



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων
Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών
Τομέας Φυσικής

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ ΣΚΛΗΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Ελευθερίας Γκογκόση

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ

Επιβλέπων

Λεωνίδα Τσέτσερης

Καθηγητής Σχολής ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Αθήνα, Απρίλιος 2024



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων
Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών
Τομέας Φυσικής

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΑΡΧΕΣ ΣΚΛΗΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Ελευθερίας Γκογκόση

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ

Τριμελής Συμβουλευτική
Επιτροπή

Τσέτσερης Λεωνίδας Καθηγητής Σχολής
ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Λιαροκάπης Ευθύμιος Ομότιμος
Καθηγητής Σχολής ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Βαρελογιάννης Γεώργιος Καθηγητής
Σχολής ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική
Επιτροπή

Τσέτσερης Λεωνίδας Καθηγητής Σχολής
ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Λιαροκάπης Ευθύμιος Ομότιμος
Καθηγητής Σχολής ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Βαρελογιάννης Γεώργιος Καθηγητής
Σχολής ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Γιαννόπαπας Βασίλειος Καθηγητής Σχολής
ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Ζεργιώτη Ιωάννα Καθηγήτρια Σχολής
ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Ράπτης Ιωάννης Καθηγητής Σχολής
ΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Βολωνάκης Γεώργιος Καθηγητής (Junior
Professor) Université de Rennes

Αθήνα, Απρίλιος 2024

Περίληψη

Η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες στην αναζήτηση υλικών που να συνδυάζουν κατάλληλα διαμορφωμένες μηχανικές, ηλεκτρονικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες με μικρό βάρος, μειούμενο λόγο επιφάνειας προς όγκο και μειούμενο ενεργειακό αποτύπωμα. Τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε ενεργειακά και περιβαλλοντικά βιώσιμες τεχνολογίες. Ενδεικτικά παραδείγματα εφαρμογών είναι: κβαντικοί υπολογιστές, ηλεκτρονικές διατάξεις, χρώματα και βαφές προστασίας, νανοφορέας φαρμάκων και πολλά άλλα.

Σημαντικό ρόλο στη φαρέτρα της έρευνας των διαδραματίζουν οι υπολογιστικές μέθοδοι προσομοίωσης, οι οποίες λειτουργούν επικουρικά στις πειραματικές δοκιμές. Ανάμεσά τους, η μέθοδος συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) στηρίζεται στα σταθερήματα Kohn-Sham καθώς και στις προγενέστερες προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock, και επιλύει αριθμητικά το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων. Η υλοποίηση της μεθόδου DFT αποτέλεσε τη βάση για τη μελέτη των θεμάτων που άπτονται της παρούσας διατριβής.

Το 2008 διαπιστώθηκε ότι τα σιδηρο-οξυπνικτίδα, ReOFeAs , (όπου Re σπάνια γαία) εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία T_c περί τα 55 K. Η υπεραγωγιμότητα σχετίστηκε με συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές παραμέτρους, καθώς και με μαγνητικές μεταβάσεις. Στο Κεφάλαιο 2 διαπιστώνεται ότι, υπό εξωτερική πίεση ~ 10 GPa, το υλικό SmOFeAs αποκτά τη δομή και τη μαγνητική συμπεριφορά των αντίστοιχων υπεραγωγών της οικογένειας ReOFeAs . Παράλληλα, περιγράφεται η συνεισφορά των υποκείμενων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων, ενώ επισημαίνεται η συσχέτιση λόγω ηλεκτρονικής ανταλλαγής μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων του υλικού, καθώς και η αύξηση στην πυκνότητα φορέων κοντά στο επίπεδο Fermi.

Σε μία άλλη οικογένεια υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας T_c , αυτής των χαλκοξειδίων, αναζητήθηκαν οι συνθήκες υπό τις οποίες το υλικό La_2CuO_4 μεταβαίνει στην κρυσταλλική φάση που σχετίζεται με την υπεραγωγιμότητα. Στο Κεφάλαιο 3, διαπιστώνεται ότι η υπεραγωγίμη ορθορομβική φάση προκύπτει ως μετάπτωση από τη μετασταθή τετραγωνική φάση μετά από σταδιακή μείωση του όγκου της κυψελίδας και ότι επιπλέον συμπίεση οδηγεί σε μία ακόμη μετάβαση σε τετραγωνική φάση.

Τα διβορίδια μετάλλων μετάπτωσης περιλαμβάνουν εξαιρετικά πυρίμαχα κεραμικά με ημι-μεταλλική συμπεριφορά. Επίσης είναι ιδανικά για χρήση σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Οι καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες διευρύνονται στην γενικότερη οικογένεια των τριμερών δομών AlB_2 . Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται η δυνατότητα συγκρότησης κενών τιτανίου στο υλικό TiB_2 , για πιθανή χρήση ως συσσωρευτή. Διαπιστώνεται ότι είναι η εφικτή η περιορισμένη δημιουργία και συσπείρωση συνδυασμένων κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου, οδηγώντας συνολικά σε υπερστοιχειομετρία βορίου. Στο ίδιο Κεφάλαιο εξετάζεται αν σύνθετη δομή, αποτελούμενη από μαγνητικά στρώματα MnB_2 με ενδιάμεσο στρώμα TiB_2 , μπορεί να βρει εφαρμογή ως ηλεκτρονική μνήμη. Με παραμετρική μεταβολή του πάχους είτε στο μαγνητικό είτε στο ενδιάμεσο στρώμα, διαπιστώνεται ασθενής αλληλεπίδραση λόγω ανταλλαγής σπιν και εξάρτηση του παράγοντα ανταλλαγής από τις διαστάσεις της διάταξης. Τέλος, επιβεβαιώνεται η θερμοδυναμική σταθερότητα νέων υλικών, των ετεροδομών CaAuAs - SrAuP , CaAuP - SrAuP και CaAuP - SrPdAs .

Τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης συγκεντρώνουν ευεργετικές ιδιότητες για χρήση σε φωτοβολταϊκά στοιχεία και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές: υψηλή ευκινησία φορέων, διαφάνεια, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία ή πίεση, χαμηλό κόστος παρασκευής και επεξεργασίας. Ωστόσο, η έρευνα καλείται να αντιπαρέλθει την πτώση απόδοσης των φωτοβολταϊκών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στο Κεφάλαιο 5 μελετάται η διάχυση εγγενών ατελειών στο δισδιάστατο MoO_3 . Αύξουσας της υποστοιχειομετρίας οξυγόνου, το

έργο εξόδου (η ελάχιστη ενέργεια για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου) μειώνεται και η προσρόφηση υγρασίας ευνοείται. Διαπιστώνεται ότι με προσρόφηση κατάλληλων μορίων όπως η καρβαζόλη, είναι δυνατή η απομάκρυνση του νερού και η διατήρηση του έργου εξόδου σε επιθυμητά επίπεδα.

Στο Κεφάλαιο 6 διερευνάται ο μηχανισμός προσρόφησης νερού στις ελεύθερες επιφάνειες του δισδιάστατου ZnO. Διαπιστώνεται ότι η δυνατότητα προσρόφησης νερού εξαρτάται από την κατεύθυνση της ελεύθερης επιφάνεια και αποκτά βαθμό επικάλυψης άνω του 50%, με ταυτόχρονη επίδραση στο έργο εξόδου.

Πρόσφατες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν αναδείξει τη δυνατότητα συνδυασμού διαφορετικών δισδιάστατων υλικών σε ετεροδομές van der Waals προς διαμόρφωση μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Στο Κεφάλαιο 7 επιβεβαιώνεται η θερμοδυναμική σταθερότητα ετεροδομών ανάμεσα σε υλικά με βάση το πυρίτιο και επιλεγμένα πνυκτίδια. Διαπιστώνεται ότι αφενός η συνοχή τους είναι συγκρίσιμη με αυτή του γραφίτη, αφετέρου διατηρούν τις ευεργετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες των επιμέρους υλικών.

Η παρούσα διατριβή συνεισφέρει στην έρευνα νέων νανο-σύνθετων υλικών, υποψήφιων για εφαρμογή σε τεχνολογίες αιχμής. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DFT, εκτιμά τη θερμοδυναμική τους σταθερότητα και τις ηλεκτρονικές και μαγνητικές τους ιδιότητες, και αποσκοπεί να προσανατολίσει την πειραματική έρευνα σε πιο στοχευμένες δοκιμές, μειώνοντας έτσι το κόστος και χρόνο της έρευνας μέχρι το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Λέξεις κλειδιά: Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας, DFT, πρώτες αρχές, υπεραγωγιμότητα, αντι-σιδηρομαγνητισμός, μεταβάσεις φάσης, συσχέτιση ανταλλαγής σπιν, σιδηρο-οξυπνικτίδια, χαλκοξειδία, διβορίδια

ABSTRACT

The present dissertation employed the use of Density functional theory (DFT) to address the properties of hard and multilayered materials which are involved in prominent technological aspects

The electronic, magnetic and structural properties of known or candidate high temperature superconductors were investigated. Namely, Sm,Nd,Ce-OFeAs compounds were considered under hydrostatic compression. At ~ 10 GPa pressure, SmOFeAs obtains the magnetic and Fe-As tetrahedron configuration of known superconducting oxypnictides. At the same time, the electron exchange/correlation between consecutive layers of the material is re-adjusted. In the case of La₂CuO₄, it was identified that the meta-stable low temperature tetragonal phase (LTT) is succeeded by the superconducting low temperature orthorhombic phase (LTO) phase when the pressure per unit cell becomes 6 GPa. When it is further increased to 10 GPa, a phase transition from LTO to high temperature tetragonal phase (HTT) should be expected.

Defect configuration in the overstoichiometric TiB_x, $x > 2$, was examined. Starting from pristine TiB₂, boron interstitials are energy-favorable up to the composition of TiB_{2.05} - as opposed to titanium vacancies that will not occur spontaneously. However, clustering of titanium vacancies can be favored in the overstoichiometric compound, provided repulsion of boron interstitials will not hamper the defect cluster.

Next, a configuration of MnB₂ slabs with TiB₂ spacer were considered, and the magnetic orientation of the MnB₂ layers was examined with increasing slab thickness. A weak interlayer exchange coupling (IEC) was identified. Evidently, the exchange constant, J , is affected by the finite dimensions of the problem and depends on a combination of extremal vectors in the inverse space.

Stacked heterostructures combining CaAuAs(P) with SrAuP and CaAuP with SrPdAs were found to yield different electronic behaviour than their parent compounds. The interaction between different slabs affects the configuration of honeycomb sheets and leads to non zero density of states at Fermi level. The intriguing Dirac points close to Γ center are maintained in the heterostructures as in the parent compounds, but they are not isolated from the crossing of fermi level of energy bands in the Γ -A direction.

The method of nudged elastic band was employed to verify trends for oxygen vacancy diffusion on MoO₃ (001) surface. The excess electrons stemming from the vacancy are reflected in the DOS diagram as peaks at the Fermi level. With increasing substoichiometry from MoO₃ to MoO₂, work function is reduced. In the MoO_{2.75} compound, surface vacancies tend to adsorb oxygen atoms of water molecules. The work function is hence reduced. Adsorption of Br-2PACz molecules at vacancy sites is energy favorable and may replace adsorbed water molecules. Moreover, it increases and maintains work function to satisfactory level, thus favoring use of Br-2PACz/MoO₃ composites in organic photovoltaics (OPVs).

The process of water adsorption on various planes of thin ZnO (wurtzite structure) and its effect on work function was investigated. It was concluded that plane (00 $\bar{1}$ 0) can adsorb water to the extent of more than 50% of surface coverage with subsequent reduction of the work function. The degree of water adsorption depends on the plane direction is followed by changes in charge distribution which evinces chemical interaction.

Recent experimental and theoretical studies have demonstrated that the combination of different two-dimensional materials in so-called van der Waals (vdW) heterostructures can lead to novel multifunctional systems. Previous pertinent works have focused so far mostly on heterostructures based on metal di-chalcogenides. Here we use first-principles density-functional theory calculations to probe the stability and electronic properties of vdW superlattices with different constituent blocks, e.g. pnictide- and silicon-based layered systems. Calculated interlayer cohesive energies suggest the feasibility to prepare these novel heterostructures. For example, graphene superlattices with silicane or germanane sheets have an interlayer cohesive energy which is comparable to that of graphite. Moreover, based on results for the electronic properties of the studied systems, we assess their suitability for particular types of applications.

Keywords: Density Functional Theory, DFT, Ab initio, superconductivity, anti-ferromagnetism, phase transitions, interlayer exchange coupling (IEC), iron-oxypnictides, cuprum oxides, diborides

Ευχαριστίες

Για την ευκαιρία ανάληψης της διατριβής και για την αναγνώριση και αποδοχή της πολυδιάστατης ανάγκης που οδήγησε σε αυτήν την αναζήτηση,

για την εξασφάλιση του απαραίτητου για την υλοποίηση ζωτικού χώρου και χρόνου,

για την υπομονή, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη στην ολοκλήρωση της διατριβής,

για την υποστήριξη στην ιεράρχηση προτεραιοτήτων και την ώθηση προς την ολοκλήρωση αυτού του πονήματος,

Ευχαριστώ από καρδιάς,

Καθέναν για τον ξεχωριστό του ρόλο,

Τον επιβλέποντα καθηγητή κο. Λεωνίδα Τσέτσερη

Τον Ομότιμο Καθηγητή κο. Ευθύμιο Λιαροκάπη και τον Καθηγητή κο. Γεώργιο Βαρελογιάννη,

Την ερευνητική ομάδα του κου. Τσέτσερη, ειδικότερα κο. Γιώργο Βολωνάκη και τον κο. Βαγγέλη Γκόλια,

Την οικογένειά μου, Γεωργία, Εμμανουήλ και Παναγιώτα Γκογκόση,

Τον προϊστάμενό μου κατά την σημαντικότερη περίοδο, κο. Ευάγγελο Ν. Νομικό

Τον προϊστάμενό μου κατά το πέρας της διατριβής, κο. Ευάγγελο Αδάμ

Την κα. Νίλυ Λεβή

Την κα. Βασιλική-Χριστίνα Λιάπη

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Ευχαριστίες	v
Περιεχόμενα	vi
1 Εισαγωγή.....	1
2 Σιδηρο – Οξυπνικτίδια «1111» με γενική μορφή ReOFeAs (Re: σπάνια γαία).....	4
2.1 Γενικά.....	4
2.1.1 Κρυσταλλική Δομή	4
2.1.2 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες.....	6
2.1.3 Μηχανικές Ιδιότητες	9
2.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής ReOFeAs	12
2.2.1 Η επίδραση της υδροστατικής πίεσης στη δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των 1111-σιδηρο-οξυπνικτιδίων.....	12
2.2.1.1 Σκοπός.....	12
2.2.1.2 Μέθοδος και καθορισμός παραμέτρων του προβλήματος.....	12
2.2.1.3 Αποτελέσματα.....	14
2.2.1.4 Συμπεράσματα	33
3 Το Υλικό La₂CuO₄.....	35
3.1 Γενικά.....	35
3.1.1 Κρυσταλλική Δομή	35
3.1.2 Μηχανική συμπεριφορά.....	35
3.1.3 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες.....	38
3.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με το Υλικό La₂CuO₄	38
3.2.1 Διερεύνηση των μεταβάσεων κρυσταλλικών φάσεων υπό την άσκηση πίεσης.....	38
3.2.1.1 Σκοπός.....	38
3.2.1.2 Μέθοδος	39
3.2.1.3 Αποτελέσματα.....	40
3.2.1.4 Συμπεράσματα	45
4 Υλικά της Μορφής AlB₂.....	46
4.1 Γενικά.....	46
4.1.1 Κρυσταλλική Δομή	47

4.1.2	Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες.....	49
4.1.3	Μηχανική Συμπεριφορά.....	52
4.2	Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής AlB_2	53
4.2.1	Μελέτη ατελειών σε υπερ-πλέγμα $TiB_{x, x>2}$	53
4.2.1.1	Σκοπός.....	53
4.2.1.2	Σύμπλεγμα Κενών Τιτανίου.....	53
4.2.1.3	Σύμπλεγμα Προσμίξεων Βορίου ή/και Κενών Τιτανίου.....	57
4.2.2	Αλληλεπίδραση λόγω Ανταλλαγής (Interlayer Exchange Coupling – IEC) στη Δομή “Sandwich” TiB_2 - MnB_2	63
4.2.2.1	Σκοπός.....	63
4.2.2.2	Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος.....	63
4.2.2.3	Επίδραση πλάτους ενδιάμεσου στρώματος TiB_2 στις μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος.....	65
4.2.2.4	Επίδραση πλάτους ενδιάμεσου στρώματος TiB_2 στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος.....	66
4.2.3	Μελέτη κρυσταλλικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων σε συστήματα της μορφής AlB_2 και σε πιθανές ετεροδομές τους.....	73
4.2.3.1	Σκοπός.....	73
4.2.3.2	Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος.....	73
4.2.3.3	Αποτελέσματα.....	74
4.2.3.4	Συμπεράσματα.....	88
5	Το Υλικό MoO_3 (Δισδιάστατο Οξείδιο)	89
5.1	Γενικά	89
5.1.1	Κρυσταλλική Δομή.....	89
5.1.2	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	91
5.2	Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής A_xO_y	94
5.2.1	Επίδραση ατελειών στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x}	94
5.2.1.1	Σκοπός.....	94
5.2.1.2	Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος.....	94
5.2.1.3	Αποτελέσματα – Συμπεράσματα.....	95
6	Το Υλικό ZnO (Ημιαγωγός ευρέος χάσματος II-VI)	108
6.1	Γενικά	108
6.1.1	Κρυσταλλική Δομή.....	108
6.1.2	Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	109
6.2	Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά ZnO	111
6.2.1	Προσρόφηση μορίων νερού σε ελεύθερη επιφάνεια του χαμηλοδιάστατου ZnO	111
6.2.1.1	Σκοπός.....	111
6.2.1.2	Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος.....	111
6.2.1.3	Αποτελέσματα – Συμπεράσματα.....	112

7	Ετεροδομές Van der Waals.....	127
7.1	Γενικά.....	127
7.1.1	Κρυσταλλική Δομή.....	129
7.1.2	Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες.....	133
7.2	Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τις Ετεροδομές Van der Waals.....	138
7.2.1	Θερμοδυναμική Σταθερότητα και Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ετεροδομών Van Der Waals	138
7.2.1.1	Σκοπός.....	138
7.2.1.2	Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος	138
7.2.1.3	Αποτελέσματα – Συμπεράσματα	139
	Σύνοψη.....	147
	Παράρτημα.....	149
	Ένθετο για τη Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας - Αριθμητική Επίλυση της Εξίσωσης Schrödinger για πολυηλεκτρονικά Άτομα.....	149
	Απόδειξη 1 ^{ου} θεωρήματος Kohn-Hohenmber	151
	Τα τροχιακά Kohn – Sham	152
	Προσεγγίσεις για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger –	152
	Αλληλεπιδράσεις van der Waals	158
	Οι θέσεις ισορροπίας των ιόντων.....	158
	Το μοντέλο Hubbard για αντισιδηρομαγνητικά υλικά	159
	Βιβλιογραφία.....	161

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2-1 – Η άσκηση εξωτερικής πίεσης ή χημικής προέλευσης εσωτερική πίεση (λόγω κενών οξυγόνου ή αντικατάστασης οξυγόνου με φθόριο ή υδρογόνου) μπορεί να οδηγήσει τα σιδηρο-οξυπνικτίδια σε υπεραγώγιμη φάση _____	4
Πίνακας 2-2 – Κρυσταλλικές παράμετροι για τα υπό μελέτη υλικά και σύγκριση με υπάρχουσες εργασίες [22], [13], [21] _____	5
Πίνακας 2-3 – Συχνότητα ταλάντωσης φωνονίων $\omega(k=0)$ στο κέντρο της ζώνης Brillouin για σιδηρο-οξυπνικτίδια _____	10
Πίνακας 2-4 – Προσδιορισμός της ενέργειας van der Waals μεταξύ των λανθανίδων στη μοναδιαία κυψελίδα ReOFeAs _____	16
Πίνακας 2-5 – Μεταβολή πλεγματικών παραμέτρων της θεμελιώδους κυψελίδας SmOFeAs και NdOFeAs από την υδροστατική πίεση _____	18
Πίνακας 2-6 – SmOFeAs: Η αντισιδηρομαγνητική φάση AFM1 παραμένει ενεργειακά χαμηλότερη με τη σταδιακή αύξηση της εξωτερικής πίεσης (NM: Μη μαγνητική φάση, FM: Σιδηρομαγνητική φάση, AFM1: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο πρώτος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά, AFM2: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο δεύτερος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά) _____	21
Πίνακας 2-7 – CeOFeAs: Η αντισιδηρομαγνητική φάση AFM1 παραμένει ενεργειακά χαμηλότερη με τη σταδιακή αύξηση της εξωτερικής πίεσης (NM: Μη μαγνητική φάση, FM: Σιδηρομαγνητική φάση, AFM1: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο πρώτος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά, AFM2: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο δεύτερος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά) _____	22
Πίνακας 2-8 – z συνιστώσα της μαγνητικής ροπής σπιν για τα μεταλλικά άτομα Re, Fe. Οι κυψελίδες θεωρούνται ελεύθερες τάσεων _____	22
Πίνακας 2-9 – z συνιστώσα της μαγνητικής ροπής σπιν για τα μεταλλικά άτομα Re, Fe. Οι κυψελίδες θεωρούνται υπό πίεση $P=10$ GPa _____	22
Πίνακας 3-1 – Κρυσταλλικές παράμετροι για τις τρεις φάσεις στις οποίες απαντάται το υλικό La_2CuO_4 [7] _____	37
Πίνακας 4-1 – Σταθερότητα φάσεων διβοριδίων μετάπτωσης δομής AlB_2 [83] _____	47
Πίνακας 4-2 – Υπολογιστικές και πειραματικές εκτιμήσεις για τις ελαστικές σταθερές του TiB_2 _____	52
Πίνακας 4-3 – Κενά Τιτανίου σε υπερ-πλέγμα TiB_2 : Έλεγχος σύγκλισης E_i ως προς k-points _____	54
Πίνακας 4-4 – Κενά Τιτανίου σε υπερ-πλέγμα TiB_2 : Έλεγχος σύγκλισης E_i ως προς E_{cut} _____	54
Πίνακας 4-5 – Διαδοχικοί δακτύλιοι έξι (α) και επτά (β) κενών Ti (μωβ σφαίρες) σε πλέγμα TiB_2 _____	56
Πίνακας 4-6 – Ορθογωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών. _____	56
Πίνακας 4-7 – Πολυγωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών. _____	57
Πίνακας 4-8 – Τριγωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών. _____	57
Πίνακας 4-9 – Προσμίξεις Βορίου σε TiB_2 _____	57
Πίνακας 4-10 – Γραμμική διάταξη ατελειών σε ένα στρώμα τιτανίου όπως αναπαρίστανται στο Σχήμα 4-8 ^a _____	58
Πίνακας 4-11 – Γραμμική διάταξη ατελειών σε ένα στρώμα τιτανίου όπως αναπαρίστανται στο Σχήμα 4-8 ^b _____	58

Πίνακας 4-12 – Κατασκευή κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου ακολουθώντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός προσμίξεων να μην υπερβαίνει τον αριθμό κενών _____	59
Πίνακας 4-13 – Κατασκευή κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου ακολουθώντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός κενών να μην υπερβαίνει τον αριθμό προσμίξεων _____	59
Πίνακας 4-14 – Διαδοχική κατασκευή ατελειών πληρώντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός προσμίξεων να μην υπερβαίνει τον αριθμό κενών. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχή υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών. _____	60
Πίνακας 4-15 – Διαδοχική κατασκευή ατελειών πληρώντας τη συνθήκη ο αριθμός κενών να μην υπερβαίνει τον αριθμό προσμίξεων. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχή υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών. _____	61
Πίνακας 4-16 – Κρυσταλλικές Παράμετροι των TiB_2 και MnB_2 (αριθμητικά αποτελέσματα και σύγκριση με βιβλιογραφία) _____	64
Πίνακας 4-17 – Μεταβολή του πλάτους ενδιάμεσου στρώματος σε $TiB_2 - MnB_2$ Sandwich _____	66
Πίνακας 4-18 – Προσδιορισμός της περιόδου του παράγοντα ανταλλαγής μέσω των <i>extremal vectors</i> _____	70
Πίνακας 4-19 – Μεταβολή του πλάτους μαγνητικών στρωμάτων σε $TiB_2 - MnB_2$ Sandwich _____	72
Πίνακας 4-20 – Ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης και χαλαρωμένες πλεγματικές παράμετροι για τις αλλοτροπικές μορφές I, II των υπό μελέτη υλικών – Σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα _____	74
Πίνακας 4-21 – Κατανομή φορτίου <i>Lowdin</i> ανά τροχιακό για τις δομές $CaAuAs$, $CaAuP$ και $CaZnSi$. _____	79
Πίνακας 4-22 - Κατανομή φορτίου <i>Lowdin</i> ανά τροχιακό για τις δομές $SrPdAs$ και $SrAuP$. _____	81
Πίνακας 4-23 – Κατανομή φορτίου <i>Lowdin</i> στις ετεροδομές $CaAuAs-SrAuP$ και $CaAuP-SrAuP$ _____	85
Πίνακας 4-24 – Κατανομή φορτίου <i>Lowdin</i> στις ετεροδομές $CaAuP-SrPdAs$ _____	85
Πίνακας 5-1 – Κρυσταλλικές παράμετροι $\alpha-MoO_3$ (σύγκριση με βιβλιογραφία) _____	90
Πίνακας 5-2 – Κρυσταλλικές παράμετροι της δομής $\beta-MoO_3$ (σύγκριση με βιβλιογραφία) _____	91
Πίνακας 6-1 – Εξάρτηση της ενέργειας προσρόφησης, E_{ads} , από τον αριθμό μορίων νερού που αντιδρούν με την ελεύθερη επιφάνεια (0010) του ZnO και εξέλιξη της ενέργειας συνοχής, E_i , ενός μορίου νερού με την υπάρχουσα διαμόρφωση _____	115
Πίνακας 6-2 – Εξάρτηση της ενέργειας προσρόφησης, E_{ads} , από τον αριθμό μορίων νερού που αντιδρούν με την ελεύθερη επιφάνεια (0010) του ZnO και εξέλιξη της ενέργειας συνοχής, E_i , ενός μορίου νερού με την υπάρχουσα διαμόρφωση _____	125
Πίνακας 7-1 – Δισδιάστατα υλικά με παρόμοια πλεγματική σταθερά _____	129

1 Εισαγωγή

Η αδιάκοπη έρευνα για την εφαρμογή προηγμένων υλικών με ενισχυμένες ιδιότητες σε τεχνολογίες αιχμής επικεντρώνει το επιστημονικό ενδιαφέρον στη διερεύνηση ατομικών και μοριακών αλληλεπιδράσεων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους/αγωγιμότητας σε ένα περιοδικό κρύσταλλο (η δομή των ενεργειακών ζωνών) καθορίζει την σταθερότητα ενός υλικού, την παρουσία ηλεκτρικής ή/και μαγνητικής ροπής, το έργο εξόδου και τις ιδιότητες μεταφοράς. Η κρυσταλλική δομή ενός υλικού συνδέεται συχνά με μεταβάσεις φάσης, όπως η εμφάνιση υπεραγωγιμότητας υψηλών θερμοκρασιών.

Τεχνολογίες μεγάλης κλίμακας των υπεραγώγιμων υλικών (όπως η μεταφορά ηλεκτρικής ισχύος σε μεγάλες αποστάσεις) συναντούν ένα σημαντικό εμπόδιο: την εξαιρετικά χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , στην οποία τα υλικά μεταβαίνουν σε υπεραγώγιμη κατάσταση. Για τους κλασσικούς υπεραγωγούς, είναι αναγκαία η χρήση υγρού ηλίου και η ψύξη σε θερμοκρασία περί τα 4.2 K. Ως αποτέλεσμα της επισταμένης έρευνας των τελευταίων δεκαετιών, έχουν προσδιοριστεί υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών T_c , περί τα 70 K, που να επιτρέπουν τη χρήση του υγρού αζώτου ως ψυκτικού μέσου. Το υγρό άζωτο παρασκευάζεται, μεταφέρεται και αποθηκεύεται με πολύ μεγαλύτερη ευκολία, γεγονός που διευρύνει εξαιρετικά το πεδίο νέων υπεραγώγιμων εφαρμογών. Η σημαντικότερη, ίσως, καμπή στην έρευνα της υπεραγωγιμότητας έλαβε χώρο το 1986, όταν οι Bednorz και Muller ανακάλυψαν ότι η υποστοιχειομετρία οξυγόνου στην ένωση $BaLaCuO$ συνοδεύεται από υπεραγωγιμότητα με κρίσιμη θερμοκρασία T_c 30K [1]. Επιπλέον, ανέδειξαν τη συνεισφορά των οπών (οιωνεί φορέων θετικού φορτίου λόγω ελείμματος ηλεκτρονίων) στην προέλευση και ερμηνεία της υπεραγωγιμότητας και τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ το 1987. Έκτοτε, έχει αναδειχθεί πλήθος σύγχρονων υπεραγωγών από οικογένειες των κεραμικών χαλκοξειδίων [2], [3], [4] και των σιδηροπνυκτιδίων [5], [6]. Το κοινό χαρακτηριστικό στους υπεραγωγούς αυτούς είναι η υπό/υπέρ στοιχειομετρία οξυγόνου ή άλλων μικρών μορίων και η επαγόμενη αλλαγή στις θέσεις των ιόντων και την εσωτερική πίεση του κρυστάλλου. Τα σιδηρο-οξυπνικτίδια, με γενικό τύπο $ReOFeAs$, εμφανίζουν κατά περίπτωση υπεραγωγιμότητα σε υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες T_c , από 26 έως 55 K. Το υλικό La_2CuO_4 ανήκει στην οικογένεια των χαλκοξειδίων. Εμφανίζει υπεραγωγιμότητα με κρίσιμη θερμοκρασία 33K στην ορθορομβική φάση (LTO). Έχει διαπιστωθεί ωστόσο ότι, αναλόγως των συνθηκών παρασκευής και της θερμοκρασίας, το υλικό κρυσταλλώνεται στη μετασταθή τετραγωνική φάση (LTT) και στην τετραγωνική φάση (HTT) [7]. Στις φάσεις αυτές δεν εμφανίζει υπεραγωγιμότητα. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, επιχειρήθηκε συσχετίστηκε η πίεση που αναπτύσσεται στον κρύσταλλο του La_2CuO_4 ή αντιπροσωπευτικών σιδηρο-οξυπνικτιδίων ($Sm,Nd,Ce-OFeAs$) με τις κρυσταλλικές παραμέτρους και την ηλεκτρονική ή/και μαγνητική συμπεριφορά.

