 2017. doi: 10.1146/annurev-conmatphys-031016-025458.
- [65] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103:146401, Sep 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.146401.
- [66] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484. doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [67] E. Madelung. Das elektrische feld in systemen von regelmäÙig angeordneten punktladungen. *Physikalische Zeitschrift*, 19:524–533, 1919.
- [68] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, 1921. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>.
- [69] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [70] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [71] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989. doi: 10.1103/RevModPhys.61.689.
- [72] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137: A1441–A1443, Mar 1965. doi: 10.1103/PhysRev.137.A1441.
- [73] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [74] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929. doi: 10.1103/PhysRev.34.1293.

-
- [75] E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [76] O. V. Gritsenko, R. v. Leeuwen, and E. J. Baerends. Molecular exchange-correlation kohn–sham potential and energy density from ab initio first- and second-order density matrices: Examples for xh (x=li, b, f). *The Journal of Chemical Physics*, 104(21):8535–8545, 1996. doi: 10.1063/1.471602.
- [77] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376–385, 1930. doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [78] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980. doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [79] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [80] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [81] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, Sep 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
- [82] R. Martin, R. Martin, and C. U. Press. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521782852.
- [83] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [84] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.246401.
- [85] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 2010. doi: 10.1063/1.3382344.

-
- [86] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [87] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [88] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [89] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [90] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 49:16223–16233, Jun 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223.
- [91] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 80:155453, Oct 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.155453.
- [92] S. Lebegue and O. Eriksson. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, 79:115409, Mar 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.115409.
- [93] J. Bai, H. Tanaka, and X. Zeng. Graphene-like bilayer hexagonal silicon polymorph. *Nano Research*, 3(10):694–700, 2010. ISSN 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-010-0032-6.
- [94] T. Suzuki and Y. Yokomizo. Energy bands of atomic monolayers of various materials: Possibility of energy gap engineering. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(10):2820 – 2825, 2010. ISSN 1386-9477. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.04.031>. 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures.
- [95] L. Pan, H. Liu, Y. Wen, X. Tan, H. Lv, J. Shi, and X. Tang. First-principles study of monolayer and bilayer honeycomb structures of group-iv elements and their binary compounds. *Physics Letters A*, 375(3):614 – 619, 2011. ISSN 0375-9601. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.11.062>.

-
- [96] S. Wang. A comparative first-principles study of orbital hybridization in two-dimensional c, si, and ge. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:11929–11938, 2011. doi: 10.1039/C0CP02966A.
- [97] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans. Electronic properties of two-dimensional hexagonal germanium. *Applied Physics Letters*, 96(8):082111, 2010. doi: 10.1063/1.3332588.
- [98] S. Cahangirov, H. Sahin, G. Lay, and A. Rubio. *Introduction to the Physics of Silicene and other 2D Materials*. Lecture Notes in Physics. Springer International Publishing, 2016. ISBN 9783319465722.
- [99] K. C. Pandey. New π -bonded chain model for si(111)-(2 \times 1) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1913–1917, Dec 1981. doi: 10.1103/PhysRevLett.47.1913.
- [100] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. 7 \times 7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50:120–123, Jan 1983. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.120.
- [101] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of si(111)-7 \times 7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science*, 164(2):367 – 392, 1985. ISSN 0039-6028. doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90753-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90753-8).
- [102] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi, and B. S. Swartzentruber. New reconstructions on silicon (111) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1020–1023, Aug 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.57.1020.
- [103] L. Tsetseris, S. Wang, and S. T. Pantelides. Thermal donor formation processes in silicon and the catalytic role of hydrogen. *Applied Physics Letters*, 88(5):051916, 2006. doi: 10.1063/1.2168680.
- [104] L. Tsetseris, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, and S. T. Pantelides. Hydrogen–dopant interactions in sige and strained si. *Applied Physics Letters*, 96(25):251905, 2010. doi: 10.1063/1.3456395.
- [105] L. Tsetseris and S. Pantelides. Adatom complexes and self-healing mechanisms on graphene and single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 47(3):901 – 908, 2009. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.002>.

-
- [106] S. Cahangirov, V. O. Özçelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci, and A. Rubio. Atomic structure of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ phase of silicene on ag(111). *Phys. Rev. B*, 90:035448, Jul 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.035448.
- [107] and. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826):599–642, 1948. ISSN 0080-4614. doi: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [108] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans. Can silicon behave like graphene? a first-principles study. *Applied Physics Letters*, 97(11):112106, 2010. doi: 10.1063/1.3489937.
- [109] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai. Structure of silicene grown on ag(111). *Applied Physics Express*, 5(4):045802, 2012.
- [110] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on ag(111). *Nano Letters*, 12(7):3507–3511, 2012. doi: 10.1021/nl301047g. PMID: 22658061.
- [111] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle. Local electronic properties of corrugated silicene phases. *Advanced Materials*, 24(37):5088–5093, 2012. doi: 10.1002/adma.201202100.
- [112] H. Jamgotchian, Y. Colignon, B. Ealet, B. Parditka, J.-Y. Hoarau, C. Girardeaux, B. Aufray, and J.-P. Bibérian. Silicene on ag(111) : domains and local defects of the observed superstructures. *Journal of Physics: Conference Series*, 491(1):012001, 2014.
- [113] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 96(26):261905, 2010. doi: 10.1063/1.3459143.
- [114] L. Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, and K. Wu. Evidence for dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 109:056804, Aug 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.056804.
- [115] P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. Carmen Asensio,

-
- and G. Le Lay. Evidence of dirac fermions in multilayer silicene. *Applied Physics Letters*, 102(16):163106, 2013. doi: 10.1063/1.4802782.
- [116] J. Avila, P. D. Padova, S. Cho, I. Colambo, S. Lorcy, C. Quaresima, P. Vogt, A. Resta, G. L. Lay, and M. C. Asensio. Presence of gapped silicene-derived band in the prototypical (3×3) silicene phase on silver (111) surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(26):262001, 2013.
- [117] L. Chen, H. Li, B. Feng, Z. Ding, J. Qiu, P. Cheng, K. Wu, and S. Meng. Spontaneous symmetry breaking and dynamic phase transition in monolayer silicene. *Phys. Rev. Lett.*, 110:085504, Feb 2013. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.085504.
- [118] Z.-X. Guo, S. Furuya, J.-i. Iwata, and A. Oshiyama. Absence and presence of dirac electrons in silicene on substrates. *Phys. Rev. B*, 87:235435, Jun 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.235435.
- [119] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, and N. Takagi. Substrate-induced symmetry breaking in silicene. *Phys. Rev. Lett.*, 110:076801, Feb 2013. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.076801.
- [120] Y.-P. Wang and H.-P. Cheng. Absence of a dirac cone in silicene on $ag(111)$: First-principles density functional calculations with a modified effective band structure technique. *Phys. Rev. B*, 87:245430, Jun 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.245430.
- [121] R. Arafune, C.-L. Lin, R. Nagao, M. Kawai, and N. Takagi. Comment on “evidence for dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon”. *Phys. Rev. Lett.*, 110:229701, May 2013. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.229701.
- [122] P. De Padova, C. Quaresima, B. Olivieri, P. Perfetti, and G. Le Lay. sp^2 -like hybridization of silicon valence orbitals in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 98(8):081909, 2011. doi: 10.1063/1.3557073.
- [123] D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, P. Tsipas, and A. Dimoulas. Evidence for hybrid surface metallic band in (4×4) silicene on $ag(111)$. *Applied Physics Letters*, 103(23):231604, 2013. doi: 10.1063/1.4841335.
- [124] P. Gori, O. Pulci, F. Ronci, S. Colonna, and F. Bechstedt. Origin of dirac-cone-like features in silicon structures on $ag(111)$ and $ag(110)$. *Journal of Applied Physics*, 114(11):113710, 2013. doi: 10.1063/1.4821339.

-
- [125] S. K. Mahatha, P. Moras, V. Bellini, P. M. Sheverdyeva, C. Struzzi, L. Petaccia, and C. Carbone. Silicene on ag(111): A honeycomb lattice without dirac bands. *Phys. Rev. B*, 89:201416, May 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.89.201416.
- [126] M. X. Chen and M. Weinert. Revealing the substrate origin of the linear dispersion of silicene/ag(111). *Nano Letters*, 14(9):5189–5193, 2014. doi: 10.1021/nl502107v. PMID: 25115310.
- [127] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 108:245501, Jun 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.245501.
- [128] D. Kaltsas, L. Tsetseris, and A. Dimoulas. Structural evolution of single-layer films during deposition of silicon on silver: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(44):442001, 2012.
- [129] D. Kaltsas, L. Tsetseris, and A. Dimoulas. Silicene on metal substrates: A first-principles study on the emergence of a hierarchy of honeycomb structures. *Applied Surface Science*, 291:93 – 97, 2014. ISSN 0169-4332. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.115>. E-MRS 2013 Spring Meeting , Symposium I: The route to post-Si CMOS devices: from high mobility channels to graphene-like 2D nanosheets.
- [130] C. Leandri, G. L. Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. Dávila, M. Asensio, C. Ottaviani, and A. Cricenti. Self-aligned silicon quantum wires on ag(110). *Surface Science*, 574(1):L9 – L15, 2005. ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.052>.
- [131] C. Léandri, H. Oughaddou, B. Aufray, J. Gay, G. L. Lay, A. Ranguis, and Y. Garreau. Growth of si nanostructures on ag(001). *Surface Science*, 601(1):262 – 267, 2007. ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.09.030>.
- [132] H. Sahaf, L. Masson, C. Léandri, B. Aufray, G. Le Lay, and F. Ronci. Formation of a one-dimensional grating at the molecular scale by self-assembly of straight silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 90(26):263110, 2007. doi: 10.1063/1.2752125.
- [133] P. D. Padova, C. Leandri, S. Vizzini, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. L. Lay. Burning match oxidation process of silicon nanowires screened at the atomic scale. *Nano Letters*, 8(8):2299–2304, 2008. doi: 10.1021/nl800994s. PMID: 18624391.