Σε μία άλλη κατηγορία κεραμικών, τα υλικά που κρυσταλλώνονται σύμφωνα με τη δομή AlB_2 , συνδυάζεται ποικιλία ευνοϊκών ιδιοτήτων για χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές και ευκολία παρασκευής. Τα μεταβατικά διβορίδια είναι εξαιρετικά πυρίμαχα (Ultra-high Temperature Ceramics UHTCs) και έχουν χρησιμοποιηθεί για αμυντικούς σκοπούς και διαστημικές αποστολές [8]. Διβορίδια όπως TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 αποκαλούνται και μεταλλικά κεραμικά, λόγω της αξιοσημείωτης ηλεκτρικής

αγωγιμότητας. Σε συνδυασμό με τη μεγάλη σκληρότητα, τα υψηλά σημεία τήξεως και τη χαμηλή περιεκτικότητα σε ατέλειες, αποτελούν καλές επιλογές υλικού για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων [9]. Ακόμα και η ύπαρξη ενδογενών ατελειών, συγκεκριμένα η υπερστοιχειομετρία βορίου που παρατηρείται σε μεγάλης έκτασης δομές TiB_x , $x > 2$, θα μπορούσε να καταστήσει το υλικό κατάλληλο για χρήση ως συσσωρευτή, με προϋπόθεση την ανάλογη συγκρότηση συμπλεγμάτων κενών/ατελειών. Οι αντι-σιδηρομαγνητικές μεταβάσεις που παρατηρούνται στο υλικό MnB_2 , θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμες σε διατάξεις μνήμης. Οι πολυμορφικές δομές $CaAuAs$, $CaAuP$, $CaZnSi$, $SrAuP$ και $SrPdAs$, που ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια AlB_2 , εμφανίζουν ημι-μεταλλική συμπεριφορά. Δεδομένης της ευκολίας παρασκευής τους και των επιθυμητών μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, διερευνήθηκε ο συνδυασμός τους σε ετεροδομές και πώς αυτός διαμορφώνει το ενεργειακό χάσμα και την πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Ο συνδυασμός διαφορετικών δισδιάστατων υλικών στις επονομαζόμενες ετεροδομές van der Waals (vdW) είναι ένα πεδίο που συγκεντρώνει το πρόσφατο ερευνητικό ενδιαφέρον με σκοπό την παρασκευή νέων συστημάτων με ποικιλία λειτουργιών. Τα διχαλκογενίδια έχουν πρωτοστατήσει μέχρι τώρα στις σχετικές μελέτες. Στα πλαίσια της διατριβής, η έρευνα διευρύνθηκε στο συνδυασμό στρωμάτων από διαφορετικές οικογένειες υλικών, π.χ. πνικτίδια και υλικά με βάση το πυρίτιο, επιβεβαιώθηκε η θερμοδυναμική τους σταθερότητα και προσδιορίστηκαν οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

Τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης κρυσταλλώνονται σε δισδιάστατα ή τρισδιάστατα πλέγματα που σχηματίζονται από τη στοίβαξη μοναδιαίων οκταέδρων ή τετραέδρων [10]. Στα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης τα ιόντα O^{2-} είναι ισχυρά πολωμένα, γεγονός που επιτρέπει εξαιρετικές διεπιφανειακές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνταν εδώ και χιλιετίες ως χρωστικές ουσίες, στρώματα μόνωσης, λιπαντικά και άλλα. Σήμερα, αξιοποιούνται επιπλέον σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, κυρίως ως στρώματα μεταφοράς οπών. Μεταξύ αυτών, το τριοξείδιο του μολυβδενίου, MoO_3 , υπόσχεται λύση σε ένα βασικό μειονέκτημα των φωτοβολταϊκών διατάξεων, ήτοι στη δραματική υποβάθμιση της απόδοσής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος [11]. Η υποστοιχειομετρία οξυγόνου είναι συνήθης ενδογενής ατέλεια στο υλικό MoO_3 . Με σκοπό τον σχεδιασμό υψηλής ποιότητας φωτοβολταϊκών στοιχείων, διερευνήθηκαν οι μηχανισμοί που διέπουν τη δημιουργία κενών οξυγόνου, τη διάχυσή τους από την επιφάνεια σε γειτονικές θέσεις ή/και την προσρόφηση μικρών μορίων στην επιφάνεια του υλικού.

Για τα παραπάνω θέματα επιστρατεύτηκαν τα υπολογιστικά πακέτα Vasp και Quantum Espresso (QE). Αμφότερα παρέχουν μια ολοκληρωμένη βιβλιοθήκη λογισμικού ανοικτού κώδικα σε προγραμματιστική γλώσσα Fortran90 για κβαντομηχανικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές (ab-initio υπολογισμούς). Η μαθηματική βάση των πακέτων είναι η μέθοδος συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density functional theory ή DFT) που εφαρμόζεται χρησιμοποιώντας ιδιοσυναρτήσεις επίπεδων κυμάτων και μία πλούσια βιβλιοθήκη ψευδοδυναμικών για το σύνολο των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Το θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου DFT περιγράφεται στο παράρτημα, ενώ επισημαίνεται πως Ab-initio είναι τα προβλήματα για την επίλυση των οποίων αρκεί η γνώση των αρχικών θέσεων και του τύπου των ατόμων.

Λόγω της μεγάλης απαίτησης σε υπολογιστικούς πόρους αυτού του τύπου προγραμμάτων (μεγάλος αριθμός επεξεργαστών και ικανή λειτουργική μνήμη για παράλληλους υπολογισμούς), οι αριθμητικοί υπολογισμοί εκτελέστηκαν στα υπερ-υπολογιστικά συστήματα:

- Hellas Grid
- ARIS
- PRACE
- LinkSceem

2 Σιδηρο – Οξυπνικτίδια «1111» με γενική μορφή ReOFeAs (Re: σπάνια γαία)

2.1 Γενικά

Η υπεραγωγιμότητα είχε παρατηρηθεί σε υλικά που περιέχουν σίδηρο, και συγκεκριμένα στην ένωση U_6Fe για κρίσιμη θερμοκρασία $T_c \sim 3.9$ K, ήδη από το 1958 [12]. Ωστόσο, η διαπίστωση υπεραγωγίσιμης συμπεριφοράς στο υλικό $LaOFeAs$ μετά από αντικατάσταση οξυγόνου με φθόριο για κρίσιμη θερμοκρασία $T_c \sim 26$ K το 2008 [13], κρίθηκε πρωτοποριακή για πολλούς λόγους: Καταρχήν αποτέλεσε έναυσμα για την πειραματική διερεύνηση της υπεραγωγιμότητας ως αποτέλεσμα της αλλαγής της εσωτερικής πίεσης του κρυστάλλου λόγω ατελειών ή λόγω της επιβολής εξωτερικής πίεσης. Τα πειράματα απέδωσαν πληθώρα νέων υπεραγωγών με σχετικά υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Τα κυριότερα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακας 2-1. Δεύτερον οδήγησε στη σύσταση μίας νέας κλάσης υπεραγωγών με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Τα υλικά αυτά καλούνται σιδηρο-πνικτίδια - όπου πνικτίδιο μπορεί να είναι φώσφορος ή αρσενικό. Σήμερα, η ευρύτερη οικογένεια των σιδηρο-οξυπνικτιδίων αριθμεί τουλάχιστον 150 ενώσεις [19]. Τρίτον, κατέρριψε την παγιωμένη αντίληψη ότι υλικά που σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζουν μαγνητική συμπεριφορά δεν υφίστανται υπεραγωγίσιμη μετάβαση. Τέλος, ανέδειξε την ανάγκη μίας σύγχρονης ερμηνείας, πέρα από τη συμβατική θεωρία των Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), για την υπεραγωγιμότητα υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας.

Υπεραγωγίσιμη ένωση	Κρίσιμη θερμοκρασία (K)	Εξωτερική πίεση (GPa)	Αναφορά
$TbFeAsO_{0.7}$	53	0	[14]
$NdFeAsO_{0.85}$	50	0	[15]
$NdFeAsO_{0.925}$	35	0	[15]
$NdFeAsO_{0.89-x}F_x$	46.3	0	[16]
$CeFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	40	0	[14]
$PrFeAsO_{0.80-x}F_x$	38.8	0	[16]
$SmFeAsO_{0.86-x}F_x$	47.9	0	[16]
$GdFeAsO_{0.76-x}F_x$	22.7	0	[16]
$LaOFeAs$	15	4.33	[17], [18]
$LaFeAsO_{0.72}H_{0.18}$	18	0	[18]
$LaFeAsO_{0.72}H_{0.18}$	51	7.7	[18]

Πίνακας 2-1 - Η άσκηση εξωτερικής πίεσης ή χημικής προέλευσης εσωτερική πίεση (λόγω κενών οξυγόνου ή αντικατάστασης οξυγόνου με φθόριο ή υδρογόνου) μπορεί να οδηγήσει τα σιδηρο-οξυπνικτίδια σε υπεραγωγίσιμη φάση

2.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Τα σιδηρο-οξυπνικτίδια ανήκουν στην κρυσταλλική ομάδα $P4/nmm$ και κατέχουν τετραγωνική συμμετρία [20], [21]. Όπως σχολιάζεται σε επόμενη υπο-ενότητα, η τετραγωνική κρυσταλλική συμμετρία επιβεβαιώνεται εξάγοντας την καταστατική εξίσωση των ταυιστή των ελαστικών σταθερών και εφαρμόζοντας το κριτήριο Born. Η θεμελιώδης κυψελίδα τους περιλαμβάνει δύο άτομα από κάθε στοιχείο της χημικής

φόρμουλας, ReOFeAs (Re: σπάνια γαία). Οι πλεγματικές σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας παρατίθενται στον Πίνακα 2-2.

Κρυσταλλική παράμετρος	LaOFeAs		NdOFeAs		CeOFeAs		SmOFeAs	
a (Å)	4.0	4.0	3.9	4.0	4.1	4.0	4.0	3.9
c (Å)	8.6	8.7	8.4	8.6	8.6	8.7	8.3	8.5
Re-z	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2		0.1	0.1
As-z	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6		0.6	0.6

Μπλε: Αριθμητικά αποτελέσματα

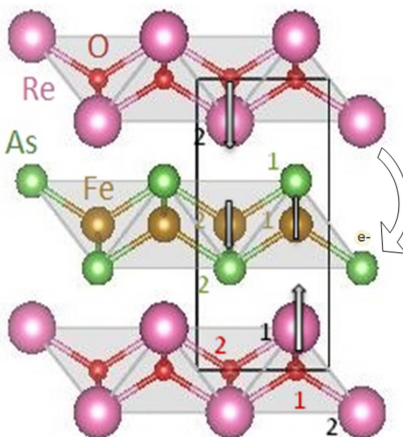
Γκρι: Πειραματικά δεδομένα

Κίτρινο: Θεωρητικά δεδομένα

Πίνακας 2-2 - Κρυσταλλικές παράμετροι για τα υπό μελέτη υλικά και σύγκριση με υπάρχουσες εργασίες [22], [13], [21]

Τα άτομα καταλαμβάνουν τις πλεγματικές θέσεις Wyckoff Re 2c $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ Re-z, O 2a $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0, Fe 2b $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, As 2c $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ As-z [6], [13].

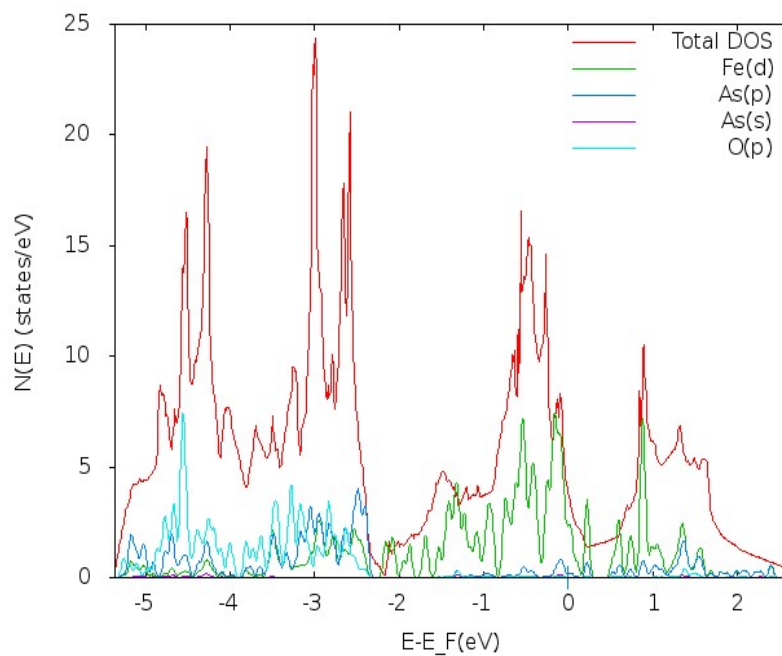
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-1, τα σιδηρο-οξυπνικτίδια αποτελούνται από δύο ετερογενή στρώματα τετραεδρικής διάταξης τα οποία εναλλάσσονται κατά τον κατακόρυφο άξονα. Σε κάθε στρώμα, τα τετράεδρα σταθεροποιούνται κυρίως από ομοιοπολικούς δεσμούς. Διαδοχικά στρώματα συνδέονται με ασθενέστερους ιοντικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων Re και As, καθώς και με δυνάμεις van der Waals. Τα άτομα Re λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων, ενώ τα άτομα As λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Συνεπώς, τα υλικά της μορφής ReOFeAs αποτελούνται από ασθενώς αρνητικά φορτισμένα στρώματα [FeAs]⁻, εκατέρωθεν των οποίων βρίσκονται θετικά φορτισμένα στρώματα [ReO]⁺.



Σχήμα 2-1 - Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των σιδηρο-οξυπνικτιδίων «1111» με το πρόγραμμα VESTA [23]. Η θεμελιώδης κυψελίδα οριοθετείται από το περίγραμμα. Οι σφαίρες αναπαριστούν τα άτομα που εμφανίζονται στη θεμελιώδη κυψελίδα (ροζ: σπάνια γαία, κόκκινο: οξυγόνο, καφέ: σίδηρος, πράσινο: αρσενικό). Τα γκρι βέλη αναπαριστούν τη διάταξη spin.

2.1.2 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες

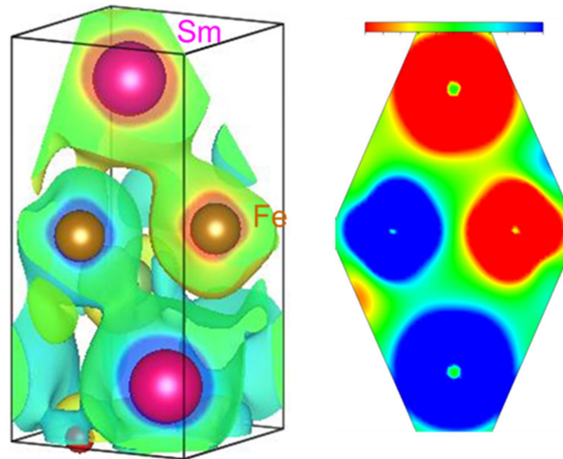
Στο Σχήμα 2-2 αναπαρίσταται το διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για το υλικό LaOFeAs, όπου τα d τροχιακά του σιδήρου καταλαμβάνουν το επίπεδο Fermi και προδίδουν αγωγή συμπεριφορά. Γενικεύοντας για την οικογένεια των σιδηρο-οξυπνικτιδίων, στον πυθμένα της ζώνης σθένους εμφανίζονται οι κορυφές πυκνότητας των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς Fe-As και Re-O οι οποίοι εξασφαλίζουν την σταθερότητα της δομής. Η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων μηδενίζεται περίπου 2 eV εκατέρωθεν της στάθμης Fermi ενώ, στο ενδιάμεσο ενεργειακό παράθυρο, αποκτά τοπικό μέγιστο λίγο πριν το επίπεδο Fermi και στη συνέχεια αποκτά μη μηδενικό ελάχιστο. Αυτό ερμηνεύεται ως ασθενής π- δεσμός μεταξύ των d τροχιακών του σιδήρου και των p τροχιακών του αρσενικού που οδηγεί στην παρουσία ελεύθερων ηλεκτρονίων. [6].



Σχήμα 2-2 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά τροχιακό για το υλικό LaOFeAs. Η κατάληψη της ζώνης Fermi (κόκκινο χρώμα) προέρχεται από την επικάλυψη d τροχιακών του σιδήρου (πράσινο χρώμα) και p τροχιακών του αρσενικού (μπλε χρώμα). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Quantum Espresso

Τα σιδηρο-οξυπνικτίδια εμφανίζουν μαγνητική συμπεριφορά που μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεσή τους ή τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης/θερμοκρασίας. Η μαγνητική ροπή πηγάζει τυπικά από τα άτομα σιδήρου του στρώματος Fe-As, όπου σχηματίζει σιδηρομαγνητικές λωρίδες, παραταγμένες αντισιδηρομαγνητικά μεταξύ τους. Το μέτρο της μαγνητικής ροπής του σιδήρου υπολογίστηκε για το LaOFeAs περί τα 2.9 μ_B και για το SmOFeAs στα 1.9 μ_B , τιμές αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις [24], [25], [26]. Το στρώμα Re-O μπορεί κατά περίπτωση να εμφανίζει μαγνητική ροπή, όπως στην περίπτωση του SmOFeAs (Σχήμα 2-3). Η συνολική μαγνήτιση μπορεί να μην είναι μηδενική (όπως στην περίπτωση του CeOFeAs) ή μπορεί να παραμένει μηδενική, εφόσον η αυξανόμενη εσωτερική πίεση του κρυστάλλου δεν διαταράσσει την αντισιδηρομαγνητική διάταξη του υλικού. Η μεταβολή

της μαγνητικής συμπεριφοράς λόγω αύξησης της πίεσης του κρυστάλλου σχολιάζεται σε επόμενη υπο-ενότητα.



Σχήμα 2-3 - SmOFeAs: Κατανομή της πυκνότητας σπιν στο επίπεδο που κείνται τα άτομα Sm, Fe (καφέ σφαίρες: Sm, ροζ σφαίρες: Sm, μπλε ισοϋψείς: θετική πυκνότητα σπιν , κόκκινες ισοϋψείς: αρνητική πυκνότητα σπιν)

Σημειώνεται ότι οι κορυφές της πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi, και κυρίως η απόστασή τους από αυτό, συνδέονται με τη μαγνητική συμπεριφορά του υλικού [6]. Πράγματι, οι κορυφές αυτές πηγάζουν από τα 3d τροχιακά του σιδήρου ή/και από τα 4f τροχιακά της σπάνιας γαίας. Τα τροχιακά αυτά αποικίζονται από τα μονήρη ηλεκτρόνια που προσδίδουν τη μαγνητική ροπή του σιδήρου ή/και της σπάνιας γαίας αντίστοιχα. Όταν η απόσταση από το επίπεδο Fermi των κορυφών 3d ή/και 4f με σπιν πάνω δεν είναι ίση με αυτή των κορυφών 3d ή/και 4f με σπιν κάτω, τότε προφανώς διαταράσσεται η αντισιδηριμαγνητική διάταξη.

Μαγνητικές μεταβάσεις, όπως η εμφάνιση κυμάτων Spin (SDW), καθώς και κρυσταλλικές μεταβάσεις από τετραγωνική σε ορθορομβική ή μονοκλινή δομή, έχουν επίσης αναφερθεί σε αυτή την οικογένεια υλικών και απαντώνται σε θερμοκρασίες περί τα 150 K [27], [28], [29].

Μία από τις κυριότερες ίσως ιδιότητες των σιδηρο-οξυπνικτιδίων τα κατατάσσει ως υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών με κρίσιμη θερμοκρασία T_c , από 26 έως 55 K [14], [15], [16], [17], [18], [19]. Η προέλευση της υπεραγωγιμότητας οφείλεται στη δημιουργία ζευγών Cooper, όχι όμως ακριβώς όπως και στην περίπτωση των κλασικών υπεραγωγών. Πράγματι, στους υπεραγωγούς, η κρίσιμη θερμοκρασία παίρνει τη μορφή: $T_c = 1.14 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{D_n(E_F)V_p}\right)$, όπου η σταθερά V_p περιγράφει την αλληλεπίδραση ζευγών Cooper - φωνονίων, $D_n(E_F)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων φορέων στην αγώγιμη φάση, και ω_D είναι η συχνότητα Debye, δηλαδή η συχνότητα κατωφλίου των φωνονίων σε ένα στερεό. (Θεωρώντας τα άτομα ως αρμονικούς ταλαντωτές συχνότητας $\omega = (k_e/M)^{1/2}$, όπου k_e η ελαστική σταθερά, προκύπτει ότι τόσο το ω_D όσο και το T_c είναι ανάλογα με το $M^{-1/2}$)

Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση μια «ασυνήθιστα» υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία T_c θα μπορούσε να επιτευχθεί λόγω:

- α. Ιδιαίτερα ισχυρής αλληλεπίδρασης φορέων - φωνονίων V_p , κάτι που θα μπορούσε να σχετίζεται με πιθανή αστάθεια πλέγματος, ή
- β. Ιδιαίτερα υψηλής πυκνότητας φορέων στη στάθμη Fermi $D_n(E_F)$, ή
- γ. Μη αμελητέα θετική συνεισφορά στην συχνότητα Debye ω_D

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι τα ζεύγη Cooper δεν αποτελούνται αποκλειστικά από ηλεκτρόνια αλλά από οπές (δηλαδή οφείλονται σε ηλεκτρόνια που έχουν απομακρυνθεί από χημικό δεσμό ή ημισυμπληρωμένη ενεργειακή κατάσταση δημιουργώντας έτσι οπές-φορείς θετικού φορτίου) [30], [31], [6].

Η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται σημαντικά από κρυσταλλικές ατέλειες, οι συχνότερες εκ των οποίων συνίστανται σε έλλειμμα οξυγόνου ή σε αντικατάσταση οξυγόνου από άλλα «μικρά» άτομα, όπως υδρογόνο ή φθόριο [6], [31]. Έχει παρατηρηθεί ότι η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται επίσης και από την εξωτερική πίεση. Έλλειμμα οξυγόνου στη δομή $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ προκαλεί διακυμάνσεις στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c από 26 έως 43 K στα 4 GPa [32]. Το υλικό $\text{CeO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{FeAs}$ συνδέεται με απότομη πτώση της κρίσιμης θερμοκρασίας υπό πίεση 10 GPa [33]. Σχετικά υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία των 55 K, έχει παρατηρηθεί για το υλικό $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [34]. Υπάρχουν ενδείξεις ότι το τέλειο πλέγμα SmOFeAs εμφανίζει υπεραγωγιμότητα υπό συμπίεση άνω των 9 GPa [20], [35].

Η παρουσία ατελειών ή/και η εξωτερική καταπόνηση αυξάνουν την εσωτερική πίεση του κρυστάλλου, η οποία εν πολλοίς διαμορφώνεται από την παραμόρφωση του στρώματος $[\text{ReO}]^+$ και επηρεάζει την παραμόρφωση του στρώματος $[\text{FeAs}]^-$ [36]. Ωστόσο, δεν έχει καταστεί εφικτή η πλήρης συσχέτιση της παραμόρφωσης με την ηλεκτρονική συμπεριφορά [35]. Πάντως, έχει παρατηρηθεί ότι η πίεση αυξάνει την κρίσιμη θερμοκρασία T_c στα υλικά με περίσσεια φορέων - οπών και μειώνει την κρίσιμη θερμοκρασία στα υλικά με περίσσεια φορέων - ηλεκτρονίων. [31], [6].

Έχει εξαχθεί το εμπειρικό συμπέρασμα ότι η υπεραγωγιμότητα εμφανίζεται όταν η εσωτερική πίεση αυξάνει την απόσταση d των ατόμων As από το επίπεδο των ατόμων Fe και συγχρόνως εξαναγκάζει τη γωνία As-Fe-As να συγκλίνει στις 109.47° (δηλαδή τη γωνία κανονικού τετραέδρου FeAs_4) [18], [14], [37], [15]. Οι τιμές που έχουν καταγραφεί για την απόσταση d κυμαίνονται από 1.38 έως 1.29 Å και για τη γωνία As-Fe-As από 108.5° έως 113.9° (για τα υλικά $\text{TbFeAsO}_{0.7}$ [14] και LaOFeAs υπό 6 GPa [18] αντίστοιχα).

Η παρουσία ατελειών και η αύξηση της πίεσης είναι παράγοντες που, όχι μόνο ευνοούν την εμφάνιση της υπεραγωγιμότητας, αλλά εμποδίζουν μια πιθανή κρυσταλλική ή μαγνητική μετάβαση [31], [35].

2.1.3 Μηχανικές Ιδιότητες

Τα υλικά της μορφής ReOFeAs υιοθετούν εν γένει τη συμπεριφορά ορθότροπου υλικού [38]. Η περιγραφή της μηχανικής τους συμπεριφοράς απλοποιείται, για το απόλυτο 0, στην εξίσωση $P(V) = -\frac{\partial E(V)}{\partial V}$ (*), όπου $E(V)$ η εσωτερική ενέργεια ανά μοναδιαία κυψελίδα και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Υπό τη θεώρηση ότι η καταστατική εξίσωση υπακούει στη γενική μορφή Birch-Murnaghan,

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{-2}{3}} - 1 \right] \right\},$$

όπου V_0 , B_0 , και B_0' ο όγκος, το μέτρο συμπίεστότητας και η πρώτη παράγωγός του ως προς την πίεση για την ασυμπίεστη μοναδιαία κυψελίδα,

προσδιορίζεται η σχέση της εσωτερικής ενέργειας ως συνάρτησης του όγκου, (*):

$$E(V) = \frac{9B_0V_0}{32} \left[(4B_0' - 16) \ln(|V|) + (12B_0' - 56) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} + (16 - 3B_0') \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \right] + C.$$

Εν συνεχεία κατασκευάζεται ο τανυστής των ελαστικών σταθερών, $C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)$, θεωρώντας μικρές παραμορφώσεις ϵ_i, ϵ_j ώστε το υλικό να υπακούει στο νόμο του Hooke [39]. Ενδεικτικά, ο τανυστής των ελαστικών σταθερών (kBar) για το υλικό LaOFeAs προσδιορίστηκε ως:

2278	606	917	0	0	0
606	2278	917	0	0	0
917	917	1459	0	0	0
0	0	0	720	0	0
0	0	0	0	767	0
0	0	0	0	0	767

Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με παρόμοιες θεωρητικές εργασίες [40].

Από τα παραπάνω επιβεβαιώνεται ότι:

- τα σιδηρο-οξυπνικτίδια έχουν διαφορετική απόκριση σε καταπόνηση κατά τον άξονα [001] από ότι κατά τους άξονες [100] και [010], και
- Οι ελαστικές σταθερές ικανοποιούν το κριτήριο Born για τετραγωνική συμμετρία, ήτοι $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ [41]. Σημειώνεται ότι το κριτήριο Born αποτελεί τη μαθηματική διατύπωση των προϋποθέσεων δυναμικής σταθερότητας του κρυστάλλου (οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων να έχουν θετική συχνότητα) και ελαστικής σταθερότητας (η ελαστική ενέργεια του κρυστάλλου να είναι θετική για μη μηδενική παραμόρφωση).

Σημειώνεται ότι η μηχανική ανισοτροπία είναι συμβατή με το γεγονός ότι τα υλικά είναι στρωματικά. Η περεταίρω μελέτη ταλαντώσεων πλέγματος οδηγεί στον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των σιδηρο-οξυπνικτιδίων. Στη θεμελιώδη κυψελίδα τους υπάρχουν 24 βαθμοί ελευθερίας. Αυτοί συμπεριλαμβάνουν οπτικούς τρόπους ταλάντωσης (η συχνότητα των οποίων προσδιορίζεται είτε πειραματικά, με τεχνικές φασματοσκοπίας Raman [20], [21], είτε υπολογιστικά [38]) καθώς και ακουστικούς τρόπους ταλάντωσης (η συχνότητα των οποίων προσδιορίζεται υπολογιστικά [38]).