-
- [134] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, C. Leandri, B. Aufray, S. Vizzini, and G. Le Lay. Growth of straight, atomically perfect, highly metallic silicon nanowires with chiral asymmetry. *Nano Letters*, 8(1):271–275, 2008. doi: 10.1021/nl072591y. PMID: 18092826.
- [135] G.-m. He. Atomic structure of si nanowires on ag(110): A density-functional theory study. *Phys. Rev. B*, 73:035311, Jan 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.035311.
- [136] G. L. Lay, B. Aufray, C. Léandri, H. Oughaddou, J.-P. Biberian, P. D. Padova, M. Dávila, B. Ealet, and A. Kara. Physics and chemistry of silicene nano-ribbons. *Applied Surface Science*, 256(2):524 – 529, 2009. ISSN 0169-4332. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.114>. Physics at Surfaces and Interface.
- [137] A. Kara, S. Vizzini, C. Leandri, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. LeLay. Silicon nano-ribbons on ag(110): a computational investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(4):045004, 2010.
- [138] G. min He. Adsorption of si on ag(001) from ab initio study. *Surface Science*, 603(13): 2021 – 2029, 2009. ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.03.023>.
- [139] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, and G. Le Lay. Graphene-like silicon nanoribbons on ag(110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18):183102, 2010. doi: 10.1063/1.3419932.
- [140] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22):223109, 2010. doi: 10.1063/1.3524215.
- [141] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, and U. Schwingenschlögl. Doped silicene: Evidence of a wide stability range. *EPL (Europhysics Letters)*, 95(1):17005, 2011.
- [142] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal’ko. Electrically tunable band gap in silicene. *Phys. Rev. B*, 85:075423, Feb 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.075423.
- [143] G. L. Lay, P. D. Padova, A. Resta, T. Bruhn, and P. Vogt. Epitaxial silicene: can it be strongly strained? *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(39):392001, 2012.
- [144] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B*, 42:9307–9318, Nov 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.42.9307.

-
- [145] D. J. Chadi and M. L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8: 5747–5753, Dec 1973. doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747.
- [146] A. Kara, H. B. Enriquez, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray, and H. Oughaddou. Physics of silicene stripes. *Glob. J. Phys. Chem.*, 2:145, 2011.
- [147] E. Cinquanta, E. Scalise, D. Chiappe, C. Grazianetti, B. van den Broek, M. Houssa, M. Fanciulli, and A. Molle. Getting through the nature of silicene: An sp²–sp³ two-dimensional silicon nanosheet. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(32):16719–16724, 2013. doi: 10.1021/jp405642g.
- [148] P. De Padova, O. Kubo, B. Olivieri, C. Quaresima, T. Nakayama, M. Aono, and G. Le Lay. Multilayer silicene nanoribbons. *Nano Letters*, 12(11):5500–5503, 2012. doi: 10.1021/nl302598x. PMID: 23057633.
- [149] P. D. Padova, J. Avila, A. Resta, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, P. Vogt, M. C. Asensio, and G. L. Lay. The quasiparticle band dispersion in epitaxial multilayer silicene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(38): 382202, 2013.
- [150] P. Vogt, P. Capiod, M. Berthe, A. Resta, P. De Padova, T. Bruhn, G. Le Lay, and B. Grandidier. Synthesis and electrical conductivity of multilayer silicene. *Applied Physics Letters*, 104(2):021602, 2014. doi: 10.1063/1.4861857.
- [151] S. Cahangirov, V. O. Özçelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci, and A. Rubio. Atomic structure of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ phase of silicene on ag(111). *Phys. Rev. B*, 90:035448, Jul 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.035448.
- [152] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Adsorbate-induced defect formation and annihilation on graphene and single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(4):941–944, 2009. doi: 10.1021/jp809228p. PMID: 19132838.
- [153] L. Tsetseris and S. Pantelides. Defect formation and hysteretic inter-tube displacement in multi-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(2):581 – 586, 2011. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.061>.
- [154] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Defect-related hysteresis in nanotube-based nanoelectromechanical systems. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):245, Mar 2011. ISSN 1556-276X. doi: 10.1186/1556-276X-6-245.

-
- [155] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Intermolecular bridges and carrier traps in defective c_{60} crystals. *Phys. Rev. B*, 84:195202, Nov 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.195202.
- [156] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer, and H.-J. Gao. Buckled silicene formation on ir(111). *Nano Letters*, 13(2):685–690, 2013. doi: 10.1021/nl304347w. PMID: 23330602.
- [157] N. Lu, Z. Li, and J. Yang. Electronic structure engineering via on-plane chemical functionalization: A comparison study on two-dimensional polysilane and graphane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38):16741–16746, 2009. doi: 10.1021/jp904208g.
- [158] L. C. Lew Yan Voon, E. Sandberg, R. S. Aga, and A. A. Farajian. Hydrogen compounds of group-iv nanosheets. *Applied Physics Letters*, 97(16):163114, 2010. doi: 10.1063/1.3495786.
- [159] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans. Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene. *Applied Physics Letters*, 98(22):223107, 2011. doi: 10.1063/1.3595682.
- [160] D. Jose and A. Datta. Structures and electronic properties of silicene clusters: a promising material for fet and hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:7304–7311, 2011. doi: 10.1039/C0CP02580A.
- [161] D. Kaltsas, T. Tsatsoulis, O. G. Ziogos, and L. Tsetseris. Response of silicene and germanene to uni-axial compression: Superstructures, polymorph nano-ribbons, and extreme bending. *The Journal of Chemical Physics*, 139(12):124709, 2013. doi: 10.1063/1.4822263.
- [162] E. Salomon and T. Angot. Modification of physical properties of silicon nanowires, grown onto ag(110), by selective adsorption: From atomic hydrogen to molecules. *Science of Advanced Materials*, 3(3):354–361, 2011. ISSN 1947-2935. doi: doi:10.1166/sam.2011.1165.
- [163] M. E. Dávila, A. Marele, P. D. Padova, I. Montero, F. Hennies, A. Pietzsch, M. N. Shariati, J. M. Gómez-Rodríguez, and G. L. Lay. Comparative structural and electronic studies of hydrogen interaction with isolated versus ordered silicon nanoribbons grown on ag(110). *Nanotechnology*, 23(38):385703, 2012.
- [164] H. Nakano, M. Ishii, and H. Nakamura. Preparation and structure of novel siloxene nanosheets. *Chem. Commun.*, pages 2945–2947, 2005. doi: 10.1039/B500758E.

-
- [165] H. Nakano, T. Mitsuoka, M. Harada, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno, and H. Nakamura. Soft synthesis of single-crystal silicon monolayer sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(38):6303–6306, 2006. doi: 10.1002/anie.200600321.
- [166] H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, and H. Nakano. Silicon nanosheets and their self-assembled regular stacking structure. *Journal of the American Chemical Society*, 132(8):2710–2718, 2010. doi: 10.1021/ja908827z. PMID: 20121277.
- [167] Y. Sugiyama, H. Okamoto, T. Mitsuoka, T. Morikawa, K. Nakanishi, T. Ohta, and H. Nakano. Synthesis and optical properties of monolayer organosilicon nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 132(17):5946–5947, 2010. doi: 10.1021/ja100919d. PMID: 20387885.
- [168] J. R. Dahn, B. M. Way, E. W. Fuller, W. J. Weydanz, J. S. Tse, D. D. Klug, T. Van Buren, and T. Tiedje. X-ray diffraction and x-ray absorption studies of porous silicon, siloxene, heat-treated siloxene, and layered polysilane. *Journal of Applied Physics*, 75(4):1946–1951, 1994. doi: 10.1063/1.356342.
- [169] S. Brutti, D. Nguyen-Manh, and D. Pettifor. Lattice stability of ca, sr and yb disilicides. *Intermetallics*, 14(12):1472 – 1486, 2006. ISSN 0966-9795. doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.061>.
- [170] L. Tsetseris and D. Kaltsas. Chemical routes to modify, uplift, and detach a silicene layer from a metal substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:5183–5187, 2014. doi: 10.1039/C3CP55529A.
- [171] L. Tsetseris and S. Pantelides. Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species? *Carbon*, 67:58 – 63, 2014. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.055>.
- [172] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. *ACS Nano*, 7(5):4414–4421, 2013. doi: 10.1021/nn4009406. PMID: 23506286.
- [173] L. Tsetseris. Functionalization of nanographenes: Metallic and insulating hexabenzocoronene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(2):1347–1352, 2014. doi: 10.1021/jp410570e.