Στον Πίνακα 2-3 παρατίθενται οι κυριότερες συχνότητες ταλάντωσης φωνονίων στο κέντρο της ζώνης Brillouin για τα οξυπνικτίδια στα οποία επικεντρώνεται η παρούσα ενότητα. Στο Σχήμα 2-4 αναπαρίστανται τα διαγράμματα διασποράς και πυκνότητας καταστάσεων για τις ταλαντώσεις πλέγματος στο υλικό LaOFeAs.

Υλικό	Συχνότητα φωνονίων (cm ⁻¹)		Ιόν
	Αριθμητικά αποτελέσματα	Βιβλιογραφία [42], [43], [44]	
LaOFeAs	442 ¹	423 ³	O (E _g)
SmOFeAs	264 ²	207 ⁴	O,Fe,As
CeOFeAs	547 ²	450 ³	O,Fe
NdOFeAs	533 ²	484 ⁴	O, Fe

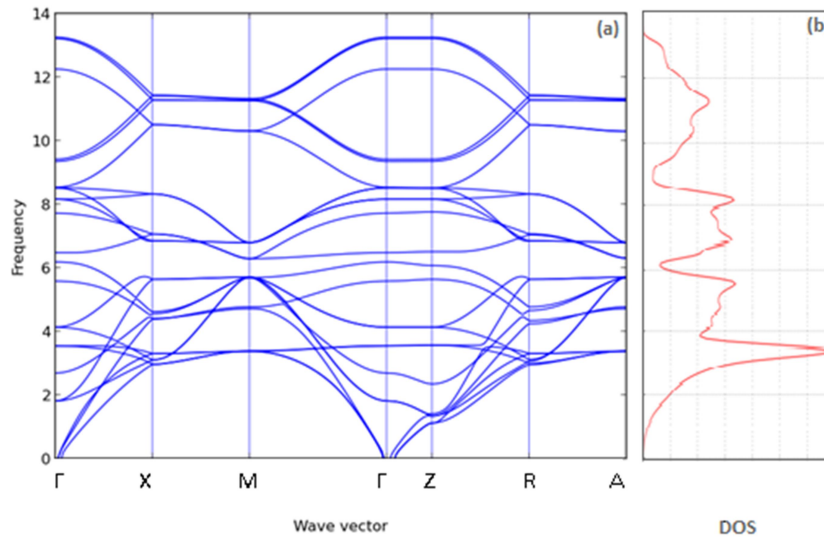
1: Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Vasp

2: Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Quantum Espresso

3: Υπάρχοντα υπολογιστικά δεδομένα

4: Υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 2-3 - Συχνότητα ταλάντωσης φωνονίων $\omega(k=0)$ στο κέντρο της ζώνης Brillouin για σιδηρο-οξυπνικτίδια

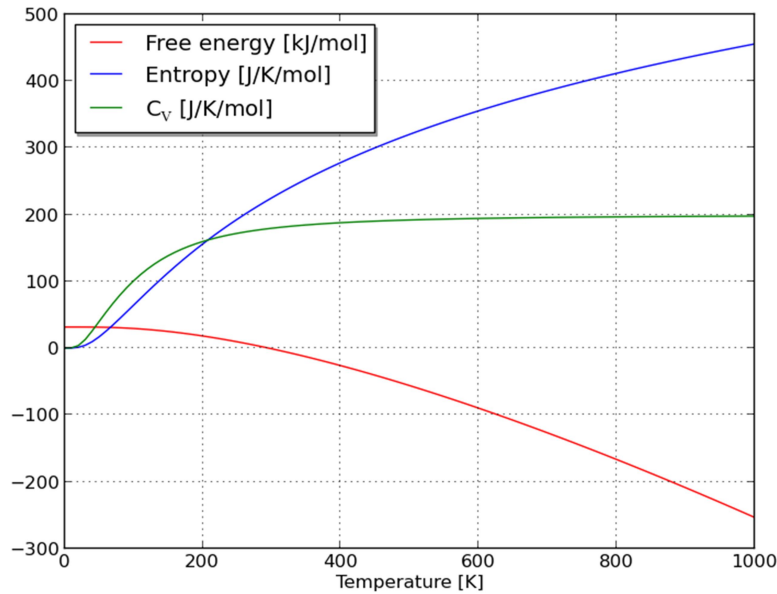


Σχήμα 2-4 - LaOFeAs: Διάγραμμα διασποράς (a) και αντίστοιχης πυκνότητας καταστάσεων (b). Οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα Phonopy [45]

Με βάση τη σχέση διασποράς, υπολογίζονται η συνεισφορά των ταλαντώσεων πλέγματος στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, $F_{\text{phonon}} = \frac{1}{2} \sum \hbar\omega + k_B T \sum \ln[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}]$, η εντροπία του συστήματος, $S = -k_B \sum \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right] - \frac{1}{T} \sum \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$ και η ειδική

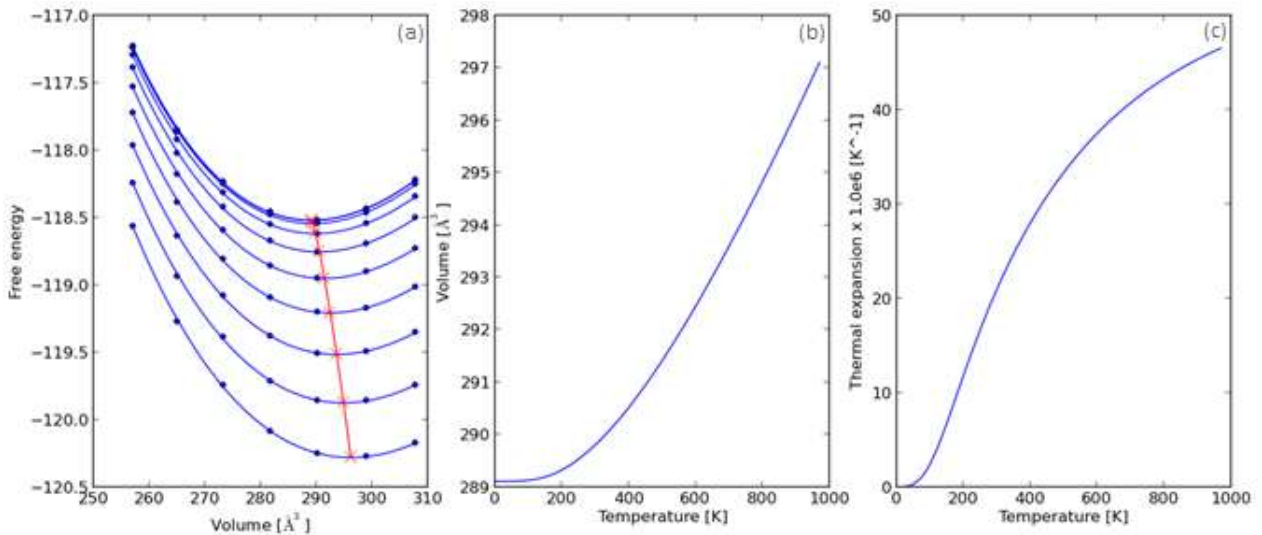
θερμοχωρητικότητα όγκου, $C_v = \sum k_B \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right]^2 - \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}{[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1]^2}$. Το Σχήμα 2-5 αναπαριστά την

εξάρτηση των ως άνω μεγεθών από τη θερμοκρασία για το υλικό LaOFeAs.



Σχήμα 2-5 - Εξάρτηση από τη θερμοκρασία θερμοδυναμικών μεγεθών υπό σταθερό όγκο για το υλικό LaOFeAs. Οι υπολογισμοί έγιναν με το πακέτο Phonopy [45]

Αντιστοίχως, στο Σχήμα 2-6 προσδιορίζεται γραφικά η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, δηλαδή το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ως προς τον όγκο για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, $\min_V [U(V) + F_{phonon}(T; V) + pV] \equiv G(T, p)$, καθώς και ο συντελεστής θερμικής διαστολής.



Σχήμα 2-6 - Αριθμητικός προσδιορισμός της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (a), και θερμοκρασιακή εξάρτηση υπό σταθερή πίεση του όγκου θεμελιώδους κυψελίδας (b) και του συντελεστή θερμικής διαστολής (c). Οι υπολογισμοί έγιναν με το πρόγραμμα Phonopy [45]

2.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής ReOFeAs

2.2.1 Η επίδραση της υδροστατικής πίεσης στη δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των 1111-σιδηρο-οξυπνικτιδίων

2.2.1.1 Σκοπός

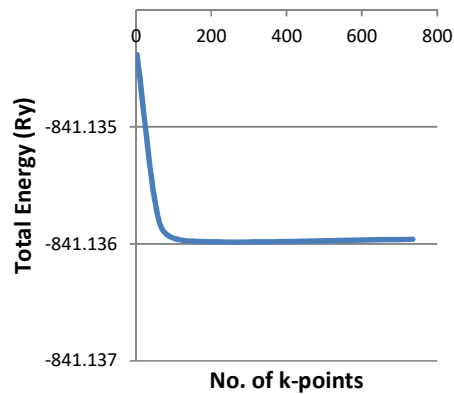
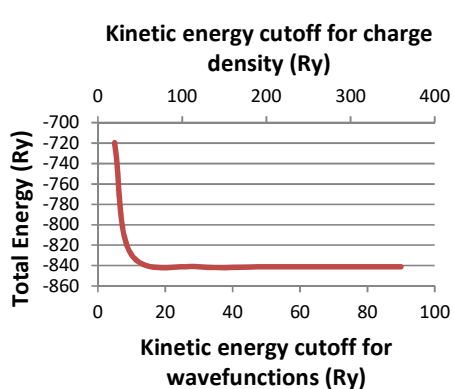
Στα πλαίσια αυτής της υπο-ενότητας μελετάται από πρώτες αρχές την εξάρτηση των κρυσταλλικών παραμέτρων και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των οξυπνικτιδίων ReOFeAs (Re: La, Sm, Nd, Ce, Gd) από την υδροστατική πίεση. Πιο συγκεκριμένα, συσχετίζεται η μεταβολή της υδροστατικής πίεσης με τη μη γραμμική μεταβολή της γωνίας As-Fe-As και εντοπίζεται η πίεση για την οποία η γωνία As-Fe-As και η απόσταση του ατόμου αρσενικού από το επίπεδο των ατόμων σιδήρου αποκτούν τιμές που απαντώνται στην υπεραγωγική φάση. Επιπλέον, ερμηνεύονται οι μεταβολές των κρυσταλλικών παραμέτρων υπό το πρίσμα των αντίστοιχων μεταβολών στην κατάληψη ενεργειακών ζωνών και στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων.

2.2.1.2 Μέθοδος και καθορισμός παραμέτρων του προβλήματος

Η εργασία πραγματοποιήθηκε επιστρατεύοντας τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) και υλοποιήθηκε στο πρόγραμμα Quantum Espresso (QE) [46]. Για την περιγραφή της συσχέτισης και των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής των ηλεκτρονίων σθένους χρησιμοποιήθηκαν τα συναρτησιοειδή που προτάθηκαν από τους Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [47]. Για την αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των πυρήνων ιόντων επιλέχθηκαν ψευδοδυναμικά τύπου Martins Troulier [48]. Για τις αλληλεπιδράσεις van der Waals και τον υπολογισμό των δυνάμεων διασποράς, προστέθηκαν ημι-εμπειρικοί όροι στα συναρτησιοειδή PBE σύμφωνα με τη μέθοδο DFT-D2 [49]. Επιπλέον, επιστρατεύθηκε η μέθοδος DFT-U προκειμένου να αποφευχθούν σφάλματα στην εκτίμηση του ενεργειακών επιπέδων των f τροχιακών [50]. Πιο συγκεκριμένα, θεωρήθηκε η συνεισφορά δυναμικού ενέργειας Hubbard 7 eV για τα άτομα Sm στις εξισώσεις Kohn-Sham [51].

Η μοναδιαία κυψελίδα ReOFeAs (Σχήμα 2-1) κατασκευάστηκε αρχικοποιώντας τις πλεγματικές σταθερές a, c σε πειραματικές τιμές [22], [13], [21] και τα ιόντα στις θέσεις Wyckoff Re $2c \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0.1$, O $2a \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$, Fe $2b \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$, As $2c \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0.6$ [13].

Στη συνέχεια, κάθε κυψελίδα υποβλήθηκε σε χαλάρωση του όγκου και των θέσεων των ιόντων για σταδιακά αυξανόμενη ενέργεια αποκοπής και αριθμό σημείων αντίστροφου χώρου. Διαπιστώθηκε ότι η σύγκλιση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης επιτυγχάνεται ικανοποιητικά όταν οι τιμές της ενέργειας αποκοπής για την πυκνότητα φορτίου και την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων τεθούν στα 800 Ry και 80 Ry αντίστοιχα, και όταν θεωρηθεί πλέγμα αντίστροφου χώρου $20 \times 20 \times 10$ σημείων, κατασκευασμένο με τη μέθοδο Monkhorst Pack [52] (Σχήμα 2-7). Για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων, το πλέγμα του αντίστροφου χώρου ανακατασκευάστηκε σύμφωνα με την τετραεδρική μέθοδο [53].



(a)

(b)

Σχήμα 2-7 - Θεμελιώδης κυψελίδα LaOFeAs: έλεγχος σύγκλισης της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης ως προς την ενέργεια πυκνότητας φορτίου και την κινητική ενέργεια αποκοπής (a) και ως προς τον αριθμό σημείων του αντίστροφου χώρου (b)

Οι τιμές που προέκυψαν για τις κρυσταλλικές παραμέτρους των υπό μελέτη υλικών (θεωρούμενων σε κατάσταση ελεύθερη τάσεων) παρατίθενται στον Πίνακα 2-2. Όπως προκύπτει, η διαφορά τους με υπάρχουσες μελέτες είναι μικρότερη από 2%.

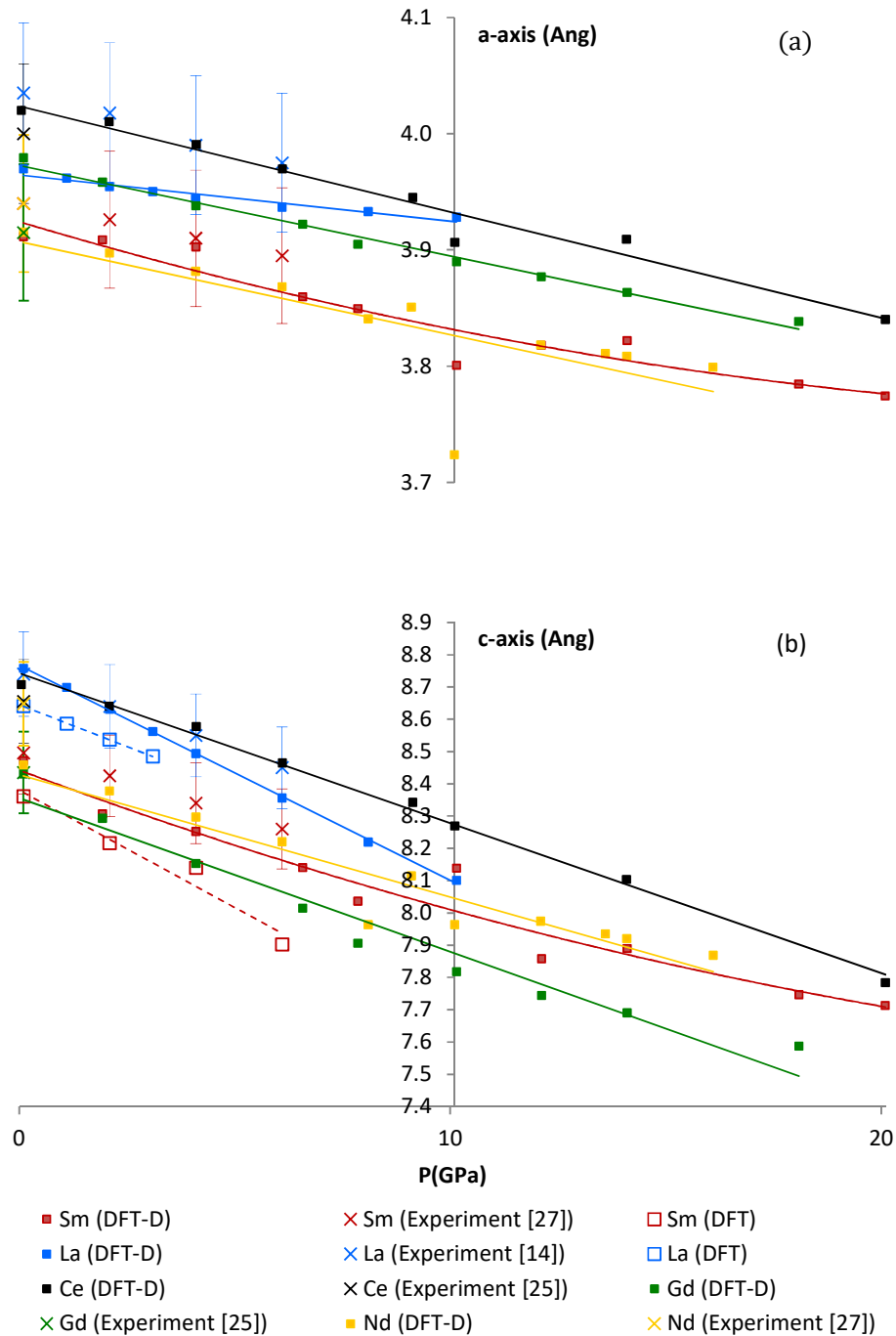
2.2.1.3 Αποτελέσματα

2.2.1.3.1 Επίδραση στις κρυσταλλικές παραμέτρους

Σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα των υπό μελέτη υλικών επιβλήθηκε υδροστατική πίεση από 0 έως 20 ή 30 GPa με βήμα τουλάχιστον 2 GPa. Συγκεκριμένα, η τιμή της «εξωτερικής πίεσης» ορίστηκε στο αρχείο εισόδου και τα μεγέθη του όγκου και των πλεγματικών θέσεων βελτιστοποιήθηκαν («χαλάρωσαν») χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές για όλα τα στάδια πίεσης σε κάθε κυψελίδα προκειμένου να απαλειφθούν τα σφάλματα από τις τάσεις Pulay. Σημειώνεται ότι η τάση Pulay είναι σφάλμα που προκύπτει από το γεγονός ότι, κατά τους αριθμητικούς υπολογισμούς, έχει ληφθεί υπόψιν ο χώρος των επίπεδων κυμάτων για τα οποία $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G}_{cut}|^2 < E_{cutoff}$, όπου \vec{G}_m διάνυσμα του αντίστροφου χώρου και \vec{k} το κυματόνισμα. Όταν ο όγκος της κυψελίδας μεταβάλλεται, μεταβάλλεται μαζί με τον ευθύ και ο αντίστροφος χώρος. Εάν το όριο E_{cutoff} δεν είναι επαρκές/κατάλληλο για όλη την έκταση της χαλάρωσης, θα παραλειφθούν σημαντικά διανύσματα \vec{G}_m και ο αντίστροφος χώρος δε θα προσεγγίζεται σωστά. Αυτό θα είναι εμφανές στον τανυστή των τάσεων που παράγεται στο πέρας των αποτελεσμάτων, ως ένα σχεδόν ισότροπο σφάλμα [54].

Επιβεβαιώθηκε ότι η συμμετρία της ομάδας χώρου παραμένει αμετάβλητη σε όλο το εύρος της θεωρούμενης υδροστατικής συμπίεσης. Πράγματι, εφαρμόστηκε στη θεμελιώδη κυψελίδα SmOFeAs αρχική ορθορομβική παραμόρφωση ώστε οι πλεγματικές σταθερές a- και b- να διαφέρουν κατά 0.5%. Μετά από χαλάρωση υπό πίεση 0 και 10 GPa διαπιστώθηκε ότι η κυψελίδα επανήλθε στη δομή τετραγωνικού πλέγματος.

Η μεταβολή των πλεγματικών σταθερών με την υδροστατική πίεση αναπαρίσταται στο Σχήμα 2-8. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί επιβεβαιώνουν τις πειραματικές μετρήσεις με σφάλμα μικρότερο του 1.5% όταν ληφθούν υπόψιν οι δυνάμεις διασποράς Van der Waals (μέθοδος DFT-D2). Το σφάλμα είναι πολύ μεγαλύτερο με την απλή θεώρηση DFT, δηλαδή όταν δεν λαμβάνονται υπόψη διόλου οι αλληλεπιδράσεις van der Waals.



Σχήμα 2-8 - Εξάρτηση των πλεγματικών σταθερών a- (a) και c- (b) για διάφορες δομές ReOFeAs. Τα αριθμητικά αποτελέσματα συγκρίνονται με αποτελέσματα από θεωρητικές (□) και πειραματικές (x) μετρήσεις [14], [25], [21]

Ο όρος της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις van Der Waals, δηλαδή η ενέργεια διασποράς E_{disp} (βλ. Παράρτημα), είναι για τα υπό μελέτη υλικά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την ενέργεια διασποράς μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα σε γειτονικά επίπεδα γραφενίου. Οφείλεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λανθανιδών που παρατάσσονται εκατέρωθεν των ατόμων

οξυγόνου (Πίνακας 2-4). Άρα παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των τετραέδρων του στρώματος [SmO]⁺.

Re Atom	Van der Waals radii (Bohr)	Re-Re distance at P=0 GPa (Bohr)	Re-Re dispersion energy, E _{disp} (mRy)
La	3.6	7.2	-17.99
Sm	3.3	7.2	-22.57
Ce	3.3	7.2	-46.24
Nd	3.3	6.8	-47.74
Gd	3.3	6.9	-48.63

Πίνακας 2-4 - Προσδιορισμός της ενέργειας van der Waals μεταξύ των λανθανίδων στη μοναδιαία κυψελίδα ReOFeAs

Το Σχήμα 2-10 αναπαρίσταται η εξάρτηση της απόστασης των ατόμων αρσενικού (As) από το επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα σιδήρου (a) καθώς και η γωνία As-Fe-As που χαρακτηρίζει τα τετραέδρα σιδήρου-αρσενικού (b). Αξιοσημείωτα είναι: το τοπικό ελάχιστο της γωνίας As-Fe-As και το τοπικό μέγιστο του ύψους As από το επίπεδο Fe που εντοπίζονται στα 10 GPa για τα υλικά Sm, Nd, Ce – OFeAs. Το εύρημα αυτό συνάδει με πειραματικά αποτελέσματα περιθλασης για τα υλικά SmOFeAs [21] και NdOFeAsO_{1-x}F_y [21], καθώς και με αναφορές κρυσταλλικής μετάπτωσης του υλικού Ce(O_{0.84}F_{0.16})FeAs στα 13.9 GPa [42].

Η αύξηση της κατακόρυφης προβολής d (και αντιστοίχως η μείωση γωνίας As-Fe-As) του τετραεδρικού δεσμού FeAs οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ύπαρξη εξωτερικής υδροστατικής πίεσης ισοδυναμεί με ροπή πάνω στο δεσμό Fe-As. Έχει παρατηρηθεί ότι τα σιδηροπνικτίδια των οποίων ο δεσμός Fe-As εμπίπτει στο εύρος των παραμέτρων απόστασης d από 1.38 έως 1.29 Å και γωνίας As-Fe-As από 108.5° έως 113.9° είναι πιθανόν να εμφανίζουν υπεραγωγιότητα [14], [15], [18]. Το Σχήμα 2-10 παρουσιάζει πώς διαμορφώνονται οι κρυσταλλικές παράμετροι των υπό μελέτη υλικών όταν αυτά υπόκεινται σε υδροστατική πίεση σε σχέση με τις ως άνω πλεγματικές παραμέτρους. Με βάση τις γεωμετρικές ενδείξεις, η δομή SmOFeAs είναι πιθανόν να εμφανίζει υπεραγωγιότητα υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης.

Πράγματι, υπάρχουν αναφορές ότι όταν το υλικό SmOFeAs ψύχεται υπό πίεση σε θερμοκρασίες μικρότερες των 10 K μεταπίπτει στην υπεραγώγιμη φάση [55], [34], [15]. Η παρούσα μελέτη επιχειρεί να συσχετίσει τη μετάβαση φάσης με την ταυτόχρονη αύξηση της απόστασης του ατόμου As από το επίπεδο Fe στα 1.3 Å (από 1.2 Å στην ελεύθερη κατάσταση) και την αλλαγή της γωνίας As-Fe-As σε 111.5° (από 114.9° στην ελεύθερη κατάσταση).

Καταρχήν παρατηρείται ότι η κρυσταλλική παράμετρος που μεταβάλλεται πιο έντονα από την επιβολή πίεσης στο εύρος 0-20 GPa είναι η πλεγματική σταθερά c, η οποία έχει συμπιεστεί 9% μέχρι το πέρας της καταπόνησης (Πίνακας 2-5). Η απόσταση των ατόμων Sm-As έχει επίσης συμπιεστεί στον ίδιο βαθμό (9%) με βήμα περίπου 1% σε κάθε στάδιο συμπίεσης. Η πιο έντονη μεταβολή εντοπίζεται στην απόσταση που αποκτούν τα άτομα Sm και As. Η διαπίστωση αυτή χρήζει περαιτέρω διερεύνησης υπό το πρίσμα των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του υλικού. Η πλεγματική παράμετρος a έχει

μειωθεί κατά 3.5% μέχρι το πέρας της καταπόνησης. Η απόσταση των ατόμων Fe-As έχει μειωθεί μόλις κατά 2% μέχρι το πέρας της καταπόνησης και κατά μέσο όρο 0.2% σε κάθε στάδιο συμπίεσης. Η μικρή και ομαλή μεταβολή του μήκους δεσμού Fe-As συνοδεύεται από την προαναφερθείσα μη μονοτονική αυξομείωση της γωνίας As-Fe-As και του ύψους As από το επίπεδο Fe. Χάρη στις διαταραχές που χαρακτηρίζουν την εξέλιξη αυτών των μεγεθών, η δομή αποκτά στα 10 GPa τις πλεγματικές παραμέτρους που την κατατάσσουν ως πιθανώς υπεραγωγίμη. Σχετικά με την προέλευση της μη γραμμικότητας, σημειώνεται ότι το μήκος δεσμού Fe-As είναι πολύ πιο άκαμπτο σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των ατόμων Sm-As. Επιπλέον, οι μεταλλικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων σιδήρου αναμένεται να επιτρέπουν μικρές μετατοπίσεις από τις αρχικές πλεγματικές τους θέσεις. Κατά συνέπεια, τα δύο τετραεδρικά στρώματα του υλικού εμφανίζουν διαφορετική «αντοχή» και άρα διαφορετική απόκριση σε κάθε στάδιο συμπίεσης. Πιο συγκεκριμένα, για πίεση άνω των 12 GPa, η γωνία As-Fe-As δε μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου και η παραμόρφωση απορροφάται κυρίως από το στρώμα του σαμαρίου. Όταν η πίεση είναι 10 GPa, η απόκριση των δύο στρωμάτων συμβάλλει στο τοπικό ακρότατο των πλεγματικών παραμέτρων.

Στο υπεραγωγίμο $\text{NdO}_{0.83-0.85}\text{FeAs}$ (με κρίσιμη θερμοκρασία T_c 45-55 K) η απόσταση του ατόμου As από το επίπεδο Fe είναι 1.3 – 1.35 Å και η γωνία As-Fe-As 110° [14]. Διαπιστώνεται ότι το ανόθευτο NdOFeAs αποκτά την παραπάνω διαμόρφωση υπό πίεση 10 GPa. Τότε, η απόσταση As από το επίπεδο Fe γίνεται 1.3 Å και η γωνία As-Fe-As 113.5°.

Ο Πίνακας 2-5 αναδεικνύει ομοιότητες της δομής NdOFeAs με τη δομή SmOFeAs . Πιο αναλυτικά, η κρυσταλλική παράμετρος c και η απόσταση των ατόμων Nd-As έχουν συμπιεστεί 7% μέχρι το πέρας της καταπόνησης. Στον αντίποδα, η απόσταση των ατόμων Fe-As έχει μειωθεί κατά 2%. Η πλεγματική παράμετρος a και η απόσταση μεταξύ των ατόμων σιδήρου έχουν μειωθεί κατά 3%. Η κατακόρυφη προβολή του μήκους δεσμού Fe-As καθώς και η γωνία As-Fe-As μεταβάλλονται μη γραμμικά.

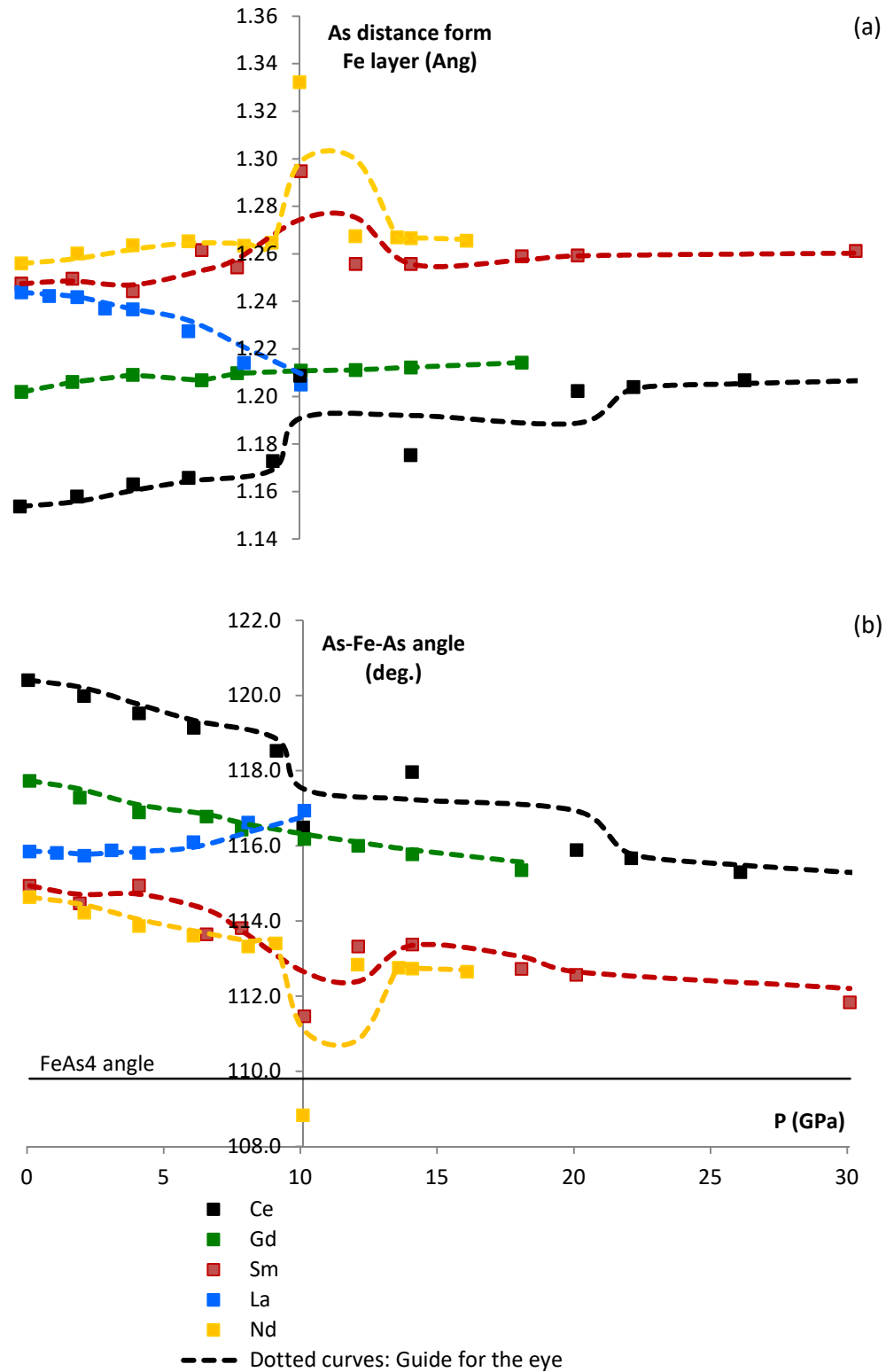
Στο υπεραγωγίμο $\text{Ce}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1})\text{FeAs}$ (με κρίσιμη θερμοκρασία $T_c=40$ K) η απόσταση του ατόμου As από το επίπεδο των ατόμων Fe είναι 1.35 Å και η γωνία As-Fe-As είναι 112° [14]. Διαπιστώνεται ότι, για τη θεμελιώδη κυψελίδα του ανόθευτου υλικού CeOFeAs , η κατακόρυφη προβολή του δεσμού Fe-As φτάνει μετά βίας τα 1.2 Å υπό πίεση μεγαλύτερη των 20 GPa. Η δε γωνία As-Fe-As φθίνει από 120° στην ελεύθερη κατάσταση σε 116° υπό πίεση 20 GPa και αποκτά την τιμή των 114° κοντά στα 40 GPa.

Στο υπεραγωγίμο $\text{Gd}(\text{O}_{0.76-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ (με θερμοκρασία μετάπτωσης $T_c=22.7$ K) η απόσταση As από το επίπεδο Fe είναι 1.37 Å. [16]. Διαπιστώνεται ότι, για τη θεμελιώδη κυψελίδα του ανόθευτου υλικού GdOFeAs , η κατακόρυφη προβολή του δεσμού Fe-As αυξάνει από 1.2 στα 0 GPa σε 1.214 στα 18 GPa.

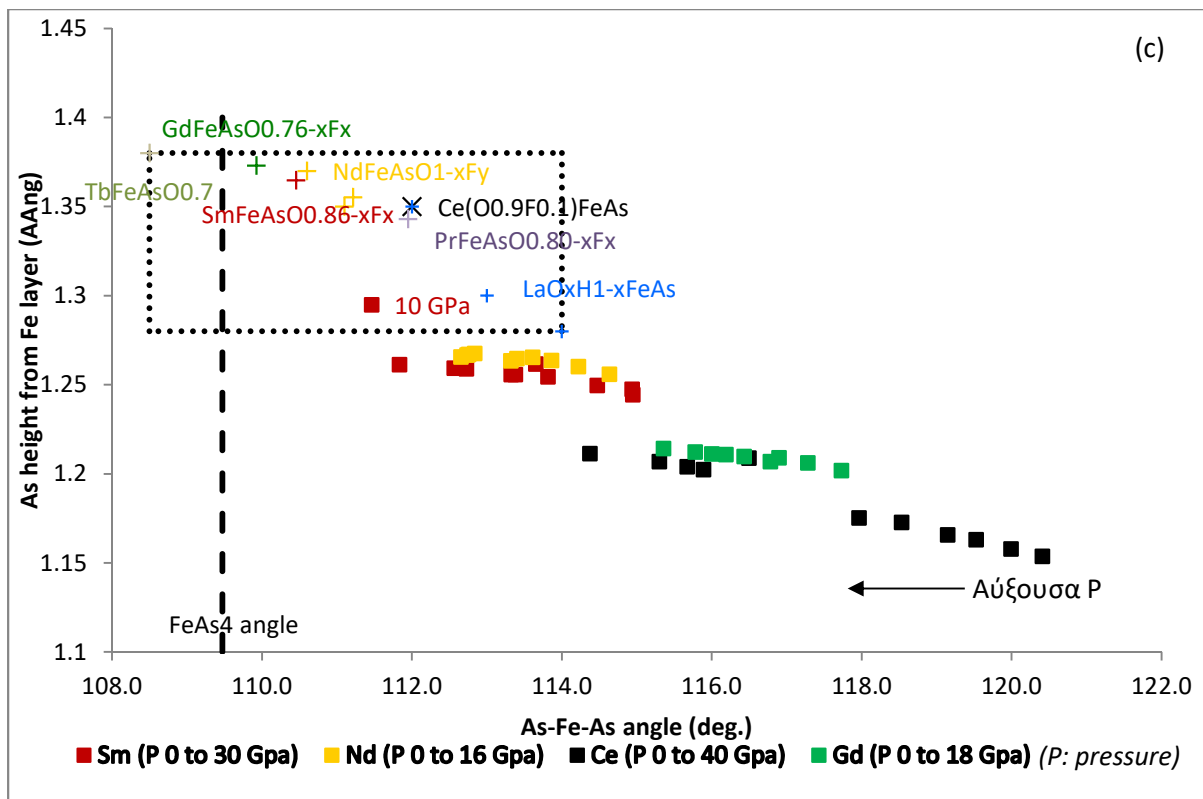
Για τις δομές CeOFeAs και GdOFeAs συμπεραίνεται ότι η άσκηση εξωτερικής πίεσης δε δύναται να προκαλέσει τη κρυσταλλική διαμόρφωση που επιτυγχάνεται με τη δημιουργία εξωγενών ατελειών και που ευνοεί τη μετάβαση στην υπεραγωγίμη φάση.

Υδροστατική πίεση P (GPa)	Κρυσταλλική παράμετρος a (Å)	Κρυσταλλική παράμετρος c (Å)	Απόσταση ατόμων Fe- As (Å)	Απόσταση ατόμου As από το επίπεδο των ατόμων Fe (Å)	Προβολή μήκους δεσμού Fe-As στο επίπεδο των ατόμων Fe (Å)	Γωνία As-Fe- As (deg.)	Απόσταση ατόμων Re-O (Å)	Γωνία O- Re - O (deg.)	Απόσταση μεταξύ ατόμων Fe (Å)	Απόσταση ατόμων Re- As (Å)
SmOFeAs										
0.00	3.91	8.47	2.32	1.25	1.96	114.94	2.27	118.92	2.77	3.32
1.84	3.91	8.31	2.32	1.25	1.95	114.47	2.26	119.26	2.76	3.28
4.00	3.90	8.25	2.31	1.24	1.95	114.95	2.25	119.97	2.76	3.27
6.48	3.86	8.14	2.31	1.26	1.93	113.65	2.25	118.20	2.73	3.19
7.76	3.85	8.04	2.30	1.25	1.92	113.81	2.25	118.25	2.72	3.17
10.05	3.80	8.14	2.30	1.29	1.90	111.46	2.23	116.81	2.69	3.13
12.02	3.82	7.86	2.28	1.26	1.91	113.32	2.25	116.18	2.70	3.08
14.00	3.82	7.89	2.29	1.26	1.91	113.38	2.22	118.38	2.70	3.11
17.99	3.78	7.75	2.27	1.26	1.89	112.73	2.23	116.18	2.68	3.04
20.00	3.77	7.71	2.27	1.26	1.89	112.57	2.22	116.17	2.67	3.02
NdOFeAs										
0.00	3.92	8.46	2.33	1.26	1.96	114.63	2.27	119.04	2.77	3.31
2.00	3.90	8.38	2.32	1.26	1.95	114.22	2.26	119.00	2.76	3.28
4.00	3.88	8.30	2.32	1.26	1.94	113.86	2.25	119.06	2.74	3.25
6.00	3.87	8.22	2.31	1.27	1.93	113.61	2.24	119.17	2.74	3.23
8.00	3.84	7.96	2.30	1.26	1.92	113.32	2.25	116.87	2.72	3.12
9.00	3.85	8.11	2.30	1.26	1.93	113.40	2.23	119.38	2.72	3.19
12.00	3.82	7.97	2.29	1.27	1.91	112.84	2.23	117.80	2.70	3.12
13.50	3.81	7.93	2.29	1.27	1.91	112.76	2.22	117.83	2.69	3.11
14.00	3.81	7.92	2.29	1.27	1.90	112.74	2.22	117.87	2.69	3.11
16.00	3.80	7.87	2.28	1.27	1.90	112.65	2.22	117.96	2.69	3.09

Πίνακας 2-5 – Μεταβολή πλεγματικών παραμέτρων της θεμελιώδους κυψελίδας SmOFeAs και NdOFeAs από την υδροστατική πίεση



Σχήμα 2-9 - Εξάρτηση από την υδροστατική πίεση της: (a) απόστασης ατόμων As από το στρώμα σιδήρου, (b) γωνίας τετραεδρικού δεσμού As-Fe-As



Σχήμα 2-10 - Εξάρτηση από την υδροστατική πίεση της σχετικής θέσης των κρυσταλλικών παραμέτρων υπό πίεση (□) ως προς το γεωμετρικό τόπο που αντιστοιχεί σε εξακρिβωμένα υπεραγωγίμα υλικά (+)

2.2.1.3.2 Επίδραση της υδροστατικής πίεσης στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες - Συσχέτιση με τις μεταβολές στις κρυσταλλικές παραμέτρους

Στην παραπάνω ενότητα έγινε η παραδοχή ότι οι αλληλεπιδράσεις σπιν έχουν αμελητέα συνεισφορά στη μεταβολή των πλεγματικών παραμέτρων. Ωστόσο, επηρεάζουν την κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων γύρω από τη στάθμη Fermi [6] και άρα αποτελούν σημαντικό κεφάλαιο στη μελέτη της ηλεκτρονικής συμπεριφοράς των οξυπνικτιδίων.

Για τη διερεύνηση της μαγνητικής συμπεριφοράς των οξυπνικτιδίων, δόθηκε βάρος στο υλικό SmOFeAs (που πιθανότατα μεταβαίνει στην υπεραγωγίμη φάση) και το υλικό CeOFeAs (που πιθανότατα δε μεταβαίνει στην υπεραγωγίμη φάση). Προσομοιώθηκαν οι πιθανοί διαφορετικοί συνδυασμοί σχετικού προσανατολισμού σπιν των ατόμων Fe, Re. Σε κάθε κυψελίδα και για κάθε διάταξη σπιν, υπολογίστηκε αυτοσυνεπώς η ολική ενέργεια και προσδιορίστηκε η διάταξη που ευνοείται ενεργειακά (Πίνακας 2-6, Πίνακας 2-7). Για κάθε τέτοια διάταξη, ο αυτοσυνεπής υπολογισμός της ολικής ενέργειας και της μαγνήτισης επαναλήφθηκε λαμβάνοντας υπόψιν σημεία σε όλη την έκταση της πρώτης ζώνης Brillouin. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για μηδενική συμπίεση και για συμπίεση 10 GPa. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 2-8 (για την κατάσταση που είναι ελεύθερη τάσεων) και από τον Πίνακα 2-9 (για συνθήκες πίεσης 10 GPa), τα άτομα του σιδήρου κάθε κυψελίδας έχουν ίσες κατά μέτρο και αντίθετες z-συνιστώσες σπιν. Η διαπίστωση αυτή αποτελεί απλά μία ένδειξη για τον προσανατολισμό σπιν των ατόμων σιδήρου. Αν

επιπλέον ληφθεί υπόψιν ότι τα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων με σπιν πάνω και σπιν κάτω είναι εκφυλισμένα ενεργειακά (Σχήμα 2-11), συμπεραίνεται ότι τα άτομα σιδήρου είναι αντισιδηρομαγνητικά παραταγμένα μεταξύ τους.

Στην περίπτωση της δομής SmOFeAs, το μέτρο των z-συνιστωσών σπιν μειώνεται ελαφρώς με την υδροστατική πίεση, κάτι που βρίσκεται στα όρια του υπολογιστικού σφάλματος. Στην περίπτωση της δομής CeOFeAs παρατηρείται ότι, υπό συμπίεση 10 GPa, οι z-συνιστώσες σπιν των ατόμων σιδήρου αποκτούν το ίδιο πρόσημο (Πίνακας 2-9) και ο ενεργειακός εκφυλισμός των ηλεκτρονικών καταστάσεων με σπιν πάνω και σπιν κάτω αίρεται (Σχήμα 2-12). Συμπεραίνεται ότι η επιβολή πίεσης 10 GPa στο υλικό CeOFeAs, προκαλεί μαγνητική μετάβαση, από την αντισιδηρομαγνητική διάταξη του στρώματος [FeAs]⁻ στη σιδηρομαγνητική. Αμφότερες στις περιπτώσεις των δομών SmOFeAs και CeOFeAs, τα διανύσματα σπιν των λανθανίδων έχουν διαφορετικό μέτρο προβολής στον άξονα z μεταξύ τους και με τα άτομα σιδήρου, κάτι που θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως διαφορά στην σχετική κατεύθυνση ή/και στο μέτρο των διανυσμάτων. Ωστόσο, η επιβολή εξωτερικής πίεσης ευνοεί τον εκφυλισμό των ενεργειακών καταστάσεων με σπιν πάνω και σπιν κάτω.

Συμπεραίνεται ότι, καθώς η άσκηση πίεσης μειώνει την απόσταση ανάμεσα στα δύο στρώματα του υλικού, η τροχιακή μαγνητική ροπή κάθε ατόμου ανακατατάσσεται υπό την επίδραση των εγγύς πηγών ηλεκτρικού πεδίου. Οι πηγές αυτές μπορεί να είναι νέοι δεσμοί μεταξύ ατόμων που έχουν στοιβαχτεί πυκνότερα, ή προϋπάρχοντες ιοντικοί δεσμοί που έχουν βρεθεί πλησιέστερα, ή ελεύθερα ηλεκτρόνια με προέλευση τους μεταλλικούς δεσμούς των ατόμων σιδήρου, ή οπές. Τα διανύσματα σπιν (που συζεύγγονται με την τροχιακή μαγνητική ροπή) ανακατατάσσονται επίσης.

Εξωτερική υδροστατική πίεση (GPa)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης FM από την φάση NM (mRy)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης AFM1 από την φάση NM (mRy)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης AFM2 από την φάση NM (mRy)
0	-592	-607	-192
2	-356	-603	-226
4	-494	-907	-534
6	-245	-623	-275
8	-659	-898	-459

Πίνακας 2-6 - SmOFeAs: Η αντισιδηρομαγνητική φάση AFM1 παραμένει ενεργειακά χαμηλότερη με τη σταδιακή αύξηση της εξωτερικής πίεσης (NM: Μη μαγνητική φάση, FM: Σιδηρομαγνητική φάση, AFM1: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο πρώτος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά, AFM2: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο δεύτερος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά)

Εξωτερική υδροστατική πίεση (GPa)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης FM από την φάση NM (mRy)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης AFM1 από την φάση NM (mRy)	Διαφορά ολικής ενέργειας της φάσης AFM2 από την φάση NM (mRy)
0	-140	-190	-68
2	-170	-178	-171
4	-180	-189	-56
6	-162	-205	-150
8	-151	-176	-41

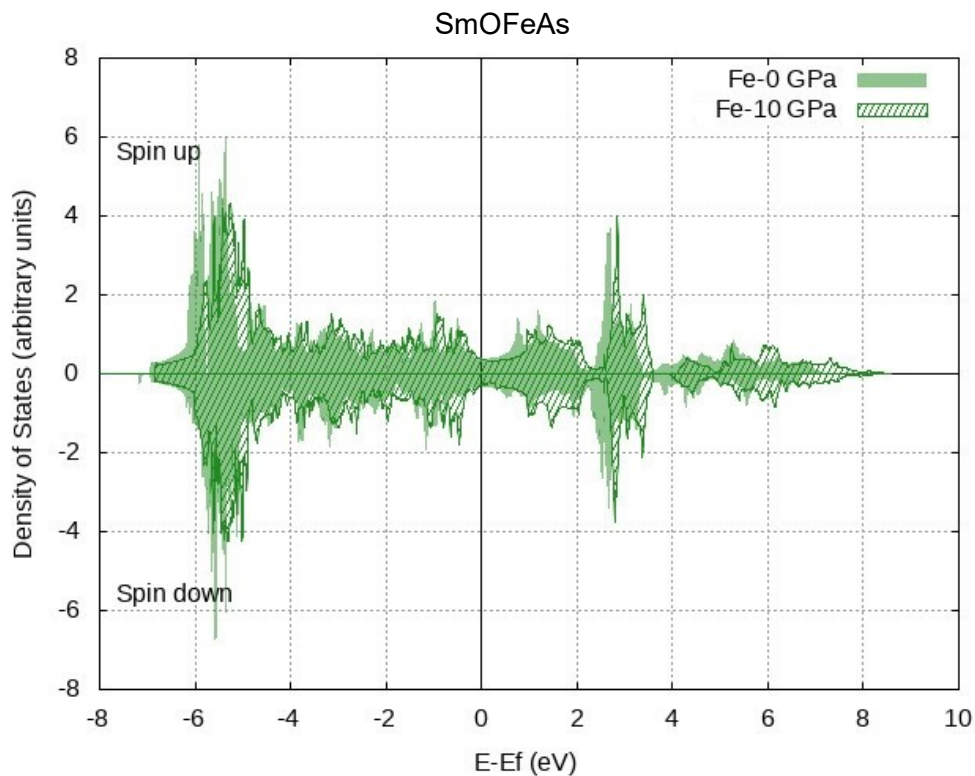
Πίνακας 2-7 - CeOFeAs: Η αντισιδηρομαγνητική φάση AFM1 παραμένει ενεργειακά χαμηλότερη με τη σταδιακή αύξηση της εξωτερικής πίεσης (NM: Μη μαγνητική φάση, FM: Σιδηρομαγνητική φάση, AFM1: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο πρώτος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά, AFM2: Αντι-σιδηρομαγνητική φάση, όπου για κάθε άτομο σιδήρου, ο δεύτερος πλησιέστερος σίδηρος είναι παραταγμένος αντισιδηρομαγνητικά)

P=0 GPa				
Κυψελίδα	Συνεισφορά στη z-συνιστώσα της μαγνητικής ροπής ($\mu_B \pm 0.5$)			
	Re1	Re2	Fe1	Fe2
SmOFeAs	5.4	-4.8	3.0	-3.0
CeOFeAs	1.8	0.01	-3.0	3.0

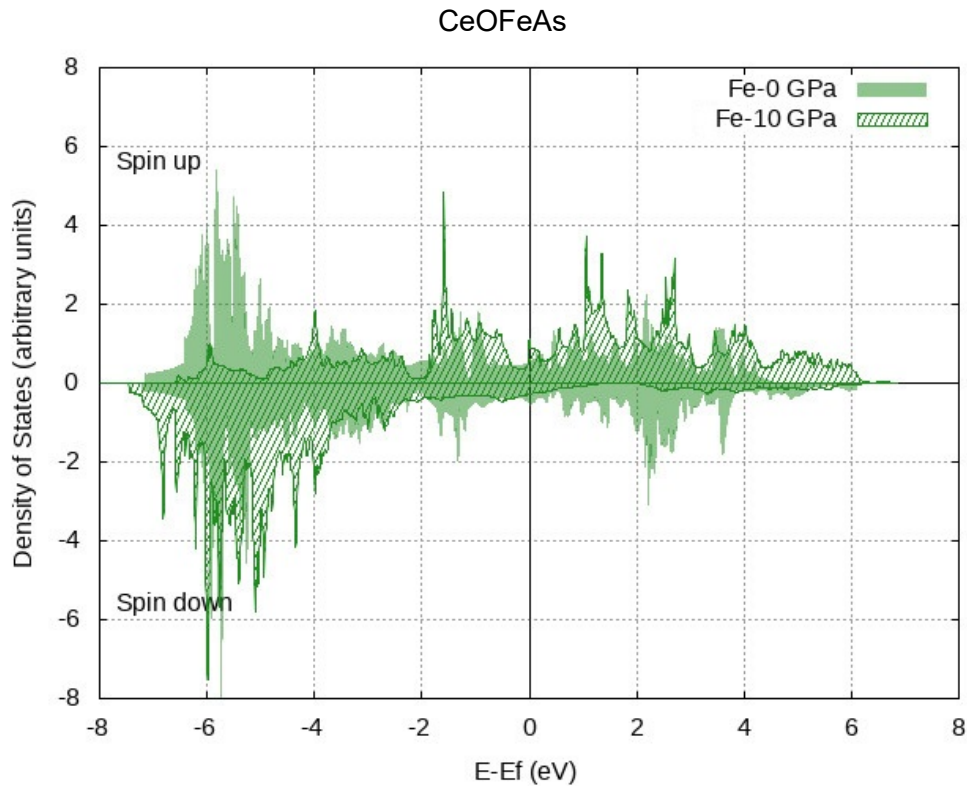
Πίνακας 2-8 - z συνιστώσα της μαγνητικής ροπής σπιν για τα μεταλλικά άτομα Re, Fe. Οι κυψελίδες θεωρούνται ελεύθερες τάσεων

P=10 GPa				
Κυψελίδα	Συνεισφορά στη z-συνιστώσα της μαγνητικής ροπής ($\mu_B \pm 0.5$)			
	Re1	Re2	Fe1	Fe2
SmOFeAs	5.3	-5.3	2.9	-2.9
CeOFeAs	1.0	-1.0	-3.0	-2.9

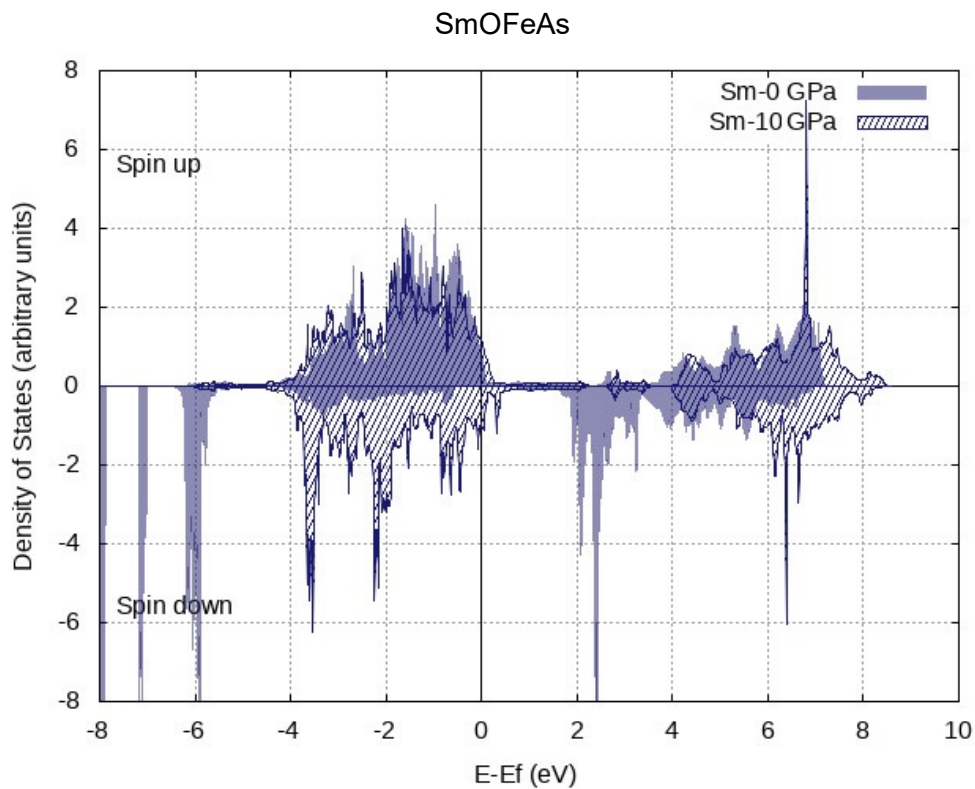
Πίνακας 2-9 - z συνιστώσα της μαγνητικής ροπής σπιν για τα μεταλλικά άτομα Re, Fe. Οι κυψελίδες θεωρούνται υπό πίεση P=10 GPa



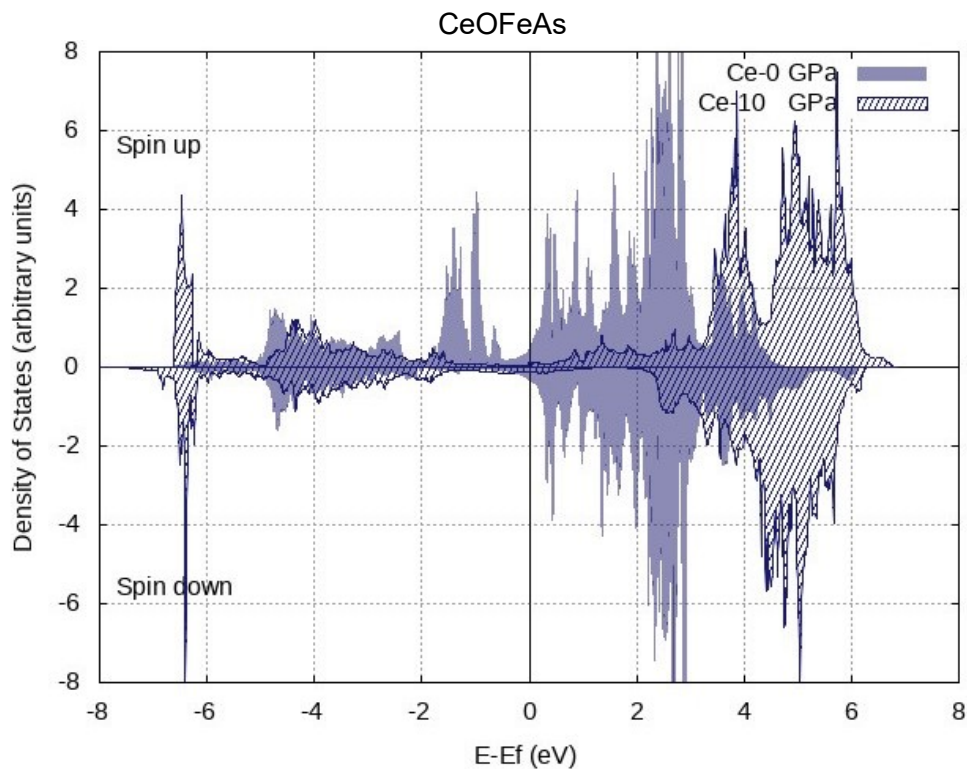
Σχήμα 2-11 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων των τροχιακών του σιδήρου για την κυψελίδα SmOFeAs . Η επίδραση της πίεσης αναπαρίσταται με γραμμοσκίαση.



Σχήμα 2-12 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων των τροχιακών του σιδήρου για την κυψελίδα CeOFeAs. Η επίδραση της πίεσης αναπαρίσταται με γραμμοσκίαση.



Σχήμα 2-13 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων των τροχιακών της λανθανίδας για την κυψελίδα SmOFeAs. Η επίδραση της πίεσης αναπαρίσταται με γραμμοσκίαση.