-
- [174] G. A. Tritsarlis, E. Kaxiras, S. Meng, and E. Wang. Adsorption and diffusion of lithium on layered silicon for li-ion storage. *Nano Letters*, 13(5):2258–2263, 2013. doi: 10.1021/nl400830u. PMID: 23611247.
- [175] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Graphene nano-ribbon formation through hydrogen-induced unzipping of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 99(14):143119, 2011. doi: 10.1063/1.3648105.
- [176] G. Seifert, T. Köhler, H. M. Urbassek, E. Hernández, and T. Frauenheim. Tubular structures of silicon. *Phys. Rev. B*, 63:193409, Apr 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.193409.
- [177] G. Seifert, T. Kohler, Z. Hajnal, and T. Frauenheim. Tubular structures of germanium. *Solid State Communications*, 119(12):653 – 657, 2001. ISSN 0038-1098. doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00309-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00309-X).
- [178] S. Dick and G. Ohlinger. Crystal structure of calciumdisilicide, 3r-casi2. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 213(1-4):246 – 246, 1998. doi: <https://doi.org/10.1524/ncrs.1998.213.14.246>.
- [179] A. Nayad, S. Kaotar Hnawi, A. Hasnaoui, L. El Firdoussi, and M. Ait Ali. Calcium di-silicide: A potential precursor for chemical synthesis of functionalized bi-dimensional silicon materials. *Materials Today: Proceedings*, 2020. ISSN 2214-7853. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.703>.
- [180] F. Wöhler. Ueber verbindungen des siliciums mit sauerstoff und wasserstoff. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 127(3):257–274, 1863. doi: 10.1002/jlac.18631270302.
- [181] H. Kautsky. Über einige ungesättigte siliciumverbindungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 117(1):209–242, 1921. doi: 10.1002/zaac.19211170115.
- [182] A. Weiss, G. Beil, and H. Meyer. The topochemical reaction of casi2 to a two-dimensional subsiliceous acid $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (= kautskys' siloxene). *Zeitschrift für Naturforschung*, 34b: 25–30, 1979.
- [183] S. Yamanaka, H. Matsu-ura, and M. Ishikawa. New deintercalation reaction of calcium from calcium disilicide. synthesis of layered polysilane. *Materials Research Bulletin*, 31(3): 307 – 316, 1996. ISSN 0025-5408. doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00195-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00195-6).

-
- [184] U. Dettlaff-Weglikowska, W. Hönle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkbeiner, and J. Weber. Structure and optical properties of the planar silicon compounds polysilane and wöhler siloxene. *Phys. Rev. B*, 56:13132–13140, Nov 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.13132.
- [185] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, 75:153401, Apr 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.153401.
- [186] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1167130.
- [187] O. G. Ziogos and L. Tsetseris. Formation and properties of graphane superstructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(8):085301, 2013.
- [188] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Hydrogen uptake by graphene and nucleation of graphane. *Journal of Materials Science*, 47(21):7571–7579, Nov 2012. ISSN 1573-4803. doi: 10.1007/s10853-012-6447-6.
- [189] V. I. Artyukhov and L. A. Chernozatonskii. Structure and layer interaction in carbon monofluoride and graphane: A comparative computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(16):5389–5396, 2010. doi: 10.1021/jp1003566. PMID: 20369887.
- [190] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, and L. Colombo. Elastic properties of hydrogenated graphene. *Phys. Rev. B*, 82:235414, Dec 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.235414.
- [191] X.-D. Wen, L. Hand, V. Labet, T. Yang, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, A. R. Oganov, and A. O. Lyakhov. Graphane sheets and crystals under pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(17):6833–6837, 2011. ISSN 0027-8424. doi: 10.1073/pnas.1103145108.
- [192] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi. Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene. *The Journal of Chemical Physics*, 138(19):194702, 2013. doi: 10.1063/1.4804545.
- [193] G. G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, 76:075131, Aug 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.075131.
- [194] T. H. Osborn, A. A. Farajian, O. V. Pupyshcheva, R. S. Aga, and L. L. Y. Voon. Ab initio simulations of silicene hydrogenation. *Chemical Physics Letters*, 511(1):101 – 105, 2011. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.009>.

-
- [195] Y. Ding and Y. Wang. Electronic structures of silicene fluoride and hydride. *Applied Physics Letters*, 100(8):083102, 2012. doi: 10.1063/1.3688035.
- [196] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri. Dft investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(48):485502, 2012.
- [197] O. Pulci, P. Gori, M. Marsili, V. Garbuio, R. D. Sole, and F. Bechstedt. Strong excitons in novel two-dimensional crystals: Silicene and germanene. *EPL (Europhysics Letters)*, 98(3):37004, 2012.
- [198] P. Zhang, X. Li, C. Hu, S. Wu, and Z. Zhu. First-principles studies of the hydrogenation effects in silicene sheets. *Physics Letters A*, 376(14):1230 – 1233, 2012. ISSN 0375-9601. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.02.030>.
- [199] Y. Ma, Y. Dai, C. Niu, and B. Huang. Halogenated two-dimensional germanium: candidate materials for being of quantum spin hall state. *J. Mater. Chem.*, 22:12587–12591, 2012. doi: 10.1039/C2JM30960B.
- [200] S. Wang, L. Zhu, Q. Chen, J. Wang, and F. Ding. Stability and electronic structure of hydrogen passivated few atomic layer silicon films: A theoretical exploration. *Journal of Applied Physics*, 109(5):053516, 2011. doi: 10.1063/1.3553838.
- [201] L. Tsetseris, X. J. Zhou, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, and S. T. Pantelides. Hydrogen-related instabilities in mos devices under bias temperature stress. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 7(4):502–508, Dec 2007. ISSN 1530-4388. doi: 10.1109/TDMR.2007.910438.
- [202] L. Tsetseris and S. T. Pantelides. Morphology and defect properties of the ge-geo2 interface. *Applied Physics Letters*, 95(26):262107, 2009. doi: 10.1063/1.3280385.
- [203] J. Liu, Y. Yang, P. Lyu, P. Nachtigall, and Y. Xu. Few-layer silicene nanosheets with superior lithium-storage properties. *Advanced Materials*, 30(26):1800838, 2018. doi: 10.1002/adma.201800838.
- [204] C. He, L. Yu, L. Ding, H. Yao, Y. Chen, and Y. Hao. Lysine demethylase kdm3a regulates nanophotonic hyperthermia resistance generated by 2d silicene in breast cancer. *Biomaterials*, 255:120181, 2020. ISSN 0142-9612. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120181>.

-
- [205] H. Lin, W. Qiu, J. Liu, L. Yu, S. Gao, H. Yao, Y. Chen, and J. Shi. Silicene: Wet-chemical exfoliation synthesis and biodegradable tumor nanomedicine. *Advanced Materials*, 31(37): 1903013, 2019. doi: 10.1002/adma.201903013.
- [206] F. Wang, H. Duan, R. Zhang, H. Guo, H. Lin, and Y. Chen. Potentiated cytosolic drug delivery and photonic hyperthermia by 2d free-standing silicene nanosheets for tumor nanomedicine. *Nanoscale*, 12:17931–17946, 2020. doi: 10.1039/D0NR05214K.
- [207] H. Duan, H. Guo, R. Zhang, F. Wang, Z. Liu, M. Ge, L. Yu, H. Lin, and Y. Chen. Two-dimensional silicene composite nanosheets enable exogenous/endogenous-responsive and synergistic hyperthermia-augmented catalytic tumor theranostics. *Biomaterials*, 256: 120206, 2020. ISSN 0142-9612. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120206>.
- [208] D. Kaltsas, P. Pappas, and L. Tsetseris. Ab initio studies on the synthesis of functionalized 2d silicon sheets through the topochemical reaction of *casi*₂ with iodine and acetonitrile. 2021, to be submitted.
- [209] N. Gao, W. T. Zheng, and Q. Jiang. Density functional theory calculations for two-dimensional silicene with halogen functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:257–261, 2012. doi: 10.1039/C1CP22719J.
- [210] W.-B. Zhang, Z.-B. Song, and L.-M. Dou. The tunable electronic structure and mechanical properties of halogenated silicene: a first-principles study. *J. Mater. Chem. C*, 3: 3087–3094, 2015. doi: 10.1039/C4TC02758B.
- [211] D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber. Theoretical study of graphene doping mechanism by iodine molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21):12071–12078, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03246.
- [212] T. P. Kaloni, G. Schreckenbach, and M. S. Freund. Large enhancement and tunable band gap in silicene by small organic molecule adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(40):23361–23367, 2014. doi: 10.1021/jp505814v.
- [213] S. Kümmel and L. Kronik. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 80:3–60, Jan 2008. doi: 10.1103/RevModPhys.80.3.
- [214] X. Liu, L. Li, Q. Li, Y. Li, and F. Lu. Optical and mechanical properties of c, si, ge, and 3c–sic determined by first-principles theory using heyd–scuseria–ernzerhof functional. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6):1369 – 1376, 2013. ISSN 1369-8001. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.04.017>.