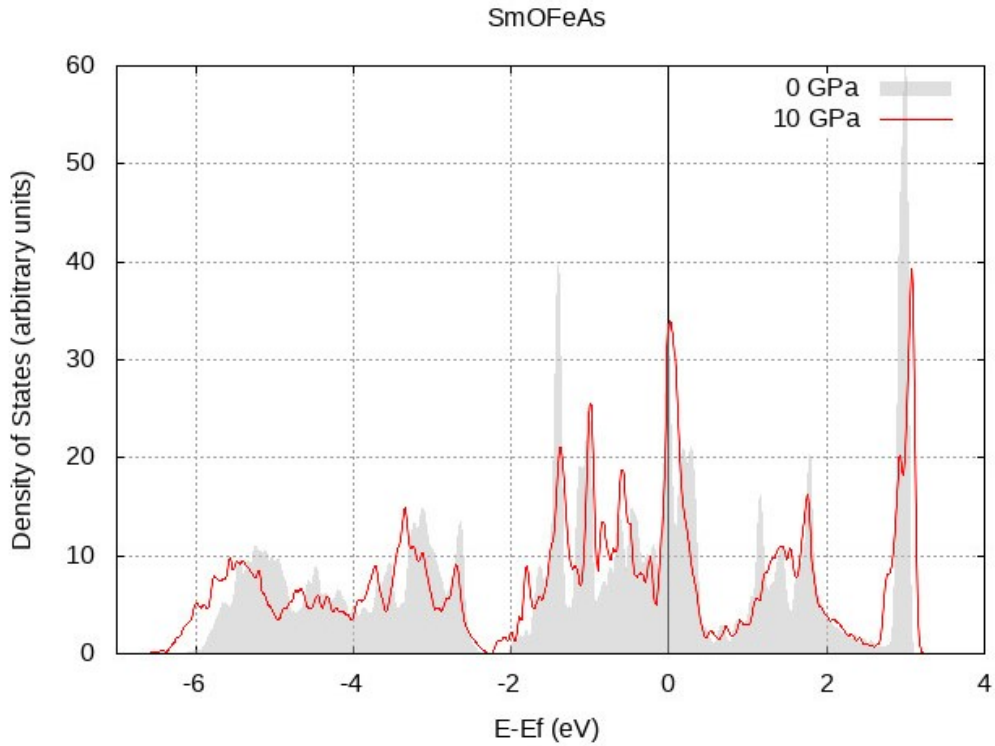


Σχήμα 2-14 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων των τροχιακών της λανθανίδας για την κυψελίδα CeOFeAs. Η επίδραση της πίεσης αναπαρίσταται με γραμμοσκίαση.

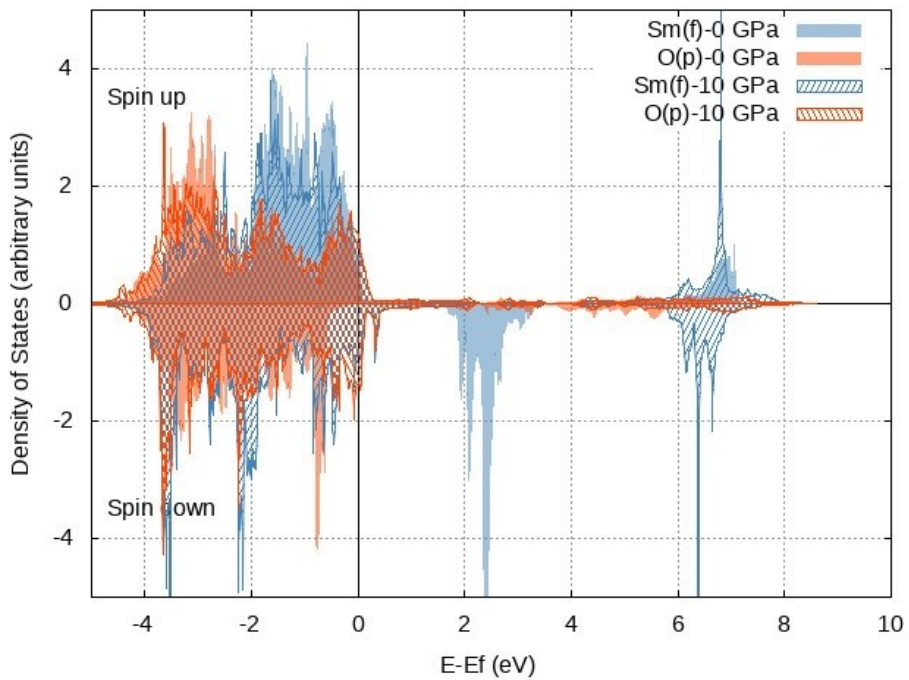
Στην περίπτωση του υλικού SmOFeAs , η επιβολή της εξωτερικής πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την πύκνωση των κατειλημμένων καταστάσεων στη στάθμη Fermi (Σχήμα 2-15). Το γεγονός αυτό αυξάνει την αγωγιμότητα.

Η μεταβολή που συνεισφέρει περισσότερο στην κατάληψη της στάθμης Fermi είναι ο υβριδισμός των τροχιακών του σαμαρίου. Ειδικότερα, ο υβριδισμός των f τροχιακών του σαμαρίου με τα p τροχιακά του οξυγόνου εξασθενεί, καθώς καταλαμβάνει υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, ακόμα και 1 eV πάνω από το επίπεδο Fermi (Σχήμα 2-16). Ταυτόχρονα, οι ενδείξεις της προηγούμενης ενότητας για την μειούμενη απόσταση ανάμεσα στα άτομα Sm, As συνοδεύεται από την ύπαρξη κορυφών ηλεκτρονικών καταστάσεων Sm- f και As- p με την ίδια ενέργεια στο εύρος -4 έως +1 eV (Σχήμα 2-17). Επίσης, παρατηρείται ότι η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων που οφείλεται στα p τροχιακά του αρσενικού 2 eV πάνω από τη στάθμη Fermi ενισχύεται. Συμπερασματικά, η μείωση της απόστασης των στρωμάτων $[\text{SmO}]^+$, $[\text{FeAs}]^-$ επιτρέπει την αναδιαμόρφωση των δεσμών του σαμαρίου με τα άτομα του οξυγόνου και συμβάλλει στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου.

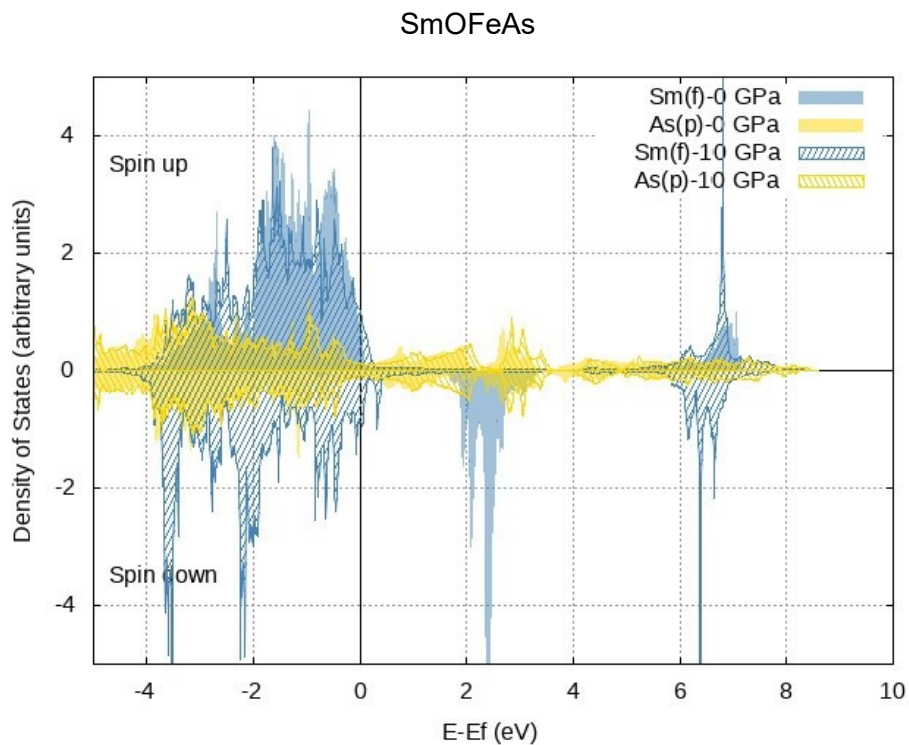
Οι κορυφές της πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων που αντιστοιχούν στον υβριδισμό των d τροχιακών του σιδήρου και των p τροχιακών του αρσενικού 7 eV κάτω από τη στάθμη Fermi επηρεάζονται ελάχιστα (Σχήμα 2-18). Ωστόσο, οι κορυφές των d τροχιακών του σιδήρου που βρίσκονται πάνω από τη στάθμη Fermi μετατοπίζονται εντονότερα προς υψηλότερες ενέργειες. Η κλιμακούμενη μετατόπιση των ηλεκτρονικών καταστάσεων σε υψηλότερες ενέργειες ερμηνεύεται ως αύξηση της κινητικότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων που έχουν προέλευση τους μεταλλικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων σιδήρου.



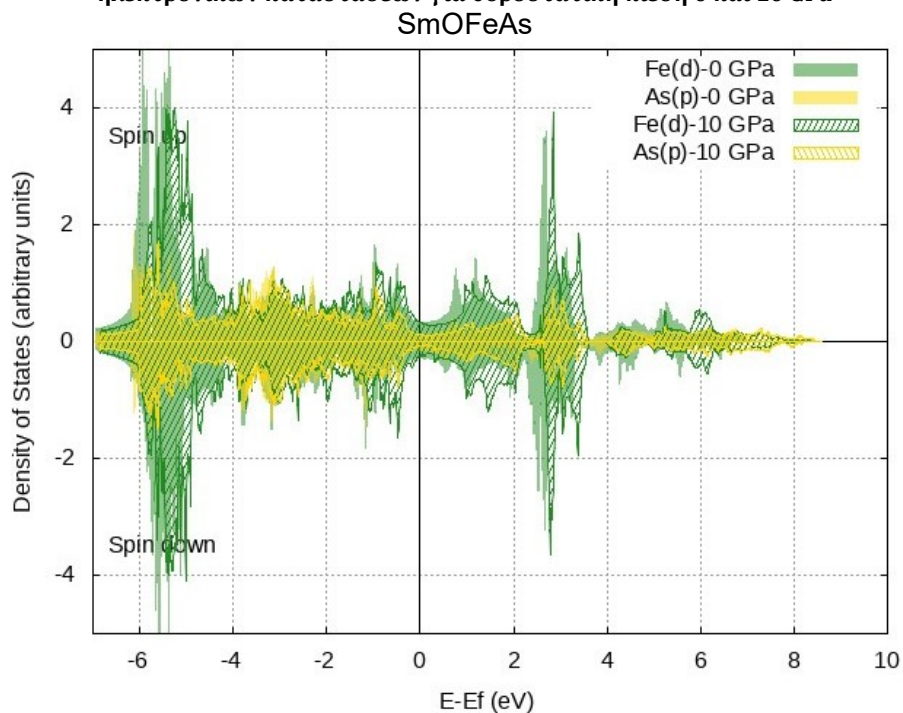
Σχήμα 2-15 - SmOFeAs: Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για πίεση 0 και 10 GPa
SmOFeAs



Σχήμα 2-16 - SmOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Sm(f)-O(p) στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa



Σχήμα 2-17 - SmOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Sm(f)-As(p), στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

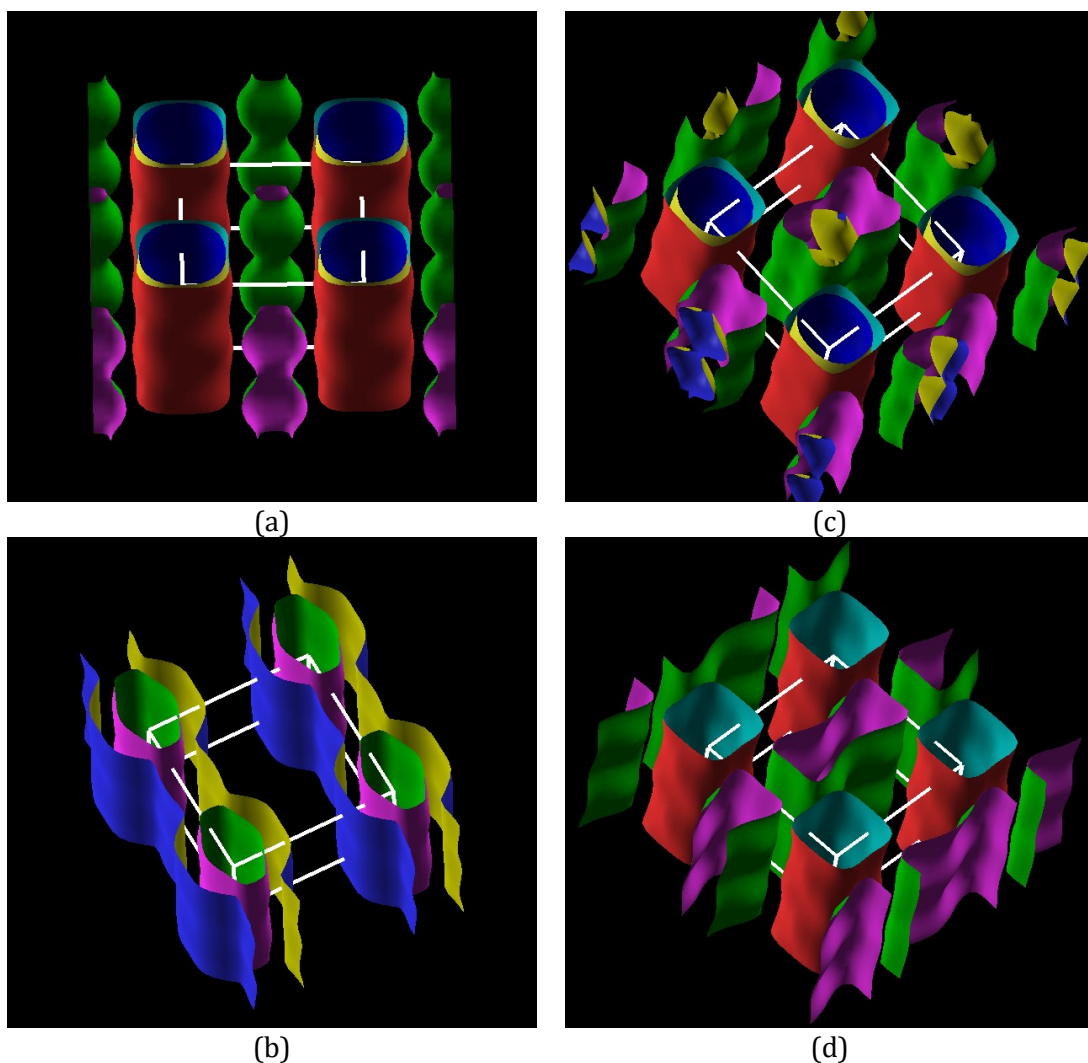


Σχήμα 2-18 - SmOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Fe(d)-As(p) στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

Η επίδραση της εξωτερικής πίεσης αντικατοπτρίζεται στη διαμόρφωση της επιφάνειας Fermi (Σχήμα 2-19). Αυτή απαρτίζεται από μία κυλινδρική επιφάνεια γύρω από τον άξονα

k_z με στένωση στο κέντρο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin (που αντιστοιχεί σε οπές, δηλαδή κενές θέσεις ηλεκτρονίων τη ζώνης σθένους που ισοδυναμούν με φορείς θετικού φορτίου και που περιγράφονται από τη σχέση $E(\vec{k}) = 1/2 \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} |_{\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})^2$) και δύο κυλινδρικές επιφάνειες γύρω από τους κατακόρυφους άξονες με αρχή το σημείο M (που αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια, που περιγράφονται από τη σχέση $E(\vec{k}) - E(\vec{k}_0) = 1/2 \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} |_{\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})^2$). Με την άσκηση πίεσης η στένωση γύρω από το κέντρο Γ της επιφάνειας Fermi που οφείλεται σε οπές μεγαλώνει, ενώ εμφανίζεται άλλη μία επιφάνεια περιμετρικά. Το αποτέλεσμα είναι η σχέση διασποράς της ενέργειας Fermi από το κυματόνυσμα k_z να γίνεται πιο σύνθετη, και άρα η ηλεκτρονική ανταλλαγή μεταξύ των στρωμάτων του υλικού κατά τον άξονα c εντονότερη.

Σύμφωνα με τη σχέση $T_c = 1.14 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{D_n(E_F)V_F}\right)$ που εισήχθη στα πλαίσια της θεωρίας BCS, η αύξηση της πυκνότητας φορέων $D_n(E_F)$ κοντά στο σημείο Γ , είναι πιθανόν να συνοδεύεται από εμφάνιση υπεραγωγιμότητας σε υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία T_c .

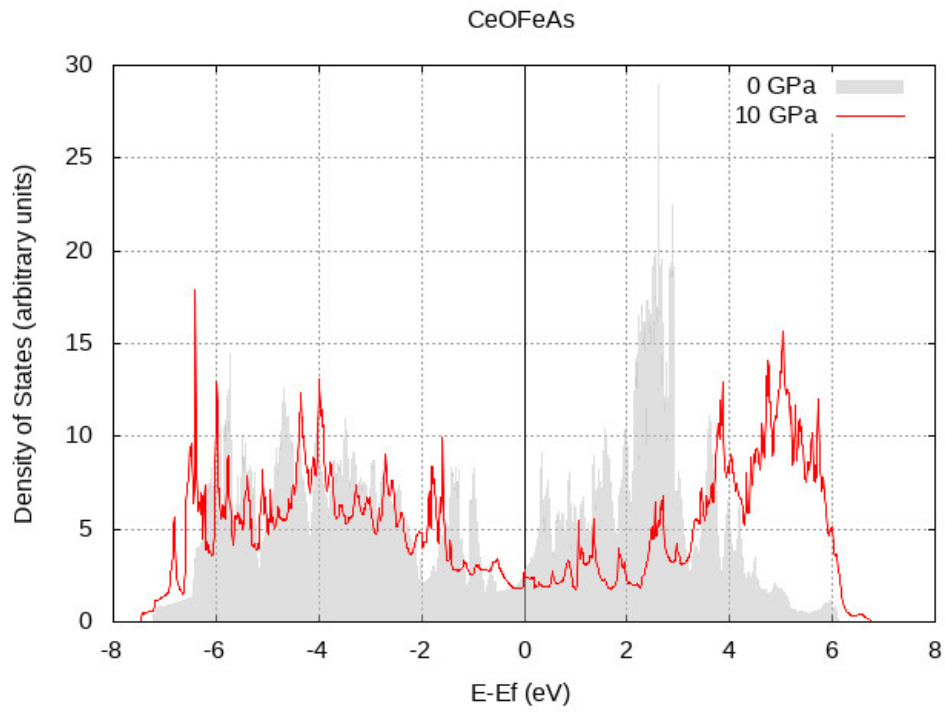


Σχήμα 2-19 - Επιφάνεια Fermi του υλικού SmOFeAs υπό πίεση 0 GPa για ηλεκτρόνια με σπιν πάνω (a) και σπιν κάτω (b) καθώς και υπό πίεση 10 GPa για ηλεκτρόνια με σπιν πάνω (c) και σπιν κάτω (d). Οι λευκές γραμμές οριοθετούν το πέρασ της πρώτης ζώνης Brillouin. Ο άξονας k_z βρίσκεται σχεδόν κάθετα με το επίπεδο της σελίδας. Για την αναπαράσταση της επιφάνειας Fermi χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα XCrysDen [56]

Στην περίπτωση του υλικού CeOFeAs, η επιβολή της εξωτερικής πίεσης επηρεάζει την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη στάθμη Fermi (Σχήμα 2-20).

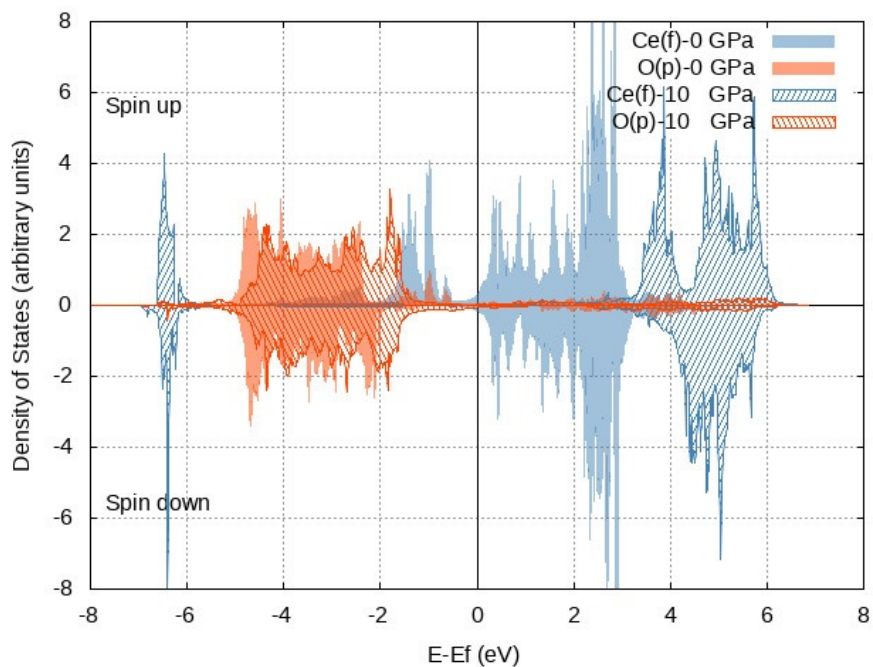
Ειδικότερα, η κατάληψη της στάθμης Fermi από τα f τροχιακά του δημητρίου σχεδόν μηδενίζεται. Ο υβριδισμός των f τροχιακών του δημητρίου με τα p τροχιακά του οξυγόνου εξασθενίζει σημαντικά (Σχήμα 2-21). Αντίθετα, παρατηρούνται κορυφές ηλεκτρονικών καταστάσεων Ce- f περίπου 6.5 eV κάτω από τη στάθμη Fermi. (Σχήμα 2-22). Στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο βρίσκονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον ισχυρό υβριδισμό μεταξύ των ατόμων Fe και As (Σχήμα 2-23). Επίσης, οι κορυφές Ce- f της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζονται κατά 3 eV προς υψηλότερες ενέργειες, διευρύνοντας την ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους. Τέλος, παρατηρείται ότι η πυκνότητα ηλεκτρονικών

καταστάσεων που οφείλεται στα p τροχιακά του αρσενικού ενισχύεται πάνω στη στάθμη Fermi.



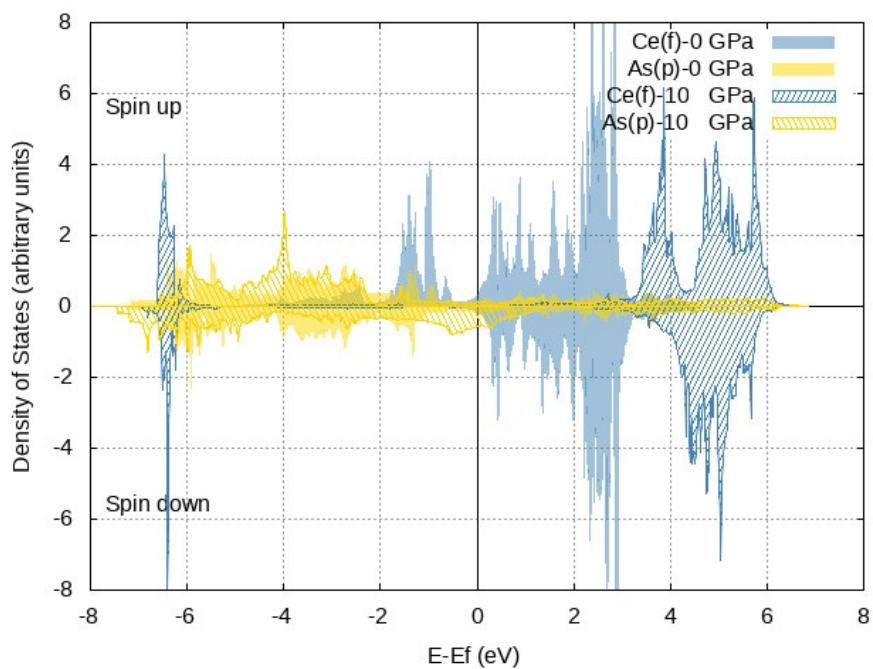
Σχήμα 2-20 - CeOFeAs: Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

CeOFeAs



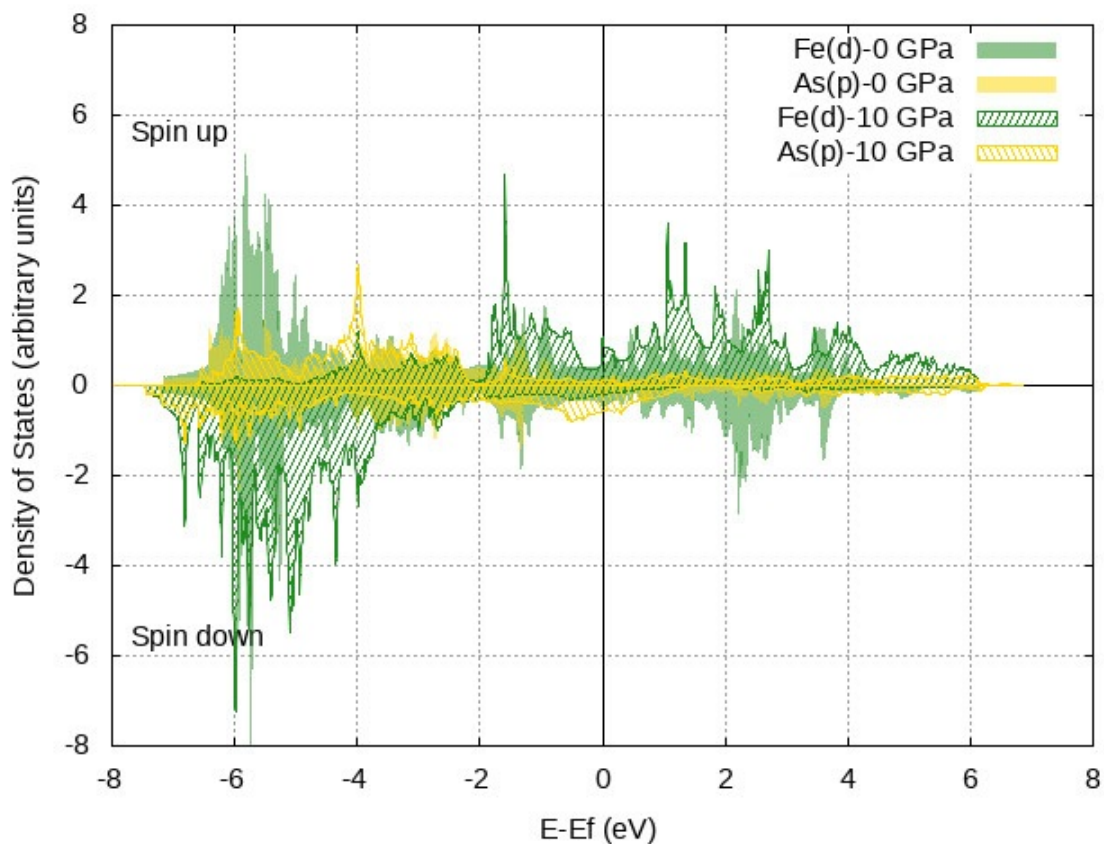
Σχήμα 2-21 – CeOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Ce(f)-O(p) στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

CeOFeAs



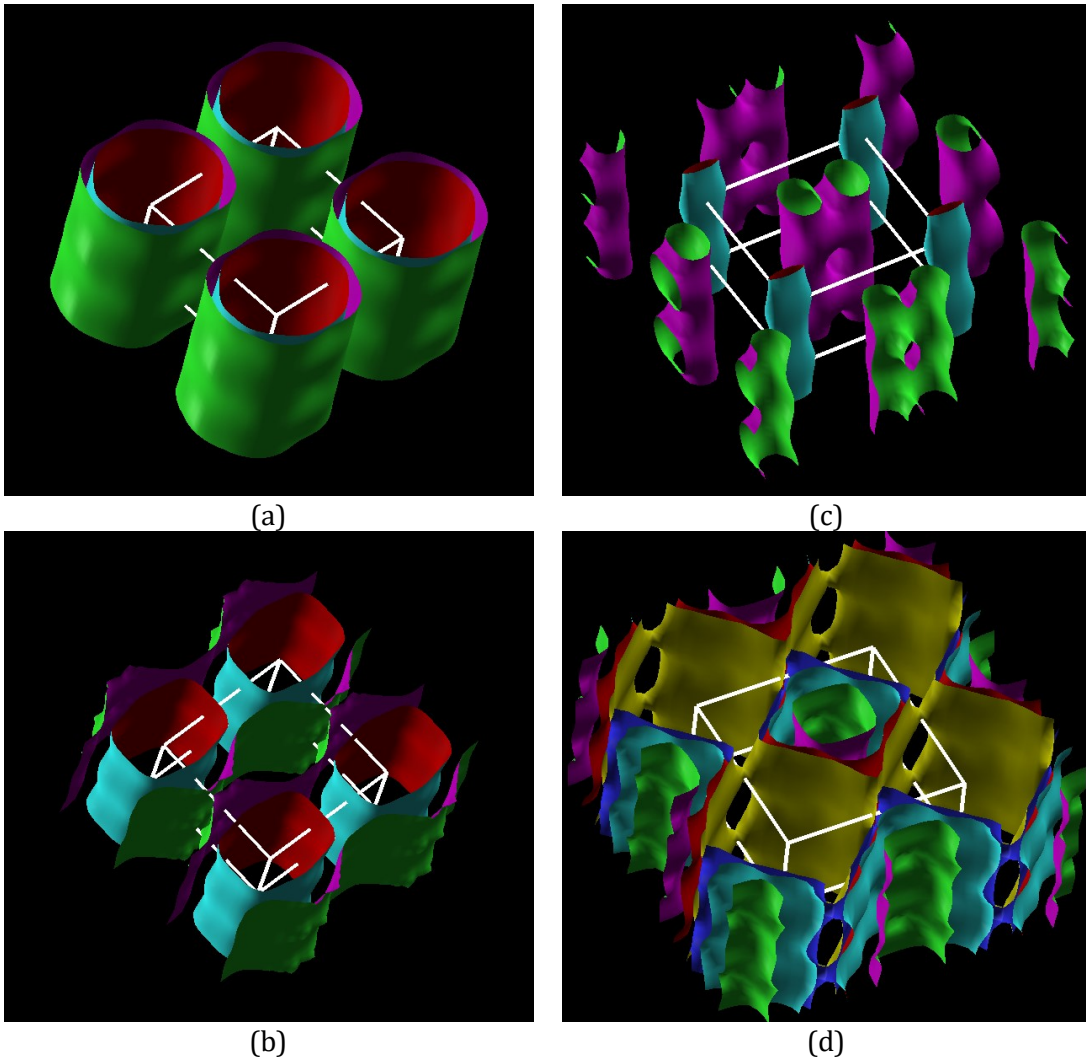
Σχήμα 2-22 – CeOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Ce(f)-As(p) στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

CeOFeAs



Σχήμα 2-23 - CeOFeAs: Συνεισφορά των τροχιακών Fe(d)-As(p) στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για υδροστατική πίεση 0 και 10 GPa

Η επιβολή εξωτερικής πίεσης διαμορφώνει μία περίπλοκη διάτρητη επιφάνεια Fermi (Σχήμα 2-24). Το γεγονός αυτό σηματοδοτεί τη συσχέτιση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων του υλικού. Επίσης συνδέεται με την αλλαγή στην κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής του σιδήρου. Με την αύξηση της πίεσης καθίσταται εφικτή η μεταπήδηση ηλεκτρονίων σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας με αποτέλεσμα αφενός το «σπάσιμο» της αντισιδηρομαγνητικής συμμετρίας.