-
- [215] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22):224106, 2006. doi: 10.1063/1.2404663.
- [216] M. Spencer, J. S. and T. Morishita. *Silicene: structure, properties and applications*. Springer, 2016. ISBN 978-3-319-28342-5. doi: 10.1007/978-3-319-28344-9.
- [217] I. V. Lebedeva, A. V. Lebedev, A. M. Popov, and A. A. Knizhnik. Comparison of performance of van der waals-corrected exchange-correlation functionals for interlayer interaction in graphene and hexagonal boron nitride. *Computational Materials Science*, 128:45 – 58, 2017. ISSN 0927-0256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.11.011>.
- [218] M. Baskurt, M. Yagmurcukardes, F. M. Peeters, and H. Sahin. Stable single-layers of calcium halides (cax₂, x = f, cl, br, i). *The Journal of Chemical Physics*, 152(16):164116, 2020. doi: 10.1063/5.0006011.
- [219] F. Lu, W. Wang, X. Luo, X. Xie, Y. Cheng, H. Dong, H. Liu, and W.-H. Wang. A class of monolayer metal halogenides mx₂: Electronic structures and band alignments. *Applied Physics Letters*, 108(13):132104, 2016. doi: 10.1063/1.4945366.
- [220] G. Bhattacharyya, P. Garg, P. Bhauriyal, and B. Pathak. Density functional theory study of defect induced ferromagnetism and half-metallicity in cai₂ based monolayer for spintronics applications. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10):6152–6161, 2019. doi: 10.1021/acsanm.9b00967.
- [221] X.-F. Chen, L. Wang, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen, and Q.-F. Chen. Strain-tunable electronic, elastic, and optical properties of cai₂ monolayer: first-principles study. *Philosophical Magazine*, 100(15):1982–2000, 2020. doi: 10.1080/14786435.2020.1752407.
- [222] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, and E. J. Reed. Structural phase transitions in two-dimensional mo- and w-dichalcogenide monolayers. *Nature Communications*, 5:4214 EP –, Jul 2014. Article.
- [223] S. S. Chou, N. Sai, P. Lu, E. N. Coker, S. Liu, K. Artyushkova, T. S. Luk, B. Kaehr, and C. J. Brinker. Understanding catalysis in a multiphasic two-dimensional transition metal dichalcogenide. *Nature Communications*, 6:8311 EP –, Oct 2015. doi: 10.1038/ncomms9311. Article.

-
- [224] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, and M. Chhowalla. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer mos₂. *ACS Nano*, 6(8):7311–7317, 2012. doi: 10.1021/nn302422x. PMID: 22799455.
- [225] A. Enyashin, S. Gemming, and G. Seifert. Nanosized allotropes of molybdenum disulfide. *The European Physical Journal Special Topics*, 149(1):103–125, Oct 2007. ISSN 1951-6401. doi: 10.1140/epjst/e2007-00246-0.
- [226] T. Hu, R. Li, and J. Dong. A new (2×1) dimerized structure of monolayer 1t-molybdenum disulfide, studied from first principles calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 139(17):174702, 2013. doi: 10.1063/1.4827082.
- [227] I. Song, C. Park, and H. C. Choi. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers. *RSC Adv.*, 5:7495–7514, 2015. doi: 10.1039/C4RA11852A.
- [228] M. Calandra. Chemically exfoliated single-layer mos₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles. *Phys. Rev. B*, 88:245428, Dec 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.88.245428.
- [229] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, D. F. Ogletree, S. Aloni, J. Ji, S. Li, J. Li, F. M. Peeters, and J. Wu. Monolayer behaviour in bulk res₂ due to electronic and vibrational decoupling. *Nature Communications*, 5:3252 EP –, Feb 2014. Article.
- [230] W. Li and J. Li. Ferroelasticity and domain physics in two-dimensional transition metal dichalcogenide monolayers. *Nature Communications*, 7:10843 EP –, Feb 2016. Article.
- [231] F. Ersan, S. Cahangirov, G. Gököglu, A. Rubio, and E. Aktürk. Stable monolayer honeycomb-like structures of RuX₂ ($x = \text{S, Se}$). *Phys. Rev. B*, 94:155415, Oct 2016. doi: 10.1103/PhysRevB.94.155415.
- [232] M. Kan, J. Y. Wang, X. W. Li, S. H. Zhang, Y. W. Li, Y. Kawazoe, Q. Sun, and P. Jena. Structures and phase transition of a mos₂ monolayer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(3):1515–1522, 2014. doi: 10.1021/jp4076355.
- [233] D. Saha and S. Mahapatra. Atomistic modeling of the metallic-to-semiconducting phase boundaries in monolayer mos₂. *Applied Physics Letters*, 108(25):253106, 2016. doi: 10.1063/1.4954257.

-
- [234] X. Qian, J. Liu, L. Fu, and J. Li. Quantum spin hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science*, 346(6215):1344–1347, 2014. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1256815.
- [235] A. Singh, S. N. Shirodkar, and U. V. Waghmare. 1h and 1t polymorphs, structural transitions and anomalous properties of (mo,w)(s,se) 2 monolayers: first-principles analysis. *2D Materials*, 2(3):035013, 2015.
- [236] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. B*, 84:153402, Oct 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.153402.
- [237] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos₂ and other group-vi dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 108:196802, May 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.196802.
- [238] N. Zibouche, A. Kuc, J. Musfeldt, and T. Heine. Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications. *Annalen der Physik*, 526(9-10):395–401, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.201400137>.
- [239] F. Ma, G. Gao, Y. Jiao, Y. Gu, A. Bilic, H. Zhang, Z. Chen, and A. Du. Predicting a new phase (t'') of two-dimensional transition metal di-chalcogenides and strain-controlled topological phase transition. *Nanoscale*, 8:4969–4975, 2016. doi: 10.1039/C5NR07715J.
- [240] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys. Rev. B*, 82:094116, Sep 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.094116.
- [241] B. Ouyang, G. Lan, Y. Guo, Z. Mi, and J. Song. Phase engineering of monolayer transition-metal dichalcogenide through coupled electron doping and lattice deformation. *Applied Physics Letters*, 107(19):191903, 2015. doi: 10.1063/1.4934836.
- [242] B. Ouyang, Z. Mi, and J. Song. Bandgap transition of 2h transition metal dichalcogenides: Predictive tuning via inherent interface coupling and strain. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(16):8927–8935, 2016. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12677.
- [243] Y.-C. Lin, D. O. Dumcenco, Y.-S. Huang, and K. Suenaga. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered mos₂. *Nature Nanotechnology*, 9:391 EP –, Apr 2014. Article.

-
- [244] A. N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben, I. Popov, M. Weidenbach, R. Tenne, M. Bar-Sadan, and G. Seifert. New route for stabilization of 1t-ws₂ and mos₂ phases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50):24586–24591, 2011. doi: 10.1021/jp2076325.
- [245] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41):4893–4908, 2008. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/B800274F.
- [246] J. Mahmood, E. K. Lee, M. Jung, D. Shin, I.-Y. Jeon, S.-M. Jung, H.-J. Choi, J.-M. Seo, S.-Y. Bae, S.-D. Sohn, N. Park, J. H. Oh, H.-J. Shin, and J.-B. Baek. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nature Communications*, 6:6486 EP –, Mar 2015. Article.
- [247] L. Tsetseris. Phthalo-carbonitride: an ab initio prediction of a stable two-dimensional material. *2D Materials*, 3(2):021006, 2016.
- [248] L. Tsetseris. Functionalization of two-dimensional phthalo-carbonitride with metal atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:26088–26093, 2016. doi: 10.1039/C6CP04668A.
- [249] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz. Atomically thin mos₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, Sep 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [250] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, and M. Terrones. Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 48(1):56–64, 2015. doi: 10.1021/ar5002846. PMID: 25490673.
- [251] F. Ersan, G. Gökoglu, and E. Aktürk. Adsorption and diffusion of lithium on monolayer transition metal dichalcogenides (mos₂(1-x)se_{2x}) alloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28648–28653, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09034.
- [252] F. Ersan, Y. Kadioglu, G. Gökoglu, O. Üzengi Aktürk, and E. Aktürk. T-zrs nanoribbons: structure and electronic properties. *Philosophical Magazine*, 96(20):2074–2087, 2016. doi: 10.1080/14786435.2016.1189101.
- [253] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu. Superconductivity in the pbo-type structure α -fese. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38):14262–14264, 2008. ISSN 0027-8424. doi: 10.1073/pnas.0807325105.

-
- [254] J. Burmeister. Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 105:77 – 133, 1990. ISSN 0010-8545. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)80019-P](https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)80019-P).
- [255] X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, and S. Gao. Constructing magnetic molecular solids by employing three-atom ligands as bridges. *Chem. Commun.*, pages 281–294, 2008. doi: 10.1039/B708122G.
- [256] M. Wriedt and C. Näther. Rational design of bridging selenocyanates by thermal decomposition reactions. *Chemical Communications*, 46(26):4707–4709, 2010. ISSN 1359-7345. doi: 10.1039/C0CC00064G.
- [257] J. E. Jaffe, T. C. Kaspar, T. C. Droubay, T. Varga, M. E. Bowden, and G. J. Exarhos. Electronic and defect structures of cuscn. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19): 9111–9117, 2010. doi: 10.1021/jp101586q.
- [258] P. Pattanasattayavong, G. O. N. Ndjawa, K. Zhao, K. W. Chou, N. Yaacobi-Gross, B. C. O'Regan, A. Amassian, and T. D. Anthopoulos. Electric field-induced hole transport in copper(i) thiocyanate (cuscn) thin-films processed from solution at room temperature. *Chem. Commun.*, 49:4154–4156, 2013. doi: 10.1039/C2CC37065D.
- [259] L. Tsetseris. Copper thiocyanate: polytypes, defects, impurities, and surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(29):295801, 2016.
- [260] L. Tsetseris. Two-dimensional copper thio- and seleno-cyanates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:7837–7840, 2016. doi: 10.1039/C6CP00438E.
- [261] L. Tsetseris. Two-dimensional cyanates: stabilization through hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:14662–14666, 2016. doi: 10.1039/C6CP02613C.
- [262] D. Kaltsas and L. Tsetseris. Two-dimensional mo(sc_n)₂ : a novel mos₂ -variant. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(8):085702, 2017.
- [263] C. Boukouvala, D. Kaltsas, and L. Tsetseris. Two-dimensional thio- and seleno-cyanates of mo and w. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(48):485703, 2017.
- [264] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia,

-
- S. Scandolo, G. Scლაუzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [265] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [266] C. E. Vanderzee and A. S. Quist. Thiocyanogen: Its spectra and heat of formation in relation to structure. *Inorganic Chemistry*, 5(7):1238–1242, 1966. doi: 10.1021/ic50041a036.
- [267] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. doi: 10.1103/RevModPhys.82.3045.
- [268] Q. D. Gibson, L. M. Schoop, L. Muechler, L. S. Xie, M. Hirschberger, N. P. Ong, R. Car, and R. J. Cava. Three-dimensional dirac semimetals: Design principles and predictions of new materials. *Phys. Rev. B*, 91:205128, May 2015. doi: 10.1103/PhysRevB.91.205128.
- [269] H. Weng, X. Dai, and Z. Fang. Topological semimetals predicted from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(30):303001, 2016.
- [270] R. Novotný, P. Lošt’ák, L. Beneš, and J. Horák. Preparation and some physical properties of $\text{bi}_2\text{se}_3\text{-xsx}$ mixed crystals. *Journal of Crystal Growth*, 69(2):301 – 305, 1984. ISSN 0022-0248. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90336-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90336-1).
- [271] C. Iona, E. Hatzikraniotis, K. M. Paraskevopoulos, and T. Kyratsi. Synthesis and thermoelectric properties of low-x $\text{bi}_2\text{se}_3\text{-xs}_3$ series. *AIP Conference Proceedings*, 1203(1):997–1002, 2010. doi: 10.1063/1.3322598.
- [272] R. Jin, J. Liu, Y. Xu, G. Li, G. Chen, and L. Yang. Hierarchical $\text{bi}_2\text{se}_3\text{-xsx}$ microarchitectures assembled from ultrathin polycrystalline nanosheets: solvothermal synthesis and good electrochemical performance. *J. Mater. Chem. A*, 1:10942–10950, 2013. doi: 10.1039/C3TA12030A.
- [273] F. Mao, J. Guo, S. Zhang, F. Yang, Q. Sun, J. Ma, and Z. Li. Solvothermal synthesis and electrochemical properties of s-doped bi_2se_3 hierarchical microstructure assembled by stacked nanosheets. *RSC Adv.*, 6:38228–38232, 2016. doi: 10.1039/C6RA01301E.
- [274] Devender, P. Gehring, A. Gaul, A. Hoyer, K. Vaklinova, R. J. Mehta, M. Burghard, T. Borca-Tasciuc, D. J. Singh, K. Kern, and G. Ramanath. Harnessing topological band effects in bismuth telluride selenide for large enhancements in thermoelectric properties

-
- through isovalent doping. *Advanced Materials*, 28(30):6436–6441, 2016. doi: 10.1002/adma.201601256.
- [275] T. Zhu, L. Hu, X. Zhao, and J. He. New insights into intrinsic point defects in v_2vi_3 thermoelectric materials. *Advanced Science*, 3(7):1600004, 2016. doi: 10.1002/adv.201600004.
- [276] A. K. Bohra, S. Ahmad, R. Bhatt, A. Singh, S. Bhattacharya, R. Basu, P. Sarkar, K. N. Meshram, A. K. Debnath, P. Bhatt, S. K. Sarkar, P. K. Patro, K. Dasgupta, K. P. Muthe, and D. K. Aswal. Temperature driven unusual reversible p- to n-type conduction switching in $bi_2te_{2.7}se_{0.3}$. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 13(7):1900121, 2019. doi: 10.1002/pssr.201900121.
- [277] J. Dai, D. West, X. Wang, Y. Wang, D. Kwok, S.-W. Cheong, S. B. Zhang, and W. Wu. Toward the intrinsic limit of the topological insulator bi_2se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 117:106401, Aug 2016. doi: 10.1103/PhysRevLett.117.106401.
- [278] D. O. Scanlon, P. D. C. King, R. P. Singh, A. de la Torre, S. M. Walker, G. Balakrishnan, F. Baumberger, and C. R. A. Catlow. Controlling bulk conductivity in topological insulators: Key role of anti-site defects. *Advanced Materials*, 24(16):2154–2158, 2012. doi: 10.1002/adma.201200187.
- [279] D. West, Y. Y. Sun, H. Wang, J. Bang, and S. B. Zhang. Native defects in second-generation topological insulators: Effect of spin-orbit interaction on bi_2se_3 . *Phys. Rev. B*, 86:121201, Sep 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.121201.
- [280] L.-L. Wang, M. Huang, S. Thimmaiah, A. Alam, S. L. Bud’ko, A. Kaminski, T. A. Lograsso, P. Canfield, and D. D. Johnson. Native defects in tetradymite $bi_2(te_xse_{3-x})$ topological insulators. *Phys. Rev. B*, 87:125303, Mar 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.125303.
- [281] L. Xue, P. Zhou, C. X. Zhang, C. Y. He, G. L. Hao, L. Z. Sun, and J. X. Zhong. First-principles study of native point defects in bi_2se_3 . *AIP Advances*, 3(5):052105, 2013. doi: 10.1063/1.4804439.
- [282] S. Wang and P. Zhang. Native point defects in bi_2se_3 : A first-principles study. *Physics Letters A*, 384(14):126281, 2020. ISSN 0375-9601. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126281>.