Σχήμα 2-24 - Επιφάνεια Fermi του υλικού CeOFeAs υπό πίεση 0 GPa για ηλεκτρόνια με σπιν πάνω (a) και σπιν κάτω (b) καθώς και υπό πίεση 10 GPa για ηλεκτρόνια με σπιν πάνω (c) και σπιν κάτω (d). Οι λευκές γραμμές οριοθετούν το πέρασ της πρώτης ζώνης Brillouin. Ο άξονας k_z βρίσκεται σχεδόν κάθετα με το επίπεδο της σελίδας. Για την αναπαράσταση της επιφάνειας Fermi χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα XCrysDen [56]

2.2.1.4 Συμπεράσματα

Οι δυνάμεις Van der Waals στα υλικά ReOFeAs αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ των ατόμων σπάνιας γαίας και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των τετραέδρων του στρώματος $[SmO]^+$ επηρεάζοντας έτσι τις πλεγματικές σταθερές του κρυστάλλου

Υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης, η γωνία As-Fe-As στα υλικά Sm,Nd,Ce-OFeAs μειώνεται και αποκτά τοπικό ελάχιστο για περίπου $P=10\text{GPa}$, οπότε και παρεκκλίνει από τη γραμμική συμπεριφορά. Η διαπίστωση αυτή συνάδει με ευρήματα από πειράματα περίθλασης ακτίνων X. Η προέλευση της μη γραμμικότητας αποδίδεται στη διαφορετική ισχύ ή/και στην αναδιαμόρφωση των δεσμών που σχηματίζουν τα ετερογενή τετραεδρικά στρώματα των υπό μελέτη δομών. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διαφορετική τους απόκριση σε κάθε στάδιο συμπίεσης.

Για το υλικό SmOFeAs οι τετραεδρικοί δεσμοί Fe-As αποκτούν τη γεωμετρία που ανήκει στο φάσμα των υπεραγωγίων υλικών για εξωτερική πίεση 10 GPa. Τα άτομα Fe, As στο υλικό CeOFeAs δεν αποκτούν τέτοια διάταξη με την άσκηση πίεσης αλλά διαπιστώνεται μεταβολή της μαγνητικής συμπεριφοράς του σιδήρου για πίεση 10 GPa.

Παρά τις μεταβολές που αναφέρθηκαν παραπάνω, δεν προκύπτει αλλαγή τετραγωνικής συμμετρίας για τις υπό μελέτη δομές.

Η μείωση της απόστασης των στρωμάτων $[SmO]^+$, $[FeAs]^-$ επιτρέπει την αναδιαμόρφωση των δεσμών του ατόμου Re με τα άτομα του οξυγόνου και την συσχέτιση των διαδοχικών στρωμάτων μέσω του αρσενικού. Αν οι ενεργειακές καταστάσεις των τροχιακών p του οξυγόνου βρίσκονται κοντά στη στάθμη Fermi, τότε συνεισφέρουν στην κινητικότητα των φορέων, όπως άλλωστε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που έχουν προέλευση τους μεταλλικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων σιδήρου (Περίπτωση SmOFeAs). Η αύξηση της κινητικότητας των φορέων έχει ως αποτέλεσμα τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων σε αμέσως υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις και άρα τη δημιουργία οπών διαθέσιμων να συνεισφέρουν σε πιθανή υπεραγωγιμότητα.

Η σύζευξη μεταξύ των στρωμάτων του υλικού αντικατοπτρίζεται στην επιφάνεια Fermi ως εξάρτηση της ενέργειας από την κατακόρυφη συνιστώσα του κυματανίσματος, k_z .

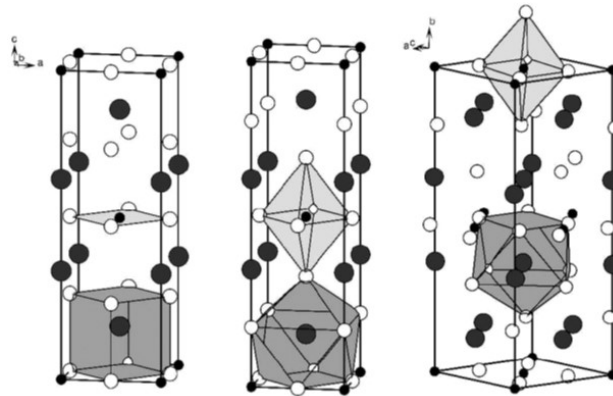
Όταν οι υπό μελέτη δομές βρίσκονται σε κατάσταση ελεύθερη τάσεων, τα άτομα σιδήρου είναι αντισιδηρομαγνητικά παραταγμένα μεταξύ τους. Καθώς η άσκηση πίεσης μειώνει την απόσταση ανάμεσα στα δύο στρώματα του υλικού, η τροχιακή μαγνητική ροπή κάθε ατόμου ανακατατάσσεται υπό την επίδραση των εγγύς πηγών ηλεκτρικού πεδίου. Οι πηγές αυτές μπορεί να είναι αναδιαμορφωμένοι δεσμοί μεταξύ ατόμων που έχουν στοιβαχτεί πυκνότερα, ή ελεύθερα ηλεκτρόνια με προέλευση μεταλλικούς δεσμούς, ή οπές. Τα διανύσματα σπιν ανακατατάσσονται επίσης. Έτσι, ο προσανατολισμός σπιν των ατόμων σιδήρου επηρεάζεται είτε λιγότερο (πιθανώς μικρή στροφή σπιν στο χώρο για τη δομή SmOFeAs) είτε περισσότερο (σπάσιμο της αντισιδηρομαγνητικής συμμετρίας για τη δομή CeOFeAs). Σε ό,τι αφορά τα άτομα Re, η άσκηση πίεσης ευνοεί την αντισιδηρομαγνητική τους διάταξη.

3 Το Υλικό La_2CuO_4

3.1 Γενικά

3.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Οι σπάνιες γαίες, με ακτίνα κατιόντος από 1,0 έως 1,9 Å, συμμετέχουν σε χημικές ενώσεις με χαλκοξείδια που εμφανίζουν υπεραγώγιμη συμπεριφορά. Τα υλικά αυτά έχουν γενικό τύπο Ln_2CuO_4 , όπου Ln στοιχείο της σειράς La-Gd. Αποτελούνται από στρώματα δομής περοβσκίτη που εναλλάσσονται με στρώματα μορφής ορυκτού άλατος [4]. Συνήθως κρυσταλλώνονται σε τετραγωνική μορφή τύπου K_2NiF_4 (Σχήμα 3-1b). Μορφολογική εξαίρεση της οικογένειας αποτελεί το υλικό La_2CuO_4 . Ήδη από τη δεκαετία του 1960 είχε διαπιστωθεί ότι η συνηθέστερη φάση του υλικού αυτού είναι η ορθορομβική και ότι υπόκειται σε κρυσταλλικές μεταβάσεις που εξαρτώνται από την πίεση και τη θερμοκρασία [57]. Σήμερα γνωρίζουμε ότι, εάν το υλικό παρασκευαστεί σε θερμοκρασία 313 K, τότε κρυσταλλώνεται στη μετασταθή τετραγωνική φάση (LTT). Εν συνεχεία, εάν θερμανθεί σε θερμοκρασία 1073 K, μεταβαίνει στην τετραγωνική φάση (HTT) της μορφής K_2NiF_4 . Στην ορθορομβική φάση (LTO) μεταβαίνει εάν ψυχθεί σταδιακά από τη φάση HTT σε θερμοκρασία 323 K, ή αν παρασκευαστεί με την παραδοσιακή μέθοδο σύνθεσης [7].



Cu: μαύρο-μικρό, La: μαύρο-μεγάλο, O: λευκό

Σχήμα 3-1 - La_2CuO_4 : Μετασταθής φάση LTT ($14nm$) (a), φάση HTT τύπου K_2NiF_4 ($14nm$) (b) και ορθορομβική φάση LTO ($Cmce$) (c) [7]

Στον Πίνακα 3-1 παρατίθενται οι κρυσταλλικές παράμετροι των τριών φάσεων καθώς και οι θέσεις Wyckoff των ατόμων.

3.1.2 Μηχανική συμπεριφορά

Μελέτες φασματοσκοπίας Raman έχουν αναδείξει ότι η άσκηση εξωτερικής πίεσης προκαλεί κρυσταλλικές μεταβάσεις όπως άλλωστε και η μεταβολή της θερμοκρασίας [58]. Ωστόσο υπάρχουν αντιφατικά συμπεράσματα σχετικά με την ακριβή αλληλουχία των τριών φάσεων του υλικού καθώς αυξάνεται η πίεση. Σε πρώιμες πειραματικές μελέτες του υλικού La_2CuO_4 δε διαπιστώνονται κρυσταλλικές μεταβάσεις και ο λόγος c/a παραμένει σταθερός μέχρι πίεση 30 GPa [2]. Πιο πρόσφατες πειραματικές μελέτες

[59] κατέγραψαν κρυσταλλική μετάβαση από ορθορομβική σε τετραγωνική φάση σε δείγματα κόννεως La_2CuO_4 υπό πίεση 3,4 GPa.

Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της εξωτερικής πίεσης που απαιτείται για την κρυσταλλική μετάβαση. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία 20 K, η μετάβαση από ορθορομβική σε τετραγωνική φάση παρατηρείται για πίεση 10 GPa [58].

Αντικατάσταση του στοιχείου La από το στοιχείο Sr επίσης επηρεάζει τη φάση στην οποία κρυσταλλώνεται το υλικό για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Έτσι, υπό συνθήκες περιβάλλοντος, το υλικό $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ βρίσκεται στην φάση HTT [58].

Κατά τη συμπίεση της ορθορομβικής φάσης αυξάνεται η πίεση στα οκτάεδρα CuO_6 [60]. Στην ορθορομβική φάση, οι τρεις κρυσταλλικοί άξονες του υλικού έχουν διαφορετικό μέτρο της συμπιεστότητας (κατά σειρά ταξινόμησης $a > b > c$). Η μηχανική ανισοτροπία ανάμεσα στους άξονες a και c μειώνεται όταν το υλικό μεταβεί σε τετραγωνική δομή που αντιστοιχεί σε HTT ή LTT φάση. Η έντονη μηχανική ανισοτροπία της ορθορομβικής φάσης αποδίδεται στην συμπεριφορά του δεσμού Cu-O που κείται σχεδόν παράλληλα με τον άξονα c (εφεξής της κατακόρυφης συνιστώσας του δεσμού Cu-O, h_0). Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι ο δεσμός αυτός συμπιέζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον κρύσταλλο κατά τον άξονα c [61].

Φάση		LTT-La ₂ CuO ₄ (Μετασταθής)	HTT-La ₂ CuO ₄ (Τύπου K ₂ NiF ₄)	LTO-La ₂ CuO ₄ (Ορθορομβική)
Θερμοκρασία κρυσταλλικής μετάβασης (K)		313	1073	323
Κρυσταλλική Φάση - Ομάδα Συμμετρίας		Τετραγωνική - I4/mmm	Τετραγωνική - I4/mmm	Ορθορομβική - Cmce
Πλεγματικές σταθερές (Å)	a	4,01	3,83	5,36
	b			13,16
	c	12,54	13,31	54,02
Θέσεις Wyckoff (Μη μηδενικές σχετικές συντ/νες)	La	4e	4e (z/c=0,36)	8f (y/b=0,36 & z/c=0,01)
	Cu	2a	2a	4a
	O (1)	4c	4c (y/b=0,5)	8e (x/a=0,25 & y/b= 0,007 & z/c=0,25)
	O (2)	4d	4d (z/c=0,17)	8f (y/b=0,18 & z/c=0,97)

Πίνακας 3-1 - Κρυσταλλικές παράμετροι για τις τρεις φάσεις στις οποίες απαντάται το υλικό La₂CuO₄ [7]

3.1.3 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες

Τα υλικά της οικογένειας Ln_2CuO_4 προσελκύουν το επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον χάρη στις ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Επί παραδείγματι, προσμίξεις νικελίου στο υλικό La_2CuO_4 το καθιστά υποψήφιο ως ηλεκτρόδιο κυψελών καυσίμου [62].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι κρυσταλλικές φάσεις του υλικού $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.05 - 0.45$) ως προς την εμφάνιση υπεραγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, η υπεραγωγιμότητα στην τετραγωνική φάση οφείλεται αποκλειστικά σε περίσσεια οπών, ενώ στην ορθορομβική φάση αποκλειστικά σε περίσσεια ηλεκτρονίων.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η κρίσιμη θερμοκρασία T_c επηρεάζεται από την παραμόρφωση που επιφέρει η άσκηση πίεσης στο μήκος δεσμού Cu-O (τόσο στο εγκάρσιο επίπεδο όσο και κάθετα σε αυτό) [63].

Στην ορθορομβική φάση, αύξηση της πίεσης συνεπάγεται αύξηση της ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης-ανταλλαγής (παράγοντας J) μεταξύ των αντισιδηρομαγνητικά προσανατολισμένων πλησιέστερων γειτόνων [63], [64], [65]. Το προφίλ της εξωτερικής καταπόνησης (π.χ. υδροστατική ή μονοαξονική συμπίεση) παίζει δραστικό ρόλο στην ένταση του φαινομένου [66].

Στην τετραγωνική φάση, η αύξηση του μήκους a_0 (δηλαδή της κατακόρυφης συνιστώσας του δεσμού Cu-O) συνεπάγεται αύξηση της T_c . Η ερμηνεία του παρατηρούμενου φαινομένου αποδίδεται στη μεταφορά/περίσσεια φορέων-οπών από την «αλυσίδα» Cu-O στο αγωγίμο στρώμα CuO_2 και την αλληλεπίδραση-ανταλλαγή τους με τα εκατέρωθεν στρώματα του υλικού [67], [68], [69], [70].

Στο υπό πίεση νοθευμένο υλικό $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, ο δεσμός La-O αποκτά πιο καίριο ρόλο από το δεσμό Cu-O στην ανα-διαμόρφωση των ηλεκτρονικών καταστάσεων [71]. Μελέτες φασματοσκοπίας Raman αναδεικνύουν μη γραμμική εξάρτηση του μήκους δεσμού La-O από την εξωτερική πίεση. Σημειώνεται ότι η μη-γραμμικότητα του δεσμού δε συνοδεύει μετάβαση φάσης (όπως συμβαίνει στο ανόθευτο υλικό για πίεση περίπου 3 GPa) [58]

3.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με το Υλικό La_2CuO_4

3.2.1 Διερεύνηση των μεταβάσεων κρυσταλλικών φάσεων υπό την άσκηση πίεσης

3.2.1.1 Σκοπός

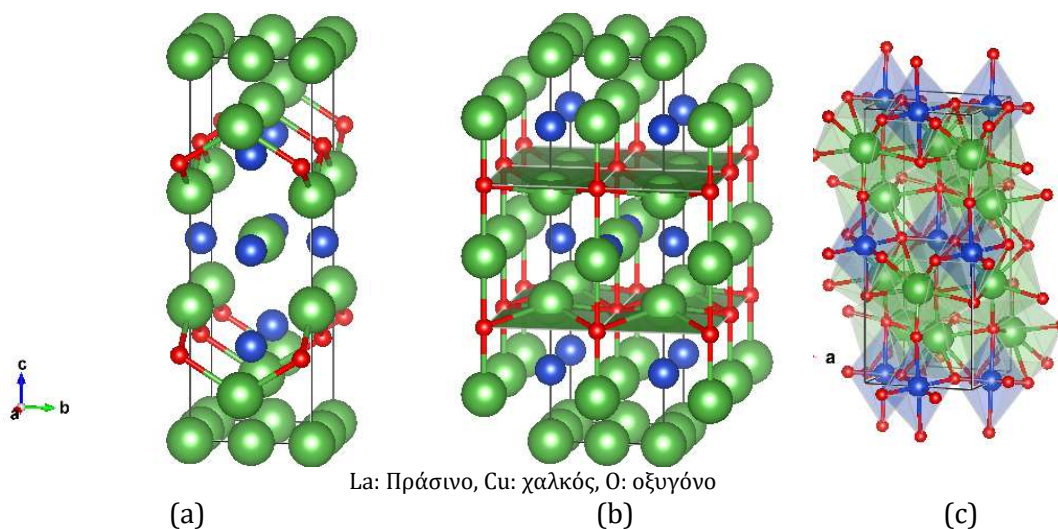
Στην ενότητα αυτή διερευνάται η αλληλουχία και η εξέλιξη κρυσταλλικών μεταβάσεων φάσεως του υλικού La_2CuO_4 υπό την άσκηση πίεσης. Είναι σημαντικό να διευκρινιστούν οι συνθήκες υπό τις οποίες το υλικό αποκτά την κρυσταλλική φάση όπου, σε νοθευμένη στοιχειομετρία, εμφανίζεται υπεραγωγιμότητα με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Είναι επιπλέον ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση της πίεσης στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού και στην πιθανή αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας, καθότι πολλοί υπεραγωγοί

της οικογένειας των χαλκοξειδίων εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω των 90K [3].

3.2.1.2 Μέθοδος

Η εργασία πραγματοποιήθηκε επιστρατεύοντας τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) και υλοποιήθηκε στα πρόγραμμα Quantum Espresso (QE) [46]. Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και της συσχέτισης των ηλεκτρονίων σθένους χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιοειδές που προτάθηκε από τους Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [47]. Για την αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και των πυρήνων ιόντων επιλέχθηκαν ψευδοδυναμικά τύπου Martins Troulier [48]. Για τις αλληλεπιδράσεις van der Waals και τον υπολογισμό των δυνάμεων διασποράς, προστέθηκαν ημι-εμπειρικοί όροι στα συναρτησιοειδή PBE σύμφωνα με τη μέθοδο DFT-D2 [49]. Επιπλέον, επιστρατεύθηκε η μέθοδος DFT-U προκειμένου να αποφευχθούν σφάλματα στην σχετική θέση των ηλεκτρονικών καταστάσεων ως προς το επίπεδο Fermi [50]. Πιο συγκεκριμένα, θεωρήθηκε η συνεισφορά δυναμικού ενέργειας Hubbard 7 eV για τα άτομα La στις εξισώσεις Kohn-Sham [51].

Οι μοναδιαίες κυψελίδες που επιλέχθηκαν για τις τρεις κρυσταλλικές φάσεις του υλικού αποτυπώνονται στο Σχήμα 3-2



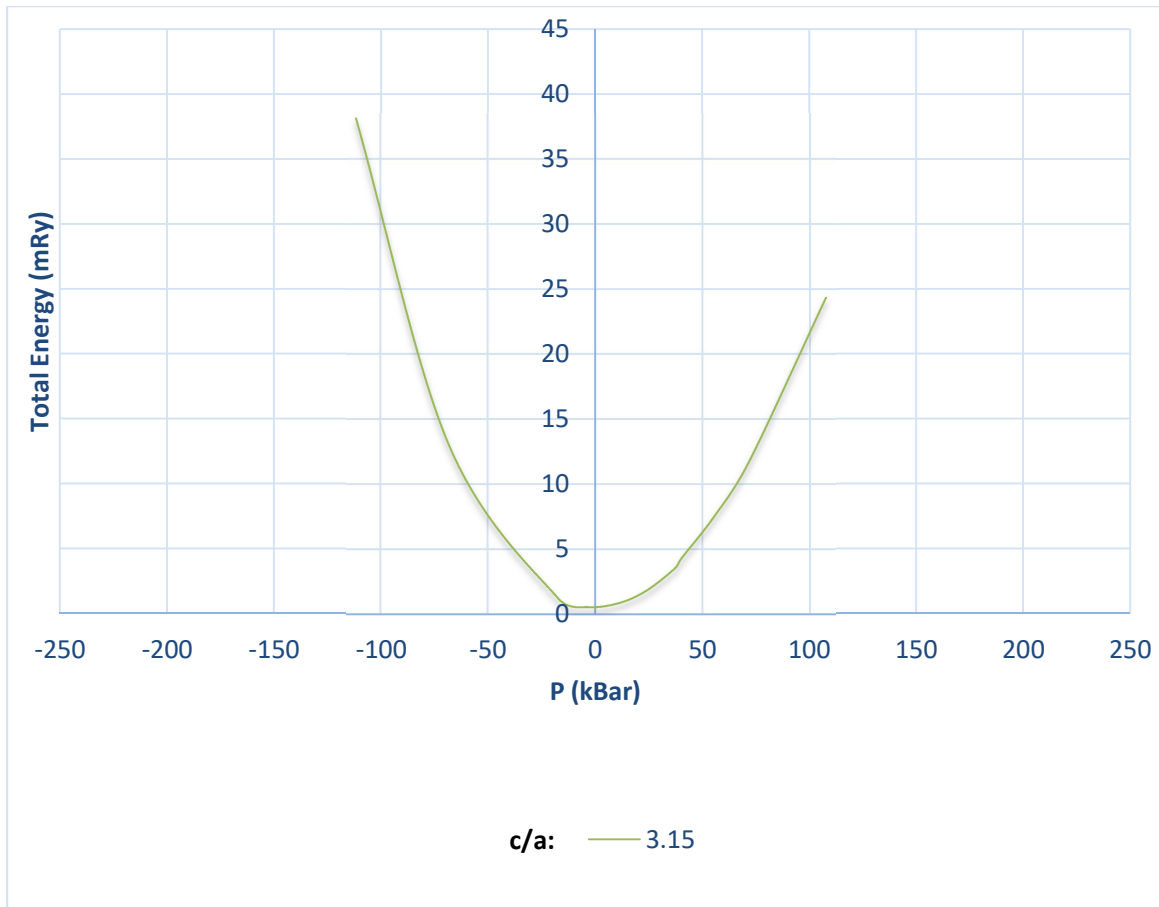
Σχήμα 3-2 - Μοναδιαία κυψελίδα για τη (a) μετασταθή τετραγωνική φάση LTT, (b) τετραγωνική φάση HTT, (c) ορθορομβική φάση LTO

3.2.1.3 Αποτελέσματα

Οι τρεις μοναδιαίες κυψελίδες υποβλήθηκαν σε χαλάρωση όγκου και θέσης των ατόμων προκειμένου να αρχικοποιηθούν οι πλεγματικές σταθερές.

Για την προσομοίωση της υδροστατικής πίεσης επί της μοναδιαίας κυψελίδας της μετασταθούς φάσης LTT, θεωρήθηκε σταδιακά μεταβαλλόμενος λόγος των πλεγματικών σταθερών c/a . Για κάθε τιμή του λόγου c/a , θεωρήθηκε φάσμα τιμών της πλεγματικής σταθεράς c -τέτοιο ώστε να συμπεριλαμβάνεται η ασυμπίεστη κατάσταση της κυψελίδας. Σε κάθε διαμόρφωση μοναδιαίας κυψελίδας, πραγματοποιήθηκε αυτοσυνεπής υπολογισμός ώστε να εξαχθούν τα μεγέθη ολική ενέργεια (U), όγκος (V) και τανυστής τάσεων & ολική πίεση (P).

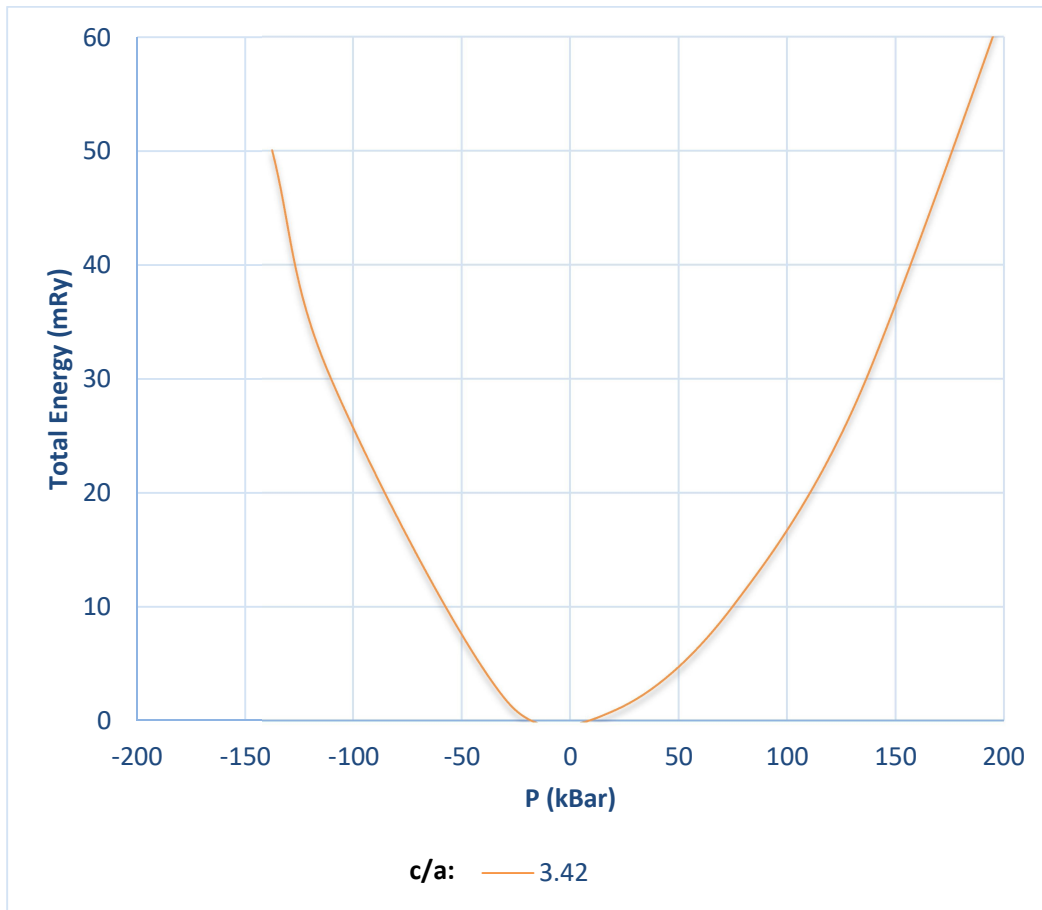
Η ολική ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιήθηκε για λόγο $c/a=3.155$. Στην διαμόρφωση αυτή, η κυψελίδα ήταν πρακτικά ελεύθερη τάσεων με πλεγματικές σταθερές $(c,a,b) = (12.40, 3.93, 3.93) \text{ \AA}$ (Σχήμα 3-3). Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με πειραματικές αναφορές [7].



Σχήμα 3-3 - Φάση LTT: Εξάρτηση της ολικής ενέργειας του συστήματος μοναδιαίας κυψελίδας από την εσωτερική πίεση για βέλτιστο λόγο πλεγματικών σταθερών c/a

Για την προσομοίωση της υδροστατικής συμπίεσης επί της μοναδιαίας κυψελίδας της τετραγωνικής φάσης HTT (που εμφανίζεται σε υψηλή θερμοκρασία), ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στην προηγούμενη υπο-ενότητα για την φάση LTT.

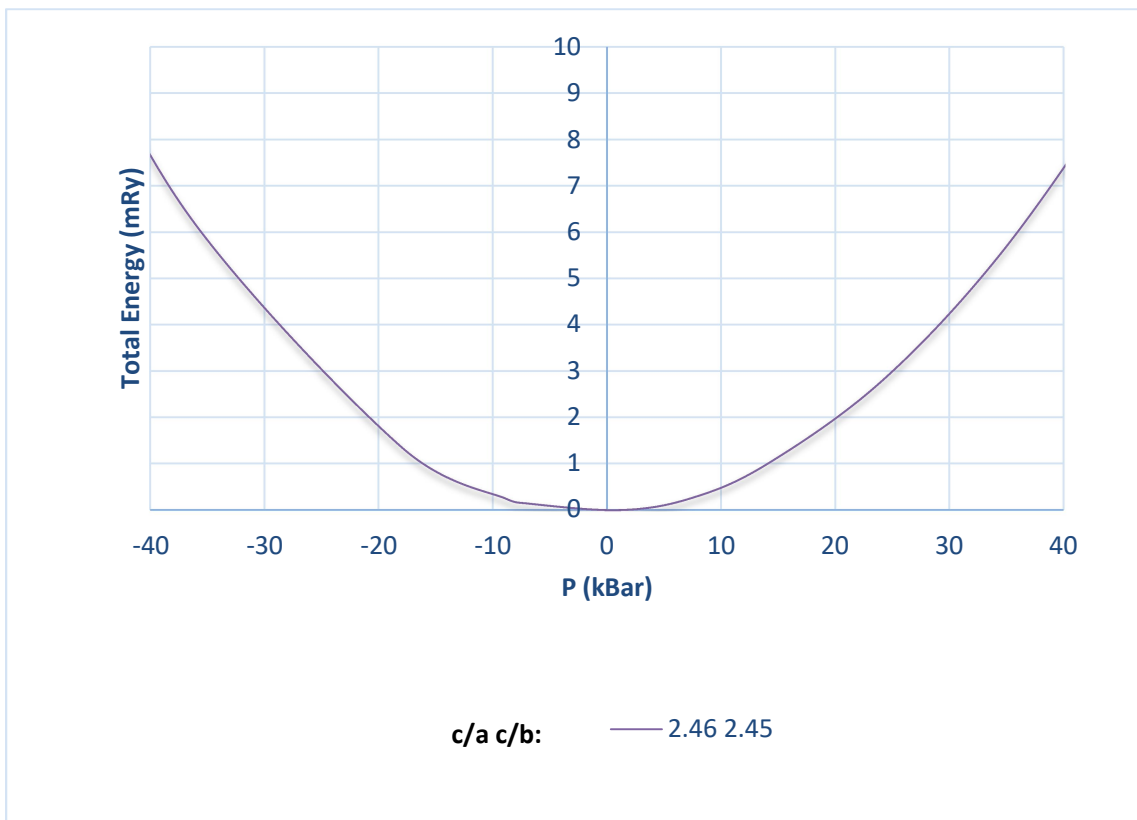
Η ολική ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιήθηκε για λόγο $c/a=3.42$. Στην διαμόρφωση αυτή, η κυψελίδα ήταν πρακτικά ελεύθερη τάσεων με πλεγματικές σταθερές $(c,a,b) = (12.88, 3.76, 3.76) \text{ \AA}$ (Σχήμα 3-4). Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με πειραματικές αναφορές [7].



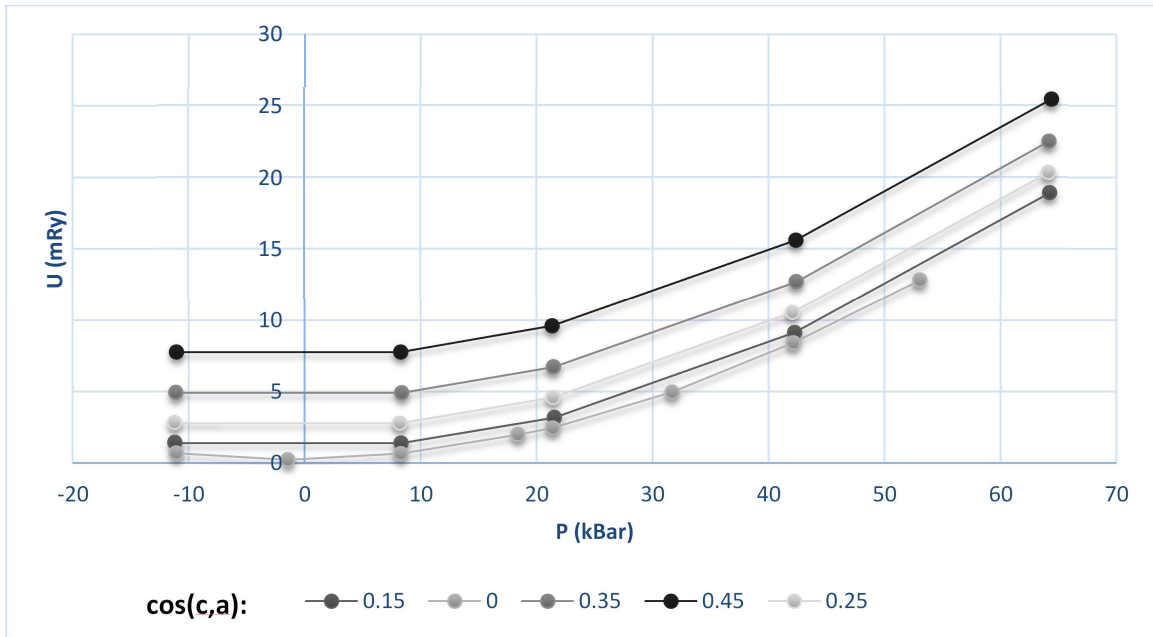
Σχήμα 3-4 - Φάση HTT: Εξάρτηση της ολικής ενέργεια του συστήματος μοναδιαίας κυψελίδας από την εσωτερική πίεση για βέλτιστο λόγο πλεγματικών σταθερών c/a .

Για την προσομοίωση της υδροστατικής συμπίεσης επί της μοναδιαίας κυψελίδας ορθορομβικής φάσης LTO (που εμφανίζεται σε θερμοκρασία δωματίου), θεωρήθηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί λόγων των πλεγματικών σταθερών c/a αλλά επιπλέον και των πλεγματικών σταθερών c/b . Για κάθε συνδυασμό, θεωρήθηκε φάσμα τιμών της πλεγματικής σταθεράς c -τέτοιο ώστε να συμπεριλαμβάνεται η ασυμπίεστη κατάσταση της κυψελίδας. Σε κάθε διαμόρφωση μοναδιαίας κυψελίδας, πραγματοποιήθηκε αυτο-συνεπής υπολογισμός ώστε να εξαχθούν τα μεγέθη ολική ενέργεια (U), όγκος (V) και τανυστής τάσεων & ολική πίεση (P) (Σχήμα 3-5). Για τη διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ολική ενέργεια, επαναλήφθηκαν οι υπολογισμοί για μικρές μεταβολές της γωνίας μεταξύ των αξόνων c και a (Σχήμα 3-6)

Η ολική ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιήθηκε όταν πλεγματικές σταθερές πήραν τις τιμές $(c,a,b) = (13.04, 5.30, 5.32) \text{ \AA}$ και η γωνία μεταξύ των αξόνων c και a ήταν 90° . Οι τιμές αυτές συμφωνούν με πειραματικές εργασίες [7].

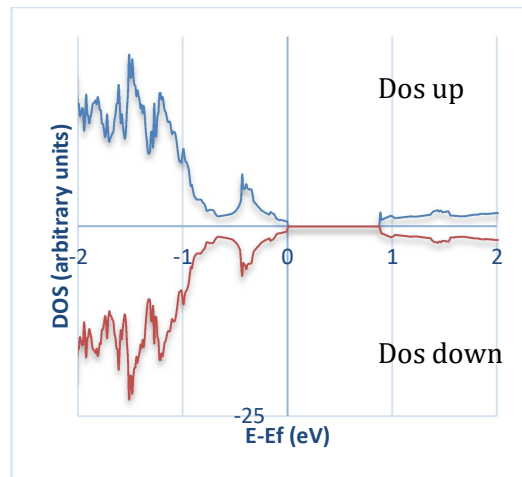
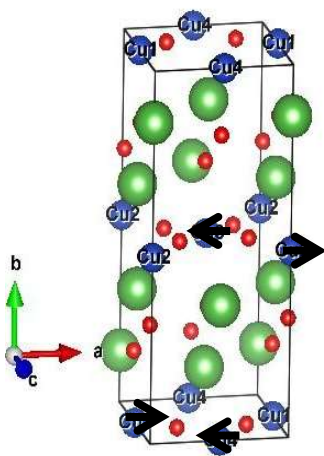


Σχήμα 3-5 - Φάση LTO: Εξάρτηση της ολικής ενέργειας του συστήματος μοναδιαίας κυψελίδας από την εσωτερική πίεση για βέλτιστο λόγο πλεγματικών σταθερών c/a , c/b .



Σχήμα 3-6 - Φάση LTO: Εξάρτηση της ολικής ενέργειας του συστήματος μοναδιαίας κυψελίδας από τη γωνία μεταξύ των πλεγματικών αξόνων c και a

Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι ο αντισιδηρομαγνητικός προσανατολισμός των ατόμων χαλκού ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια του συστήματος στην ορθορομβική φάση (Σχήμα 3-7)

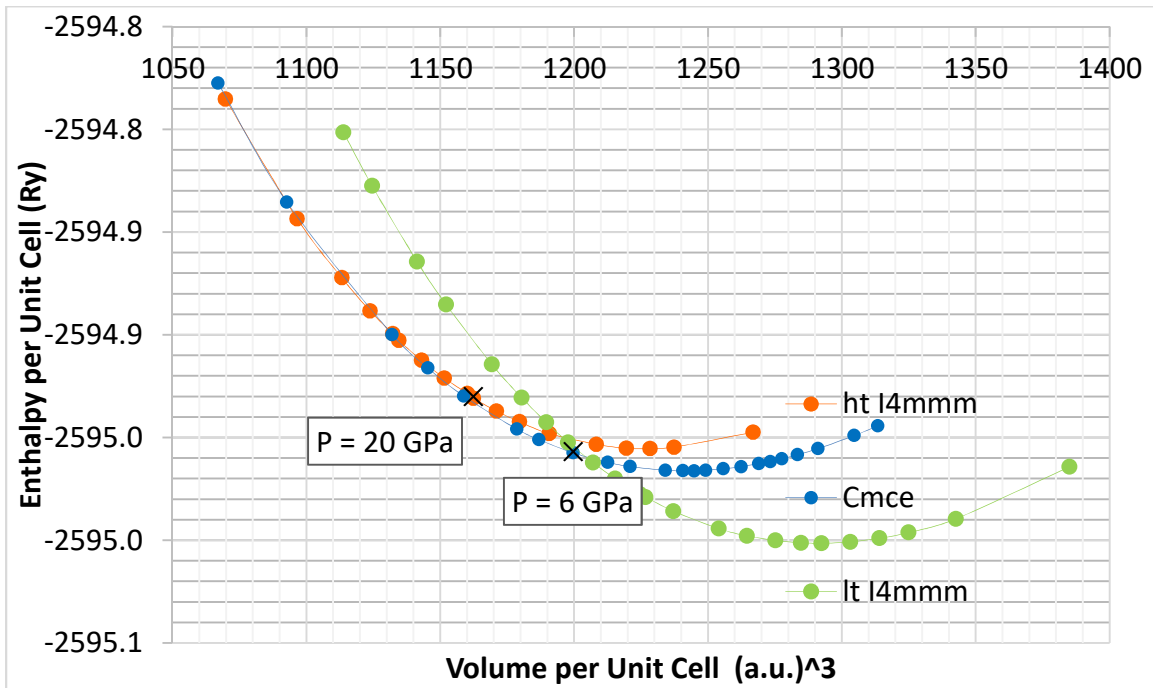


(a) Σχήμα 3-7 - Αναπαράσταση της αντι-σιδηρομαγνητικής διαμόρφωσης της φάσης LTO και (b) διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων

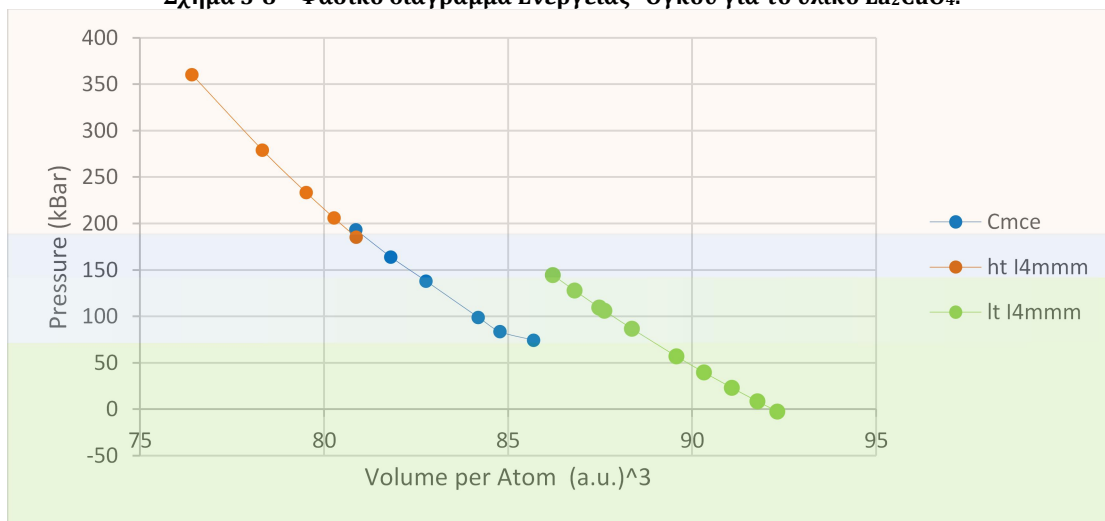
Με δεδομένο τον βέλτιστο λόγο c/a ή/και c/b , θεωρήθηκαν για κάθε κρυσταλλική φάση διάφορες τιμές της σταθεράς c , για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί χαλάρωσης των πλεγματικών θέσεων.

Στο Σχήμα 3-8 αναπαρίστανται γραφικά οι σχέσεις ενέργειας - όγκου για τις μοναδιαίες κυψελίδες των τριών κρυσταλλικών φάσεων. Σε κάθε τιμή του όγκου, κυριαρχεί η φάση για την οποία η ολική ενέργεια της μοναδιαίας κυψελίδας ελαχιστοποιείται.

Στο Σχήμα 3-9 αναπαρίσταται γραφικά η πίεση που αναπτύσσεται στη μοναδιαία κυψελίδα της επικρατέστερης κρυσταλλικής φάσης ως προς τον όγκο.



Σχήμα 3-8 - Φασικό διάγραμμα Ενέργειας- Όγκου για το υλικό La_2CuO_4 .



Σχήμα 3-9 - Φασικό διάγραμμα Πίεσης- Όγκου για το υλικό La_2CuO_4 .

3.2.1.4 Συμπεράσματα

Διαπιστώνεται ότι η μετασταθής τετραγωνική φάση LTT μεταπίπτει στη γνωστή ορθορομβική φάση LTO όταν η πίεση του κρυστάλλου γίνει 6 GPa και ο όγκος του κρυστάλλου ανά μοναδιαία κυψελίδα γίνει μικρότερος από 86 a.u.³. Για τη δεδομένη τιμή όγκου που βρίσκεται στο όριο της μετάβασης, η πίεση που αναπτύσσεται στη φάση LTT αγγίζει τα 145 kBar ενώ η πίεση που αναπτύσσεται στη φάση LTO είναι 60 kBar. Συνεπώς, η μετάβαση φάσης και η αναδιάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο συνοδεύεται από εκτόνωση της εσωτερικής πίεσης. Η κρυσταλλική μετάβαση μεταξύ των φάσεων LTT και LTO έχει καταγραφεί πειραματικά για πίεση 3,5 GPa [59]. Σημειώνεται ότι στην θερμοκρασία 0 K (στην οποία πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί DFT) οι κρυσταλλικές μεταβάσεις αναμένεται να συμβαίνουν σε διαφορετικές τιμές πίεσης από αυτές που παρατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου, όταν οι θερμικές ταλαντώσεις έχουν σημαντική συνεισφορά στην καταστατική εξίσωση του υλικού.

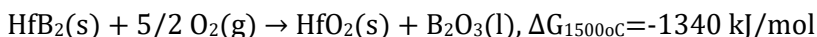
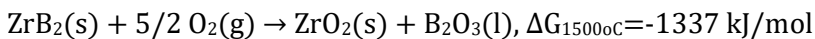
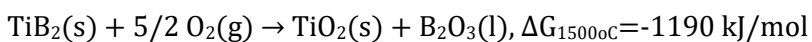
Όταν ο όγκος του κρυστάλλου ανά μοναδιαία κυψελίδα μειωθεί σε 80.6 a.u.³, η εσωτερική πίεση του κρυστάλλου θα αυξηθεί άνω των 20 GPa, και τότε η τετραγωνική φάση HTT ανταγωνίζεται την ορθορομβική φάση LTO. Η μετάβαση αυτή ωστόσο, είναι ομαλότερη από την προαναφερθείσα LTT-LTO μετάβαση, υπό την έννοια ότι δεν παρατηρείται εξίσου απότομη αλλαγή στην πίεση και την ελεύθερη ενέργεια.

4 Υλικά της Μορφής AlB_2

4.1 Γενικά

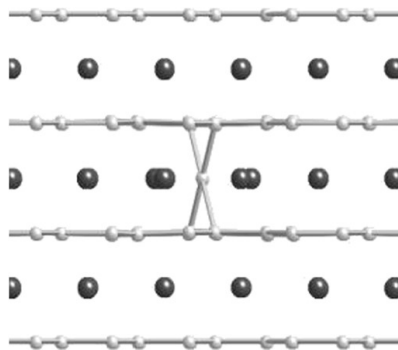
Ανάμεσα στα υλικά που κρυσταλλώνονται σύμφωνα με τη δομή AlB_2 ξεχωρίζουν τα μεταβατικά διβορίδια. Ανήκουν στην οικογένεια των εξαιρετικά πυρίμαχων κεραμικών υλικών που φέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία ως Ultra-high Temperature Ceramics (UHTCs). Στην ίδια οικογένεια κεραμικών ανήκουν και άλλα βορίδια, καρβίδια και νιτρίδια.

Η ερευνητική δραστηριότητα στο χώρο των UHTCs εγκαινιάστηκε για αμυντικούς σκοπούς και διαστημικές αποστολές τις δεκαετίες 1960-1970 με δομές όπως HfB_2 και ZrB_2 και συνεχίστηκε σποραδικά υπό τη χρηματοδότηση της NASA. Στόχος της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός πρόσθετων (όπως π.χ. το SiC) που θα βελτίωναν τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες καθώς και την αντίσταση στην οξείδωση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 2000 °C [8]. Επισημαίνεται ότι, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση των διβοριδίων είναι εφικτή, όπως φαίνεται από τα θερμοδυναμικά μεγέθη των ακόλουθων αντιδράσεων [72]:



Μέχρι τους 1500°C τα διβορίδια οξειδώνονται επιφανειακά και το φιλμ του οξειδίου που προκύπτει προσφέρει αντοχή στην πυροσυσσωμάτωση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι ατμοί B_2O_3 συμπιέζουν και καταστρέφουν αυτό το προστατευτικό φιλμ. Η παρουσία SiC δημιουργεί ένα επιπλέον υαλώδες προστατευτικό υμένιο SiO_2 που αυξάνει την ανθεκτικότητα της ένωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ο συνδυασμός της μηχανικής/τριβολογικής συμπεριφοράς και της αντοχής στην οξείδωση κατατάσσει τα διβορίδια (κυρίως των μετάλλων Ti, Cr, Mo, V) ανάμεσα στα επικρατέστερα υποψήφια σκληρά υλικά για την κατασκευή πολυστρωματικών νανοσύνθετων φιλμ με σκοπό την προστασία από τη φθορά. Για την περαιτέρω ενίσχυση της προστασίας που προσφέρουν από τη διάβρωση, χρησιμοποιούνται προσμίξεις αζώτου [73]. Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες [74] υποδεικνύουν ότι η υπερστοιχειομετρία βορίου αυξάνει την σκληρότητα των επιστρωμάτων, καθώς άτομα βορίου παρεισφύρουν ανάμεσα σε δύο επίπεδα κάθετα στον κύριο άξονα και σχηματίζουν δεσμούς προσφέροντας αντοχή στη διάτμηση (Σχήμα 4-1)



Σχήμα 4-1 - Αναπαράσταση πρόσμιξης βορίου σε κρύσταλλο TiB₂ [74]

Τα διβορίδια χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία αλουμινίου για να βελτιωθεί η κοκκομετρία κατά τη χύτευση κραμάτων αλουμινίου, λόγω της διαβρεξιμότητάς τους, της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και της χαμηλής διαλυτότητάς τους σε λειωμένο αλουμίνιο.

Η υψηλή ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, ένα ακόμα χαρακτηριστικό των UHTCs, προσδίδει άριστη χημική και θερμική σταθερότητα σε πολλές καταστάσεις. Τα διβορίδια ξεχωρίζουν για την υψηλή θερμική και ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, γεγονός που τα καθιστά ικανά να αντιπαρέλθουν θερμικό σοκ και να βρουν εφαρμογή σε διατάξεις που υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές περιλαμβάνουν χυτήρια ή μονάδες θερμικής κατεργασίας χάλυβα και άλλων μετάλλων, θερμικά στοιχεία και αναφλεκτήρες [75]. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν πυρίμαχα χιτώνια [76], ηλεκτρόδια [77], μικροηλεκτρονικές διατάξεις [78] και κοπτικά εργαλεία [79]. Οι στρατιωτικές και αεροπορικές εφαρμογές για τα UHTCs περιλαμβάνουν ακροφύσια πυραυλικών συστημάτων, στοιχεία αεροσυμπιεστών, κεφαλές οχημάτων επανεισόδου κ.α. Τα πρώιμα οχήματα επανεισόδου σχεδιάζονταν με μεγάλη καμπυλότητα προκειμένου να μειώνεται η υπερθέρμανση εξαιτίας της τριβής με την ατμόσφαιρα. Κάτι τέτοιο ωστόσο δυσχέραινε τον έλεγχο της πορείας τους τόσο κατά την εκτόξευση όσο και κατά την έναρξη της καθόδου ενώ βρίσκονταν σε τροχιά. Η θερμική συμπεριφορά των UHTCs επιτρέπει σχεδιασμό με πιο οξείς γωνίες [75], [80], [81], [82].

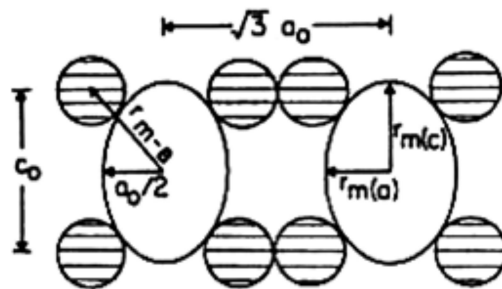
4.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Τα διβορίδια αποτελούνται από επίπεδα βορίου (όπως στο γραφίτη) μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται στρώση μετάλλου μετάπτωσης (TM) σε πυκνή εξαγωνική διάταξη (h.p.c.). Τα μέταλλα που συμμετέχουν στο σχηματισμό διβοριδίων παρατίθενται στον Πίνακα 4-1.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	Σταθερή φάση AlB ₂				Σταθερή σε υψηλή θερμοκρασία		
	Μετασταθής φάση AlB ₂				Κατασκευασμένη ή περιορισμένη σε υψηλή θερμοκρασία		

Πίνακας 4-1 - Σταθερότητα φάσεων διβοριδίων μετάπτωσης δομής AlB₂ [83]

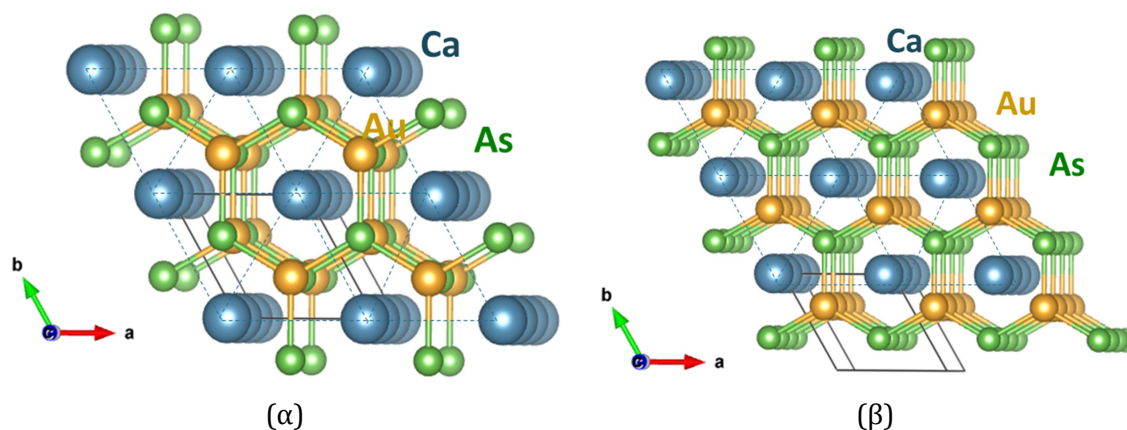
Στα μεταβατικά διβορίδια, κάθε άτομο βορίου (B) σχηματίζει τριγωνική πρισματική διάταξη με τρεις πλησιέστερους γείτονες στο ίδιο επίπεδο. Μεταξύ των ατόμων βορίου αναπτύσσονται δεσμοί με ισχυρό ομοιοπολικό χαρακτήρα [84], [85], [86]. Οι ισχυροί αυτοί δεσμοί εξασφαλίζουν την εξαιρετική μηχανική και θερμική αντοχή που χαρακτηρίζει αυτά τα υλικά. Είναι δε τόσο ισχυροί που επηρεάζουν τη σχέση των πλεγματικών σταθερών c_0/a_0 (Σχήμα 4-2). Η στοίβαξη αυτή επιτρέπει την ποικιλία ενώσεων με διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία [87]. Κάθε άτομο μετάλλου αλληλεπιδρά με δώδεκα άτομα βορίου και οχτώ άτομα μετάλλου (έξι στο ίδιο και δύο στα εκατέρωθεν επίπεδα) [83], [87]. Η «παραμόρφωση» ενός ατόμου μετάλλου που συμμετέχει στην ένωση ορίζεται ως ο όγκος του ελευθέρου ατόμου προς τον όγκο του ατόμου που συμμετέχει στο διβορίδιο και καθορίζει την ισχύ του δεσμού μεταξύ TM-B η οποία είναι κρίσιμη για την σταθερότητα της ένωσης [83].



Σχήμα 4-2 -Προβολή του επιπέδου (100) της δομής AlB_2 , Απεικονίζεται η παραμόρφωση του μεταλλικού στοιχείου που συμμετέχει στη δομή AlB_2 [8]

Σε μία άλλη ομάδα υλικών, τις τριμερές δομές της μορφής AlB_2 με γενική φόρμουλα RTX (R = σπάνια γαία, T = μέταλλο μετάπτωσης $3d/4d/5d$, όπως $Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au$, και X = στοιχεία το μπλοκ p του περιοδικού πίνακα όπως $Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi$), το στρώμα βορίου αντικαθίσταται από κυψελοειδές στρώμα δύο στοιχείων, ενός μετάλλου και ενός αμετάλλου, με ηλεκτραρνητικότητα παρόμοια με το βόριο. Εντός του εν λόγω στρώματος, κάθε άτομο του ενός είδους, έστω X , γειτνιάζει με τρία άτομα του άλλου είδους, έστω Ψ .

Σε αντίθεση με τα μεταβατικά διβορίδια (όπου το στρώμα βορίου είναι εντελώς επίπεδο), στις δομές αυτές το κυψελοειδές στρώμα μετάλλου-αμετάλλου μπορεί να παρουσιάσει αναδίπλωση. Επίσης, μπορεί να εμφανίζονται σε διαφορετικές φάσεις, όπου διαδοχικά στρώματα διαφέρουν στη σχετική διάταξη των ατόμων. Οι συνηθέστερες φάσεις των τριμερών δομών ονομάζονται τύπου I και II (Σχήμα 4-3). Στην πρώτη περίπτωση, οι θέσεις των ατόμων $X(\Psi)$ στα πλησιέστερα κυψελοειδή στρώματα εναλλάσσονται. Στη δεύτερη περίπτωση, τα πλησιέστερα κυψελοειδή στρώματα είναι ακριβώς τα ίδια, με τα άτομα $X(\Psi)$ να στοιβάζονται εκατέρωθεν ατόμων του ίδιου είδους [88].



Σχήμα 4-3 - Αλλοτροπικές μορφές τύπου I (α) και τύπου II (β) στις τριμερές δομές AlB₂ (πορτοκαλί σφαίρες: μέταλλο μετάπτωσης, πράσινες σφαίρες: στοιχείο από το μπλοκ p του περιοδικού πίνακα, μπλε σφαίρες: σπάνια γαία).

4.1.2 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι συνεκτικές ιδιότητες των υλικών αυτών θα μπορούσαν να περιγραφούν/ερμηνευτούν συμπληρώνοντας τις ενεργειακές ζώνες και αποτυπώνοντας το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων.

Στο διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων των μεταβατικών διβοριδίων διακρίνονται οι εξής χαρακτηριστικές κορυφές (Σχήμα 4-4):

A) Η κορυφή που εμφανίζεται στον πυθμένα της ζώνης σθένους, P1, η οποία οφείλεται κυρίως στα δέσματα s-τροχιακά του βορίου ή/και η κορυφή P2 που οφείλεται στον υβριδισμό τους με τα p-τροχιακά του βορίου. Καθώς τα s-τροχιακά του βορίου είναι εξαιρετικά εντοπισμένα, έχουν μικρή συνεισφορά στη συνοχή του κρυστάλλου [89]

B) Η κορυφή που εμφανίζεται στη ζώνη σθένους πλησίον του επιπέδου Fermi, P3, η οποία οφείλεται στις δέσμιες καταστάσεις των d-τροχιακών του μετάλλου μετάπτωσης και των 2p-τροχιακών του βορίου. Εν γένει ισχύει ότι, μεταξύ μετάλλων μετάπτωσης της ίδιας σειράς του περιοδικού πίνακα, όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τα d-τροχιακά της εξωτερικής στοιβάδας, τόσο περισσότερες είναι και οι συμπληρωμένες δεσμικές καταστάσεις στο διβορίδιο. Οι δεσμικές καταστάσεις των d-τροχιακών συμβάλλουν στη συνοχή (πυκνή στοιβάξη) του κρυστάλλου και προκαλούν μείωση του όγκου της θεμελιώδους κυψελίδας. Οι ενθαλπίες σχηματισμού για διάφορα βορίδια προσδιορίστηκαν για πρώτη φορά από τους Samsonov και Vinitiskii [90]. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους προκύπτει ότι η χημική σταθερότητα των διβοριδίων ακολουθεί τη σειρά HfB₂>TiB₂>ZrB₂>>TaB₂>NbB₂>VB₂, όπου το VB₂ είναι η πιο ασταθής ένωση με βάση την ενέργεια σχηματισμού.