-
- [283] H. Lin, T. Das, L. A. Wray, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil. An isolated dirac cone on the surface of ternary tetradymite-like topological insulators. *New Journal of Physics*, 13(9):095005, sep 2011. doi: 10.1088/1367-2630/13/9/095005.
- [284] P. Lošt'ák, J. Horák, and R. Novotný. Some optical properties of $\text{bi}_2\text{se}_3\text{xsx}$ single crystals. *physica status solidi (b)*, 131(1):K67–K71, 1985. doi: 10.1002/pssb.2221310154.
- [285] L.-J. Zhang, B.-P. Zhang, Z.-H. Ge, and C.-G. Han. Fabrication and properties of $\text{bi}_2\text{s}_3\text{-xsex}$ thermoelectric polycrystals. *Solid State Communications*, 162:48 – 52, 2013. ISSN 0038-1098. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.03.013>.
- [286] Y. Chen, D. Wang, Y. Zhou, Q. Pang, J. Shao, G. Wang, J. Wang, and L.-D. Zhao. Enhancing the thermoelectric performance of bi_2s_3 : A promising earth-abundant thermoelectric material. *Frontiers of Physics*, 14(1):13601, Sep 2018. ISSN 2095-0470. doi: 10.1007/s11467-018-0845-4.
- [287] X. Du, F. Cai, and X. Wang. Enhanced thermoelectric performance of chloride doped bismuth sulfide prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 587:6 – 9, 2014. ISSN 0925-8388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.185>.
- [288] A. A. Rahman, R. Huang, and L. Whittaker-Brooks. Distinctive extrinsic atom effects on the structural, optical, and electronic properties of $\text{bi}_2\text{s}_3\text{-xsex}$ solid solutions. *Chemistry of Materials*, 28(18):6544–6552, 2016. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02081.
- [289] L. Li, Y. Liu, J. Dai, H. Zhu, A. Hong, X. Zhou, Z. Ren, and J. Liu. Thermoelectric property studies on $\text{cuxbi}_2\text{ses}_2$ with nano-scale precipitates bi_2s_3 . *Nano Energy*, 12:447 – 456, 2015. ISSN 2211-2855. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.020>.
- [290] W. Liu, K. C. Lukas, K. McEnaney, S. Lee, Q. Zhang, C. P. Opeil, G. Chen, and Z. Ren. Studies on the $\text{bi}_2\text{te}_3\text{-bi}_2\text{se}_3\text{-bi}_2\text{s}_3$ system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci.*, 6:552–560, 2013. doi: 10.1039/C2EE23549H.
- [291] A. Kitakaze. Phase relation of some sulfide systems-(2). *Memoirs of the Faculty of Engineering*, 2017. doi: 10.1039/C8TC04587A.
- [292] X. Ma, D. Chang, C. Zhao, R. Li, X. Huang, Z. Zeng, X. Huang, and Y. Jia. Geometric structures and electronic properties of the $\text{bi}_2\text{x}_2\text{y}$ ($\text{x}, \text{y} = \text{o}, \text{s}, \text{se}, \text{and te}$) ternary compound family: a systematic dft study. *J. Mater. Chem. C*, 6:13241–13249, 2018. doi: 10.1039/C8TC04587A.

-
- [293] D. Kaltsas and L. in collaboration with Bar Ilan University. Tsetseris. 2021, to be submitted.
- [294] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22):9901–9904, 2000. doi: 10.1063/1.1329672.
- [295] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 104:057001, Feb 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.057001.
- [296] S. Nakajima. The crystal structure of Bi_2Te_3 - $x\text{Sb}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(3):479 – 485, 1963. ISSN 0022-3697. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90207-5).
- [297] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Wiley-Interscience, 1960.
- [298] P. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, R. Liu, S. D. Mahanti, and C. G. Olson. Electronic structure of Bi_2X_3 ($x = \text{S}, \text{Se}, \text{T}$) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission studies. *Phys. Rev. B*, 65:085108, Feb 2002. doi: 10.1103/PhysRevB.65.085108.
- [299] X. Luo, M. B. Sullivan, and S. Y. Quek. First-principles investigations of the atomic, electronic, and thermoelectric properties of equilibrium and strained Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 including van der waals interactions. *Phys. Rev. B*, 86:184111, Nov 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.184111.
- [300] J. Deng and Z.-Y. Zhao. Electronic structure and optical properties of bismuth chalcogenides Bi_2Q_3 ($Q = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) by first-principles calculations. *Computational Materials Science*, 142:312 – 319, 2018. ISSN 0927-0256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.10.032>.
- [301] I. A. Nechaev, R. C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, C. Friedrich, I. Aguilera, J. L. Mi, B. B. Iversen, S. Blügel, P. Hofmann, and E. V. Chulkov. Evidence for a direct band gap in the topological insulator Bi_2Se_3 from theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 87:121111, Mar 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.121111.

-
- [302] J. Black, E. Conwell, L. Seigle, and C. Spencer. Electrical and optical properties of some $m2v$ – $bn3vi$ – b semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(3):240 – 251, 1957. ISSN 0022-3697. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90090-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90090-2).
- [303] N. Yesugade, C. Lokhande, and C. Bhosale. Structural and optical properties of electrodeposited $bi2s3$, $sb2s3$ and $as2s3$ thin films. *Thin Solid Films*, 263(2):145 – 149, 1995. ISSN 0040-6090. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06577-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06577-6).
- [304] H.-C. Liao, M.-C. Wu, M.-H. Jao, C.-M. Chuang, Y.-F. Chen, and W.-F. Su. Synthesis, optical and photovoltaic properties of bismuth sulfide nanorods. *CrystEngComm*, 14: 3645–3652, 2012. doi: [10.1039/C2CE06154F](https://doi.org/10.1039/C2CE06154F).
- [305] C. N. Savory, A. M. Ganose, and D. O. Scanlon. Exploring the pbs – $bi2s3$ series for next generation energy conversion materials. *Chemistry of Materials*, 29(12):5156–5167, 2017. doi: [10.1021/acs.chemmater.7b00628](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00628).
- [306] R. J. Needs. First-principles calculations of self-interstitial defect structures and diffusion paths in silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(50):10437–10450, dec 1999. doi: [10.1088/0953-8984/11/50/332](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/50/332).
- [307] Y. Kim, G. Lee, N. Li, J. Seo, K. S. Kim, and N. Kim. Signature of multilayer growth of 2d layered $bi2se3$ through heteroatom-assisted step-edge barrier reduction. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1):51, Dec 2019. doi: [10.1038/s41699-019-0134-2](https://doi.org/10.1038/s41699-019-0134-2).
- [308] Y. S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, and R. J. Cava. p -type $bi2se3$ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Phys. Rev. B*, 79:195208, May 2009. doi: [10.1103/PhysRevB.79.195208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195208).
- [309] C. Mann, D. West, I. Miotkowski, Y. P. Chen, S. Zhang, and C.-K. Shih. Mapping the 3d surface potential in $bi2se3$. *Nature Communications*, 4(1):2277, Aug 2013. ISSN 2041-1723. doi: [10.1038/ncomms3277](https://doi.org/10.1038/ncomms3277).
- [310] M. Küpers, R. P. Stoffel, B. Bong, M. G. Herrmann, Z. Li, A. Meledin, J. Mayer, K. Friese, and R. Dronskowski. Preferred selenium incorporation and unexpected interlayer bonding in the layered structure of $sb2te3$ – $xsex$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 75(1-2):41–50, 2020. doi: [10.1515/znb-2019-0101](https://doi.org/10.1515/znb-2019-0101).
- [311] Y. Jiang, Y. Wang, J. Sagendorf, D. West, X. Kou, X. Wei, L. He, K. L. Wang, S. Zhang, and Z. Zhang. Direct atom-by-atom chemical identification of nanostructures and defects

-
- of topological insulators. *Nano Letters*, 13(6):2851–2856, 2013. doi: 10.1021/nl401186d. PMID: 23713705.
- [312] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2):65–83, Jun 2016. ISSN 2228-5326. doi: 10.1007/s40089-015-0176-1.
- [313] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230):706–710, Feb 2009. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/nature07719.
- [314] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1171245.
- [315] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, and J. Lou. Large-area vapor-phase growth and characterization of mos2 atomic layers on a sio2 substrate. *Small*, 8(7):966–971, 2012. doi: 10.1002/sml.201102654.
- [316] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong. Graphene transfer: key for applications. *Nanoscale*, 4:5527–5537, 2012. doi: 10.1039/C2NR31317K.
- [317] S. Papazoglou, Y. Raptis, S. Chatzandroulis, and I. Zergioti. A study on the pulsed laser printing of liquid-phase exfoliated graphene for organic electronics. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 117(1):301–306, Oct. 2014. doi: 10.1007/s00339-014-8260-3.
- [318] E. C. P. Smits, A. Walter, D. M. de Leeuw, and K. Asadi. Laser induced forward transfer of graphene. *Applied Physics Letters*, 111(17):173101, 2017. doi: 10.1063/1.5001712.
- [319] Y. Zhao, Q. Han, Z. Cheng, L. Jiang, and L. Qu. Integrated graphene systems by laser irradiation for advanced devices. *Nano Today*, 12:14 – 30, 2017. ISSN 1748-0132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.010>.
- [320] A. Roberts, D. Cormode, C. Reynolds, T. Newhouse-Illige, B. J. LeRoy, and A. S. Sandhu. Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 99(5):051912, 2011. doi: 10.1063/1.3623760.

-
- [321] S. Dhar, A. R. Barman, G. X. Ni, X. Wang, X. F. Xu, Y. Zheng, S. Tripathy, Ariando, A. Rusydi, K. P. Loh, M. Rubhausen, A. H. C. Neto, B. Ozyilmaz, and T. Venkatesan. A new route to graphene layers by selective laser ablation. *AIP Advances*, 1(2):022109, 2011. doi: 10.1063/1.3584204.
- [322] M. Currie, J. D. Caldwell, F. J. Bezares, J. Robinson, T. Anderson, H. Chun, and M. Tadger. Quantifying pulsed laser induced damage to graphene. *Applied Physics Letters*, 99(21):211909, 2011. doi: 10.1063/1.3663875.
- [323] J.-H. Yoo, J. Bin In, J. Bok Park, H. Jeon, and C. P. Grigoropoulos. Graphene folds by femtosecond laser ablation. *Applied Physics Letters*, 100(23):233124, 2012. doi: 10.1063/1.4724213.
- [324] B. Wetzal, C. Xie, P.-A. Lacourt, J. M. Dudley, and F. Courvoisier. Femtosecond laser fabrication of micro and nano-disks in single layer graphene using vortex bessel beams. *Applied Physics Letters*, 103(24):241111, 2013. doi: 10.1063/1.4846415.
- [325] F. Wakaya, T. Kurihara, N. Yurugi, S. Abo, M. Abe, and M. Takai. Maskless laser processing of graphene. *Microelectronic Engineering*, 141:203 – 206, 2015. ISSN 0167-9317. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.03.049>. Micro/Nano Fabrication 2014.
- [326] A. Gil-Villalba, C. Xie, R. Salut, L. Furfaro, R. Giust, M. Jacquot, P. A. Lacourt, J. M. Dudley, and F. Courvoisier. Deviation from threshold model in ultrafast laser ablation of graphene at sub-micron scale. *Applied Physics Letters*, 107(6):061103, 2015. doi: 10.1063/1.4928391.
- [327] R. Sahin, E. Simsek, and S. Akturk. Nanoscale patterning of graphene through femtosecond laser ablation. *Applied Physics Letters*, 104(5):053118, 2014. doi: 10.1063/1.4864616.
- [328] C. Cheng, R. He, C. Romero, J. R. Vazquez de Aldana, and F. Chen. Spontaneous micro-modification of single-layer graphene induced by femtosecond laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 111(24):241901, 2017. doi: 10.1063/1.4997343.
- [329] A. Vasquez, M. Alaghemandi, J. Zeng, P. Samolis, A. Sapp, S. Sharifzadeh, and M. Y. Sander. Femtosecond laser ablation of monolayer graphene with analysis of the structural deformations. In *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, pages 1–2, 2019.
- [330] A. Vasquez, P. Samolis, J. Zeng, and M. Y. Sander. Micro-structuring, ablation, and defect generation in graphene with femtosecond pulses. *OSA Continuum*, 2(10):2925–2934, Oct 2019. doi: 10.1364/OSAC.2.002925.

-
- [331] T. Dong, M. Sparkes, C. Durkan, and W. O'Neill. Evaluating femtosecond laser ablation of graphene on sio₂/si substrate. *Journal of Laser Applications*, 28(2):022202, 2016. doi: 10.2351/1.4944510.
- [332] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, and K. H. Bennemann. Theory for the ultrafast ablation of graphite films. *Phys. Rev. Lett.*, 87:015003, Jun 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.015003.
- [333] *Laser Shock Induced Nano-Patterning of Graphene*, volume ASME 2012 International Manufacturing Science and Engineering Conference of *International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 06 2012. doi: 10.1115/MSEC2012-7378.
- [334] Q.-L. Xiong, Z.-D. Sha, Q.-X. Pei, T. Kitamura, and Z.-H. Li. Thermal damage and ablation behavior of graphene induced by ultrafast laser irradiation. *Journal of Thermal Stresses*, 41(9):1153–1168, 2018. doi: 10.1080/01495739.2018.1461040.
- [335] V. A. Ermakov, A. V. Alaferdov, A. R. Vaz, E. Perim, P. A. S. Autreto, R. Paupitz, D. S. Galvao, and S. A. Moshkalev. Burning graphene layer-by-layer. *Scientific Reports*, 5(1):11546, Jun 2015. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/srep11546.
- [336] Y. Miyamoto, H. Zhang, and D. Tománek. Photoexfoliation of graphene from graphite: An ab initio study. *Phys. Rev. Lett.*, 104:208302, May 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.208302.
- [337] J. Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29(13):2044–2078, 2008. doi: 10.1002/jcc.21057.
- [338] R. Arifin, Y. Shibuta, K. Shimamura, F. Shimojo, and S. Yamaguchi. Ab initio molecular dynamics simulation of ethylene reaction on nickel (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(6):3210–3216, 2015. doi: 10.1021/jp512148b.
- [339] R. Arifin, Y. Shibuta, K. Shimamura, and F. Shimojo. First principles calculation of ch₄ decomposition on nickel (111) surface. *The European Physical Journal B*, 88(11):303, Nov 2015. ISSN 1434-6036. doi: 10.1140/epjb/e2015-60557-7.
- [340] K. Shimamura, T. Oguri, Y. Shibuta, S. Ohmura, F. Shimojo, and S. Yamaguchi. Ab initio study of dissociation reaction of ethylene molecules on ni cluster. *Journal of Physics: Conference Series*, 454:012022, aug 2013. doi: 10.1088/1742-6596/454/1/012022.

-
- [341] T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, and S. Yamaguchi. Ab initio molecular dynamics simulation of the dissociation of ethanol on a nickel cluster: Understanding the initial stage of metal-catalyzed growth of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(19):9983–9990, 2013. doi: 10.1021/jp403006m.
- [342] Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri, F. Shimojo, and S. Yamaguchi. Ab initio molecular dynamics simulation of dissociation of methane on nickel(111) surface: Unravelling initial stage of graphene growth via a cvd technique. *Chemical Physics Letters*, 565:92 – 97, 2013. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.02.038>.
- [343] Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri, F. Shimojo, and S. Yamaguchi. Low reactivity of methane on copper surface during graphene synthesis via cvd process: Ab initio molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 610-611:33 – 38, 2014. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.058>.
- [344] Y. He, H. Wang, S. Jiang, and Y. Mo. A first-principles study of the effect of surface oxygen during the early stage of graphene growth on a cu(111) surface. *Computational Materials Science*, 168:17 – 24, 2019. ISSN 0927-0256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.046>.
- [345] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, and J. Yang. First-principles thermodynamics of graphene growth on cu surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(36):17782–17787, 2011. doi: 10.1021/jp2006827.
- [346] T. Liang, M. R. Habib, Y. Kong, Y. Cai, H. Chen, D. Fujita, C.-T. Lin, Y. Liu, C. Yu, H. Su, Z. Feng, and M. Xu. Elucidation of heterogeneous graphene nucleation and growth through cu surface engineering. *Carbon*, 147:120 – 125, 2019. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.075>.
- [347] R. Arifin, Y. Shibuta, K. Shimamura, and F. Shimojo. First principles molecular dynamics simulation of graphene growth on nickel (111) surface. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 128:012032, apr 2016. doi: 10.1088/1757-899x/128/1/012032.
- [348] S. Chen, W. Xiong, Y. S. Zhou, Y. F. Lu, and X. C. Zeng. An ab initio study of the nickel-catalyzed transformation of amorphous carbon into graphene in rapid thermal processing. *Nanoscale*, 8:9746–9755, 2016. doi: 10.1039/C5NR08614K.
- [349] N. Tajima, T. Kaneko, J. Nara, and T. Ohno. A first principles study on the cvd graphene growth on copper surfaces: A carbon atom incorporation to graphene edges. *Surface*

Science, 653:123 – 129, 2016. ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.06.012>.

- [350] P. Wu, W. Zhang, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou. Communication: Coalescence of carbon atoms on cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *The Journal of Chemical Physics*, 133(7):071101, 2010. doi: 10.1063/1.3473045.
- [351] Z. Xu, G. Zhao, L. Qiu, X. Zhang, G. Qiao, and F. Ding. Molecular dynamics simulation of graphene sinking during chemical vapor deposition growth on semi-molten cu substrate. *npj Computational Materials*, 6(1):14, Mar 2020. ISSN 2057-3960. doi: 10.1038/s41524-020-0281-1.
- [352] S. Papazoglou, D. Kaltsas, A. Logotheti, A. Pesquera, A. Zurutuza, L. Tsetseris, and I. Zergioti. A direct transfer solution for digital laser printing of graphene. 2021, to be submitted.
- [353] S. M. Kozlov, F. Vines, and A. Görling. Bonding mechanisms of graphene on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7360–7366, 2012. doi: 10.1021/jp210667f.
- [354] F. Mittendorfer, A. Garhofer, J. Redinger, J. Klimeš, J. Harl, and G. Kresse. Graphene on ni(111): Strong interaction and weak adsorption. *Phys. Rev. B*, 84:201401, Nov 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.201401.
- [355] L. Adamska, Y. Lin, A. J. Ross, M. Batzill, and I. I. Oleynik. Atomic and electronic structure of simple metal/graphene and complex metal/graphene/metal interfaces. *Phys. Rev. B*, 85:195443, May 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.195443.
- [356] Q. Wang, L. Wei, M. Sullivan, S.-W. Yang, and Y. Chen. Graphene layers on cu and ni (111) surfaces in layer controlled graphene growth. *RSC Adv.*, 3:3046–3053, 2013. doi: 10.1039/C2RA23105K.
- [357] Y. Baskin and L. Meyer. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Phys. Rev.*, 100:544–544, Oct 1955. doi: 10.1103/PhysRev.100.544.
- [358] F. Zahid, L. Liu, Y. Zhu, J. Wang, and H. Guo. A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk mos₂. *AIP Advances*, 3(5):052111, 2013. doi: 10.1063/1.4804936.

-
- [359] N. Wakabayashi, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. Lattice dynamics of hexagonal mos_2 studied by neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 12:659–663, Jul 1975. doi: 10.1103/PhysRevB.12.659.
- [360] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Phys. Rev. B*, 79:085104, Feb 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.085104.
- [361] K. Hermann, editor. *Appendix E: Parameter Tables of Crystals*, pages 265–266. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. ISBN 9783527633296. doi: 10.1002/9783527633296.app5.
- [362] T. P. M. Goumans, A. Wander, W. A. Brown, and C. R. A. Catlow. Structure and stability of the (001) α -quartz surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:2146–2152, 2007. doi: 10.1039/B701176H.
- [363] L. Levien, C. T. Prewitt, and D. J. Weidner. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist*, 65(9-10):920–930, 10 1980. ISSN 0003-004X.
- [364] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, and C. Oshima. Atomic structure of monolayer graphite formed on ni(111). *Surface Science*, 374(1):61 – 64, 1997. ISSN 0039-6028. doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00785-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00785-6).
- [365] H. Kawanowa, H. Ozawa, T. Yazaki, Y. Gotoh, and R. Souda. Structure analysis of monolayer graphite on ni(111) surface by li^+ -impact collision ion scattering spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 10):6149–6152, oct 2002. doi: 10.1143/jjap.41.6149.
- [366] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, and M. Batzill. An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology*, 5(5):326–329, 2010. ISSN 1748-3395. doi: 10.1038/nnano.2010.53.
- [367] T. Chanier and L. Henrard. From carbon atom to graphene on cu(111): an ab-initio study. *The European Physical Journal B*, 88(2):5, Feb 2015. ISSN 1434-6036. doi: 10.1140/epjb/e2014-50587-0.
- [368] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen. Graphene on metals: A van der waals density functional study. *Phys. Rev. B*, 81:081408, Feb 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.081408.
- [369] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys. Rev. B*, 79:195425, May 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.195425.

-
- [370] X. Mi, V. Meunier, N. Koratkar, and Y. Shi. Facet-insensitive graphene growth on copper. *Phys. Rev. B*, 85:155436, Apr 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.155436.
- [371] H. I. Rasool, E. B. Song, M. J. Allen, J. K. Wassei, R. B. Kaner, K. L. Wang, B. H. Weiller, and J. K. Gimzewski. Continuity of graphene on polycrystalline copper. *Nano Letters*, 11(1):251–256, 2011. doi: 10.1021/nl1036403. PMID: 21117698.
- [372] J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, and J. W. Lyding. Effects of polycrystalline cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 11(11):4547–4554, 2011. doi: 10.1021/nl201566c. PMID: 21942318.
- [373] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac. Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation. *Carbon*, 68:440 – 451, 2014. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.020>.
- [374] R. Zhao, Y. Zhang, T. Gao, Y. Gao, N. Liu, L. Fu, and Z. Liu. Scanning tunneling microscope observations of non-ab stacking of graphene on ni films. *Nano Research*, 4(7): 712–721, Jul 2011. ISSN 1998-0000. doi: 10.1007/s12274-011-0127-8.
- [375] Y. Zhang, T. Gao, S. Xie, B. Dai, L. Fu, Y. Gao, Y. Chen, M. Liu, and Z. Liu. Different growth behaviors of ambient pressure chemical vapor deposition graphene on ni(111) and ni films: A scanning tunneling microscopy study. *Nano Research*, 5(6):402–411, Jun 2012. ISSN 1998-0000. doi: 10.1007/s12274-012-0221-6.
- [376] Y. Zhang, X. Sui, D.-L. Ma, K.-K. Bai, W. Duan, and L. He. Spin-polarized semiconducting band structure of monolayer graphene on Ni(111). *Phys. Rev. Applied*, 10:054043, Nov 2018. doi: 10.1103/PhysRevApplied.10.054043.
- [377] P. Serra and A. Piqué. Laser-induced forward transfer: Fundamentals and applications. *Advanced Materials Technologies*, 4(1):1800099, 2019. doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201800099>.
- [378] G.-M. Rignanese, A. De Vita, J.-C. Charlier, X. Gonze, and R. Car. First-principles molecular-dynamics study of the (0001) α – quartz surface. *Phys. Rev. B*, 61:13250–13255, May 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.13250.
- [379] M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille, Y. V. Shvyd’ko, H. D. Rüter, E. Gerdau, and P. Becker. Precise measurement of the lattice parameters of α -Al₂O₃ in the temperature range 4.5–250K using the Mössbauer wavelength standard. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4):1075–1081, Aug 2003. doi: 10.1107/S0021889803011051.

-
- [380] P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, and M. Gautier-Soyer. Determination of the α -ai2o3(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods. *Surface Review and Letters*, 05(01):321–324, 1998. doi: 10.1142/S0218625X98000591.
- [381] R. D. Felice and J. E. Northrup. Theory of the clean and hydrogenated $\text{al}_2\text{o}_3(0001)-(1\times 1)$ surfaces. *Phys. Rev. B*, 60:R16287–R16290, Dec 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.60.R16287.
- [382] A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano. yambo: An ab initio tool for excited state calculations. *Computer Physics Communications*, 180(8):1392–1403, 2009. ISSN 0010-4655. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.02.003>.
- [383] O. V. Sedelnikova, L. G. Bulusheva, and A. V. Okotrub. Ab initio study of dielectric response of rippled graphene. *The Journal of Chemical Physics*, 134(24):244707, 2011. doi: 10.1063/1.3604818.
- [384] W. Hu, Z. Li, and J. Yang. Structural, electronic, and optical properties of hybrid silicene and graphene nanocomposite. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15):154704, 2013. doi: 10.1063/1.4824887.
- [385] J. Y. Yang and L. H. Liu. Effects of interlayer screening and temperature on dielectric functions of graphene by first-principles. *Journal of Applied Physics*, 120(3):034305, 2016. doi: 10.1063/1.4959205.
- [386] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van hove peak in absorption. *Phys. Rev. B*, 81:155413, Apr 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.155413.
- [387] E. K. Chang, M. Rohlfing, and S. G. Louie. Excitons and optical properties of α -quartz. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2613–2616, Sep 2000. doi: 10.1103/PhysRevLett.85.2613.
- [388] O. I. Malyi, M. Boström, V. V. Kulish, P. Thiyam, D. F. Parsons, and C. Persson. Volume dependence of the dielectric properties of amorphous sio2. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:7483–7489, 2016. doi: 10.1039/C5CP06775H.
- [389] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1:104–113, 1934. doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [390] J. F. Janak. Proof that $\frac{\partial \epsilon}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 18:7165–7168, Dec 1978. doi: 10.1103/PhysRevB.18.7165.

-
- [391] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [392] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980. doi: 10.1139/p80-159.
- [393] L. A. Cole and J. P. Perdew. Calculated electron affinities of the elements. *Phys. Rev. A*, 25:1265–1271, Mar 1982. doi: 10.1103/PhysRevA.25.1265.
- [394] T. Chachiyo. Communication: Simple and accurate uniform electron gas correlation energy for the full range of densities. *The Journal of Chemical Physics*, 145(2):021101, 2016. doi: 10.1063/1.4958669.
- [395] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, Oct 1992. doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- [396] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [397] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [398] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975. doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [399] Clusius. Einführung in die quantenchemie. von h. hellmann. 350 s., 43 abb., 35 tab. franz deuticke, leipzig u. wien 1937. pr. geh. rm. 20,-. geb. rm. 22,-. *Angewandte Chemie*, 54 (11-12):156–156, 1941. doi: 10.1002/ange.19410541109.
- [400] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [401] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40:3616–3621, Aug 1989. doi: 10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [402] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C (2Nd Ed.): The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1992. ISBN 0-521-43108-5.

-
- [403] Jmol: an open-source java viewer for chemical structures in 3d. URL <http://www.jmol.org/>.
- [404] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 18(1), JAN 2010. ISSN 0965-0393. doi: {10.1088/0965-0393/18/1/015012}.
- [405] K. Momma and F. Izumi. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3):653–658, 2008. doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [406] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 30(4):917–926, 1959. doi: 10.1063/1.1730126.
- [407] P. R. Watson, M. A. Van Hove, and K. Hermann. Www picture gallery based on in the surface structure database (ssd, nist standard reference database 42).
- [408] T. Yokoyama and K. Takayanagi. Anomalous flipping motions of buckled dimers on the si(001) surface at 5 k. *Phys. Rev. B*, 61:R5078–R5081, Feb 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.R5078.
- [409] S. Ferrer, X. Torrelles, V. H. Etgens, H. A. van der Vegt, and P. Fajardo. Atomic structure of the $c(4 \times 2)$ surface reconstruction of ge(001) as determined by x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 75:1771–1774, Aug 1995. doi: 10.1103/PhysRevLett.75.1771.
- [410] H. Blum. Die kristallstruktur des wasserfreien magnesiumjodids und calciumjodids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22B(1):298–304, 1933. doi: doi:10.1515/zpch-1933-2225.