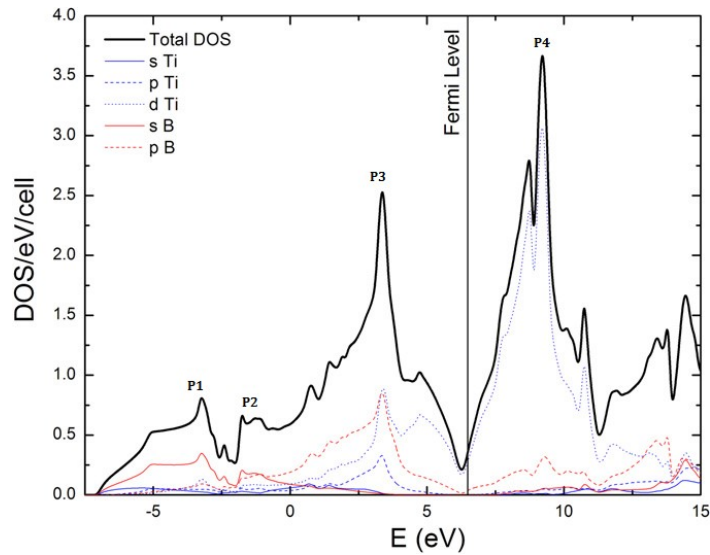
Γ) Η κορυφή που εμφανίζεται στη ζώνη αγωγιμότητας πλησίον του επιπέδου Fermi, P4, η οποία οφείλεται στις αντιδεσμικές καταστάσεις των d-τροχιακών του μετάλλου μετάπτωσης.

Κατά μήκος του ενεργειακού φάσματος, από τον πυθμένα της ζώνης σθένους μέχρι το επίπεδο Fermi, παρατηρείται ενεργειακός εκφυλισμός των d- τροχιακών του μετάλλου μετάπτωσης και των 2p-τροχιακών του βορίου, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ατόμων μετάλλου και βορίου. Ωστόσο, η απόσταση μεταξύ TM-B (που διαμορφώνεται και διατηρείται εξαιτίας της «αραίωσης» των ατόμων στο στρώμα βορίου [91]), καθώς και η κατανομή πυκνότητας φορτίου [89] μαρτυρούν την παρουσία ιοντικών και μεταλλικών δεσμών.

Το βασικότερο χαρακτηριστικό ορισμένων μεταβατικών διβοριδίων είναι η παρουσία ψευδο-χάσματος (pseudogap) γύρω από το επίπεδο Fermi. Δεδομένου ότι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ TM-B δεν επαρκεί για τη δημιουργία τέτοιας έκτασης ενεργειακού χάσματος, η προέλευσή του αποδίδεται σε ισχυρό ομοιοπολικό υβριδισμό καταρχήν μεταξύ p-τροχιακών του βορίου και δευτερεύοντος μεταξύ ατόμων TM-TM ή/και TM-B [89].

Η πυκνότητα καταστάσεων δε μηδενίζεται στο επίπεδο Fermi, γεγονός που προσδίδει μεταλλικό χαρακτήρα στον κρύσταλλο. Διβορίδια όπως TiB₂, ZrB₂, HfB₂ αποκαλούνται και μεταλλικά κεραμικά λόγω της αξιοσημείωτης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Σε συνδυασμό με τη μεγάλη σκληρότητα, τα υψηλά σημεία τήξεως και τη χαμηλή περιεκτικότητα σε ατέλειες, αποτελούν καλές επιλογές υλικού για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων [9]. Το ψευδο-χάσμα στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων παρατηρείται και στις τριμερείς δομές της μορφής AlB₂. Ωστόσο, η πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi τείνει να μηδενιστεί και τα υλικά είναι κατεξοχήν ημι-μέταλλα.

Στην ιδανική περίπτωση το επίπεδο Fermi (E_f) βρίσκεται ανάμεσα στις δεσμικές και αντι-δεσμικές κορυφές. Αύξηση στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων πλησίον της στάθμης θα μείωνε την ισχύ του δεσμού, συμπληρώνοντας τις αντιδεσμικές καταστάσεις. Παρομοίως, μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων της στάθμης θα μείωνε τον αριθμό των δεσμικών ηλεκτρονίων επίσης αποδυναμώνοντας την ισχύ του δεσμού. Συνοψίζοντας, τα υλικά για τα οποία το επίπεδο Fermi βρίσκεται ανάμεσα στις κορυφές P₃ και P₄ είναι τα πιο σταθερά [74].



Σχήμα 4-4 - TiB_2 : Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων συναρτήσει της ολικής ενέργειας [74]

Η μαγνητική σύζευξη δύο (αντι)σιδηρομαγνητικών στρωμάτων, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα μη μαγνητικό στρώμα, ήταν γνωστή από το 1986 [92], [93], [94]. Βρέθηκε ωστόσο στο επίκεντρο του πειραματικού και θεωρητικού ενδιαφέροντος με την ανακάλυψη της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης [95].

Οι αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες των μεταβατικών διβοριδίων καθώς και οι ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες του υλικού MnB_2 (το οποίο μεταβαίνει από σιδηρομαγνητική σε αντι-σιδηρομαγνητική φάση στους 760 K [96]) αποτελούν τα εφαλτήριο για την αναζήτηση μαγνητικής σύζευξης ανταλλαγής στις ως άνω διατάξεις και συνεπώς την ενδεχόμενη χρήση τους σε μαγνητικές μνήμες.

Οι τριμερείς δομές της μορφής AlB_2 εμφανίζουν κατά περίπτωση υπεραγωγιμότητα με θερμοκρασίες μετάβασης ολίγων βαθμών Kelvin. Ενδεικτικά αναφέρονται τα υλικά CaAlSi , SrAlSi και SrPtAs . Το τελευταίο είναι πνικτίδιο με εξαγωνική συμμετρία, η οποία επιτρέπει την εμφάνιση χειραλικής υπεραγωγιμότητας, καθιστώντας το υποψήφιο υλικό για την κατασκευή κβαντικών υπολογιστών [97], [98], [99].

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η πρόσμιξη σπάνιων γαιών σε αυτά τα συστήματα πυροδοτεί ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και φαινόμενα συσχετισμού [100], [101], [102].

4.1.3 Μηχανική Συμπεριφορά

Χάριν στους ομοιοπολικούς δεσμούς, τα UHTCs διακρίνονται για τα υψηλά σημεία τήξεως, τη μεγάλη σκληρότητα και υψηλό μέτρο ελαστικότητας, τη χημική αδράνεια και τη σχετικά υψηλή αντοχή σε ακραίο περιβάλλον, όπως οι συνθήκες που απαντώνται κατά την επανείσοδο στην ατμόσφαιρα της γης [103]. Οι ελαστικές σταθερές για την υπό μελέτη περίπτωση του TiB_2 παρατίθενται στον Πίνακας 4-2.

Μέτρο συμπίεστικότητας, B (GPa)	260.7 [40]; 213 [104]; 251–277 [105]; 299–306 [106]; 249–304 [107]; 253 [108]; 250 [109]
Μέτρο Διάτμησης, G (GPa)	270.6 [40]; 261 [105]; 255 [107]; 259 [108]; 262 [109]
Μέτρο Ελαστικότητας, Y (GPa)	601.9 [40]; 593 [109]; 372–551 [110]; 579 [111]
Λόγος Poisson, ν	0.119 [40]; 0.110 [112]; 0.108 [113]; 0.151 [114]; 0.141 [111]

Πίνακας 4-2 - Υπολογιστικές και πειραματικές εκτιμήσεις για τις ελαστικές σταθερές του TiB_2

4.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής AlB_2

4.2.1 Μελέτη ατελειών σε υπερ-πλέγμα $TiB_x, x>2$

4.2.1.1 Σκοπός

Η εμφάνιση υπερστοιχειομετρίας βορίου στις δομές $TiB_x, x>2$, έχει διαπιστωθεί όταν η έκταση του κρυστάλλου αυξάνεται [74]. Θεωρητικά, μπορεί να προκύψει α) είτε λόγω κενών τιτανίου, β) είτε λόγω προσμίξεων βορίου, γ) είτε λόγω αντικαταστάσεων ατόμων τιτανίου από βόριο. Η παρούσα ενότητα πραγματεύεται την διάταξη των κρυσταλλικών ατελειών καθώς και το μηχανισμό δημιουργίας τους. Προς το σκοπό αυτό θεωρούνται, απλές διαμορφώσεις και υπολογίζονται τα μεγέθη:

Ενέργεια συνοχής μεταξύ μιας νέας ατέλειας και μίας υπάρχουσας διαμόρφωσης,

$$E_i = V_{n+1} + E_{\text{intact}} - V_n - V_1,$$

όπου V_{n+1} η ενέργεια πλέγματος με $n+1$ κενά τιτανίου (Vacancies), E_{intact} η ενέργεια τέλειου πλέγματος, V_n η ενέργεια ενός πλέγματος με n ατέλειες, V_1 η ενέργεια του πλέγματος με 1 ατέλεια [115].

Ενέργεια συνοχής συνολικά μεταξύ των ατελειών,

$$E_c = V_n + (n-1)E_{\text{intact}} - \sum V_i$$

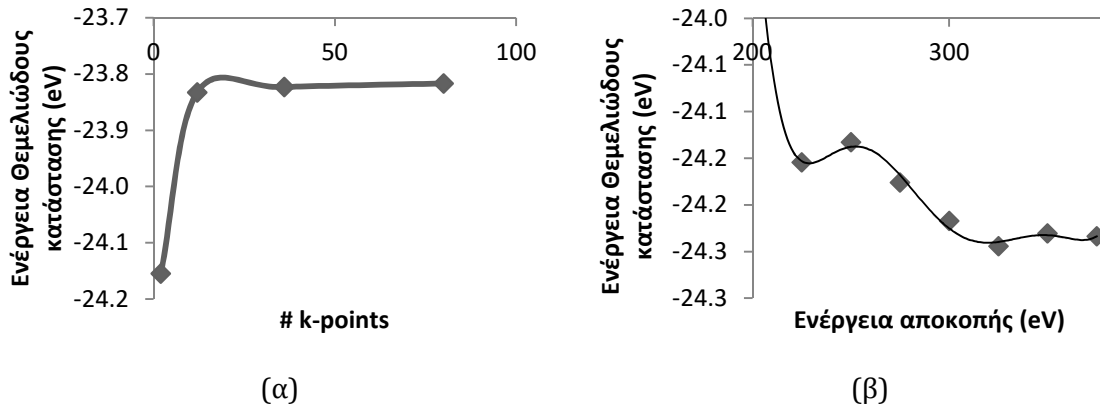
όπου V_n η ενέργεια πλέγματος με n κενά (Vacancies), E_{intact} η ενέργεια τέλειου πλέγματος, V_i η ενέργεια του πλέγματος με την υπ' αριθμόν i ατέλεια

Στην ως άνω θεώρηση της ενέργειας συνοχής, προκύπτουν αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει έλξη των ατελειών, ενώ θετικό πρόσημο υποδηλώνει άπωση.

4.2.1.2 Σύμπλεγμα Κενών Τιτανίου

Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν στο υπολογιστικό πακέτο VASP. Η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια σθένους προσομοιώθηκε με ιδιοσυναρτήσεις επίπεδων κυμάτων "projected augmented waves" (PAW). Επίσης, θεωρήθηκε συναρτησιοειδής ανταλλαγής συσχετισμού τύπου GGA, και συγκεκριμένα Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) .

Αρχικά κατασκευάστηκε εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα της κρυσταλλικής ομάδας $P6/mmm$. Τα άτομα τοποθετήθηκαν στις πλεγματικές θέσεις $Ti(0,0,0)$, $B(1/3,2/3,1/2)$, $B(2/3,1/3,1/2)$. Η μοναδιαία κυψελίδα ελέγχθηκε ως προς την σύγκλιση της ολικής ενέργειας σε σχέση με τον αριθμό k -points και ενέργειας κατωφλίου (Σχήμα 4-5). Επιπλέον, εξετάστηκε η σύγκλιση της ενέργειας συνοχής, E_i ως προς τα σημεία αντίστροφου χώρου k -points (Πίνακας 4-3) και την ενέργεια αποκοπής, E_{cut} , (Πίνακας 4-4) για πιθανούς συνδυασμούς κενών τιτανίου στο παραπάνω πλέγμα και επιλέχθηκε $3 \times 3 \times 3$ πλέγμα αντίστροφου χώρου που να περιέχει το κέντρο της ζώνης Brillouin. Η ενέργεια αποκοπής ορίστηκε ως $E_{\text{cut}} = 320 \text{ eV}$. Εν συνεχεία το μοντέλο υποβλήθηκε σε χαλάρωση. Για τις πλεγματικές σταθερές a και c προσδιορίστηκαν οι τιμές 3.026 και 3.224 \AA αντίστοιχα, σε συνέπεια με τις υπάρχουσες πειραματικές τιμές 3.038 και 3.22 \AA [89].



Σχήμα 4-5 - Έλεγχος Σύγκλισης ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης ως προς τα σημεία του αντίστροφου χώρου (α) και την Ενέργεια αποκοπής (β) για το μοντέλο TiB₂

Η μοναδιαία κυψελίδα TiB₂ μετασχηματίστηκε από εξαγωνική σε ορθογωνική. Εν συνεχεία, πολλαπλασιάστηκε κατά τους τρεις κύριους άξονες κατασκευάζοντας υπερ-πλέγμα (supercell) διαστάσεων 5x4x4 το οποίο επέτρεπε αφενός την εξαγωγή αποτελεσμάτων ανεξάρτητων από τις συνοριακές συνθήκες του προβλήματος και αφετέρου την εκμετάλλευση των διαθέσιμων υπολογιστικών πόρων.

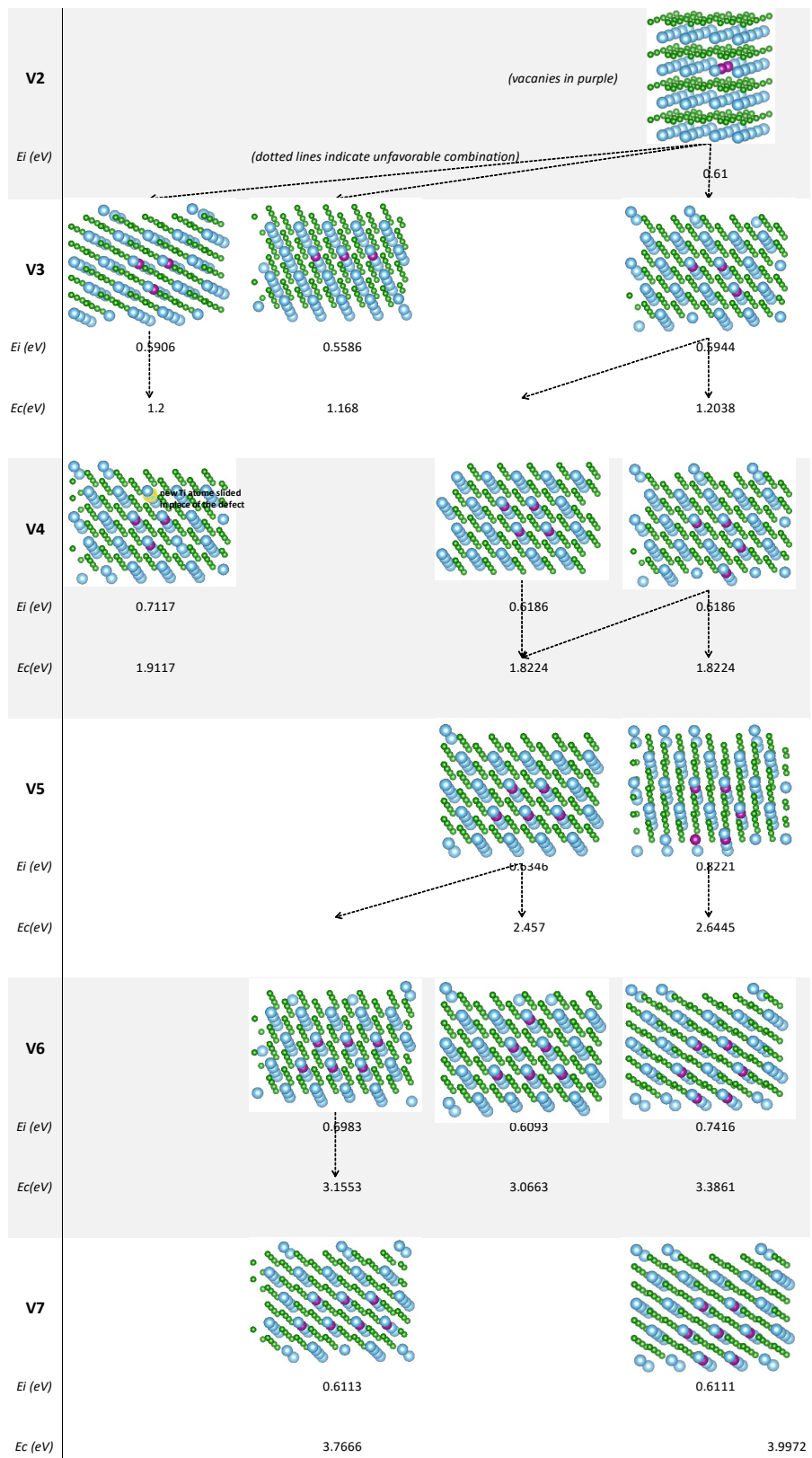
K-points grid	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5	6x6x6	7x7x7
K-points No.	1	8	8	27	27	64	64
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 γειτονικά κενά Ti (ίδιο επίπεδο)	0.41	0.39	0.61	0.61	0.59	0.64	0.64
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 απομακρυσμένα κενά Ti (ίδιο επίπεδο)	0.01	0.07	0.34	0.35	0.33	0.38	0.38
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 γειτονικά κενά Ti (γειτονικά επίπεδα)	0.27	0.34	0.61	0.61	0.59	0.63	0.63

Πίνακας 4-3 - Κενά Τιτανίου σε υπερ-πλέγμα TiB₂: Έλεγχος σύγκλισης E_i ως προς k-points

Ενέργεια αποκοπής (eV)	240	280	320	360	400
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 γειτονικά κενά Ti (ίδιο επίπεδο)	0.63	0.62	0.61	0.62	0.62
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 απομακρυσμένα κενά Ti (ίδιο επίπεδο)	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34
Ενέργεια συνοχής E _i (eV) 2 γειτονικά κενά Ti (γειτονικά επίπεδα)	0.61	0.60	0.61	0.60	0.60

Πίνακας 4-4 - Κενά Τιτανίου σε υπερ-πλέγμα TiB₂: Έλεγχος σύγκλισης E_i ως προς E_{cut}

Προκύπτει ότι δύο ή περισσότερα γειτονικά κενά τιτανίου απωθούνται (Σχήμα 4-6)



Σχήμα 4-6 - Απεικόνιση κατασκευής Συμπλέγματος Κενών Τιτανίου (μωβ σφαίρες) σε πλέγμα 5x4x4

Η υπέρθεση κενών σε γειτονικά στρώματα τιτανίου καταδεικνύει ότι ανεξαρτήτως της ενεργοβόρας διαδικασίας δημιουργίας συμπλέγματος κενών σε ένα στρώμα, συμπλέγματα κενών μεταξύ διαφορετικών στρωμάτων τείνουν να συσπειρώνονται όταν βρίσκονται κατάλληλα διατεταγμένα.

Σχήμα	6A	6B	6C	6D	6E	6F
E_i (eV)	1.27	0.56	0.56	0.47	0.58	0.58

(α)

Σχήμα	7A	7B	7C	7D	7E	7F
E_i (eV)	0.02	-0.27	-0.28	-0.04	-0.26	-0.26

(β)

Πίνακας 4-5 - Διαδοχικοί δακτύλιοι έξι (α) και επτά (β) κενών Ti (μωβ σφαίρες) σε πλέγμα TiB_2

Ακολουθως, θεωρήθηκε πλέγμα που αποτελούνταν από $6 \times 6 \times 1$ ή $6 \times 6 \times 2$ κυψελίδες. Στο πλέγμα αυτό κατασκευάστηκαν απλοί συνδυασμοί κενών τιτανίου με ορθογωνική, τριγωνική ή πολυγωνική διάταξη. Στην περίπτωση του πλέγματος $6 \times 6 \times 1$, αυτά εκτείνονταν στο επίπεδο των κρυσταλλικών αξόνων a-b, ενώ στην περίπτωση πλέγματος $6 \times 6 \times 2$, αυτά εκτείνονταν κατά μήκος του κρυσταλλικού άξονα c. Σε κάθε περίπτωση, επιδιώχθηκε η γεωμετρική περιοδικότητα του προβλήματος κατά τον άξονα c, προς τον σχηματισμό νανοσωληνών από κενά τιτανίου.

Με βάση την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης για το τέλειο πλέγμα και το πλέγμα με ένα ή περισσότερα κενά Ti, υπολογίστηκαν τα μεγέθη E_i , E_c . Προέκυψε ότι η υπέρθεση κατά τον άξονα z συστημάτων κενών τιτανίου τριγωνικής διάταξης δεν είναι απαγορευτική, παρόλο που καταρχήν απαιτείται κόστος ενέργειας για την κατασκευή τους σε ένα στρώμα.

# Κενών	4	6	8	10
E_c σε ένα επίπεδο (eV)	1,16	2,44	3,76	5,01
E_c σε δύο επίπεδα (eV)	4,01	6,78	9,46	11,8
E_i σε δύο επίπεδα (eV)	1,90	3,06	3,99	4,89

Πίνακας 4-6 - Ορθογωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών.

# Κενών	6	12
E_c σε ένα επίπεδο (eV)	2,86	7,81
E_c σε δύο επίπεδα (eV)	7,84	16,50
E_i σε δύο επίπεδα (eV)	3,50	6,47

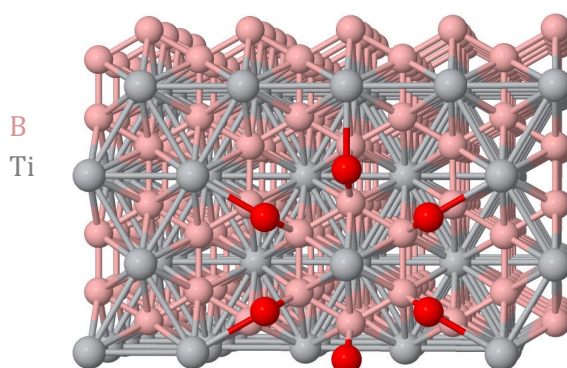
Πίνακας 4-7 - Πολυγωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών.

# Κενών	6	9	12
E_c σε ένα επίπεδο (eV)	2,09	4,39	16,99
E_c σε δύο επίπεδα (eV)	6,11	11,00	14,92
E_i σε δύο επίπεδα (eV)	2,15	-3,04	-3,59

Πίνακας 4-8 - Τριγωνική Διάταξη Κενών Ti σε υπερκυψελίδα TiB_2 $6 \times 6 \times 2$. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχής υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών.

4.2.1.3 Σύμπλεγμα Προσμίξεων Βορίου ή/και Κενών Τιτανίου

Θεωρώντας ξανά υπερκυψελίδα $5 \times 4 \times 4$, προστέθηκαν ένα προς ένα άτομα βορίου σε εξαγωνική διαμόρφωση. Μετά από αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα, οι προσμίξεις παρεμβάλλονταν ανάμεσα σε δύο διαδοχικά στρώματα Ti, B (Σχήμα 4-7). Υπολογίζοντας τα μεγέθη E_c , E_i , προέκυψε ότι είναι συνεκτικές μεταξύ τους και ότι η δημιουργία του ευνοείται ενεργειακά μέχρι και την πρόσμιξη τέταρτου ατόμου βορίου στο σύμπλεγμα (Πίνακας 4-9).



Σχήμα 4-7 - Προσμίξεις Βορίου (κόκκινες σφαίρες) σε πλέγμα $5 \times 4 \times 4 TiB_2$

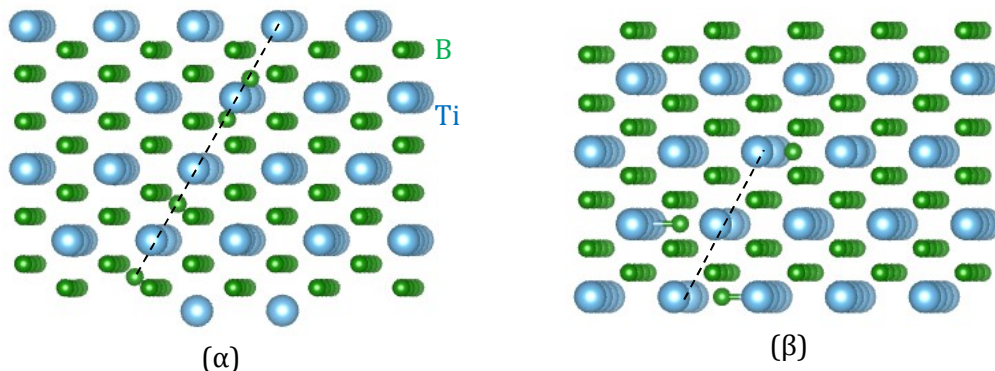
# Προσμίξεων Βορίου	0	1	2	3	4	5
Λόγος B:Ti	2.00	2.01	2.03	2.04	2.05	2.06
E_c (eV)			-1.00	-1.32	-2.65	-2.30
E_i (eV)			-1.00	-0.32	-1.33	0.35

Πίνακας 4-9 - Προσμίξεις Βορίου σε TiB_2

Το αμέσως επόμενο βήμα ήταν η διερεύνηση του κατά πόσο η ευνοϊκή ενεργειακά διαδικασία προσμίξεων βορίου θα μπορούσε να υποστηρίξει τη συνδυασμένη κατασκευή κενών τιτανίου. Προς την κατεύθυνση αυτή, εξετάστηκε η εναλλάξ διαδοχική κατασκευή

κενών και προσμίξεων μιας προς μία για διάφορες απλές διαμορφώσεις, απομονωμένες μέσα στο πλέγμα.

4.2.1.3.1 Γραμμική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου / Κενών Τιτανίου στο ίδιο Επίπεδο
 Προκειμένου να προσομοιωθεί η γραμμική διάταξη ατελειών, κατασκευάστηκαν κατά διεύθυνση (110) εναλλάξ κενά τιτανίου και προσμίξεις βορίου. Οι προσμίξεις πριν την αναδιάταξη του πλέγματος βρίσκονταν, είτε δεξιότερα των κενών τιτανίου (Σχήμα 4-8^α), είτε εκατέρωθεν των κενών τιτανίου (Σχήμα 4-8^β). Σημειώνεται ότι στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 4-8^α) οι προσμίξεις του βορίου μετά την αναδιάταξη τείνουν να καταλάβουν τα κενά τιτανίου (υποκατάσταση). Και οι δύο περιπτώσεις καταδεικνύονται ενεργειακά εφικτές (Πίνακας 4-10, Πίνακας 4-11).



Σχήμα 4-8 - Γραμμική Διάταξη ατελειών σε ένα στρώμα τιτανίου

Περιγραφή θεωρούμενου πλέγματος	5x4x4 - τέλειο πλέγμα	5x4x4 - 0Π1K	5x4x4 - 1Π0K	5x4x4 - 1Π1K	5x4x4 - 1Π2K	5x4x4 - 2Π1K
Λόγος B:Ti	2	2.03	2.01	2.04	2.06	2.05
E _c (eV)				-3.8	-5.79	-9.99
E _i (eV)				-3.8	-1.99	-6.18

Π: Πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-10 - Γραμμική διάταξη ατελειών σε ένα στρώμα τιτανίου όπως αναπαρίστανται στο Σχήμα 4-8^α

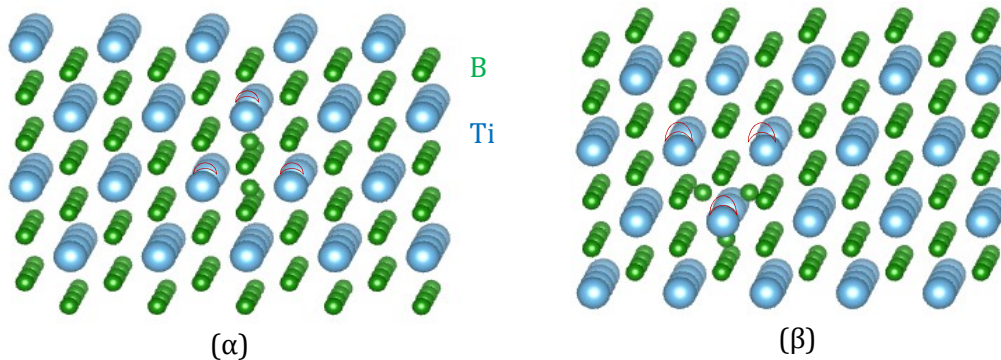
Περιγραφή θεωρούμενου πλέγματος	5x4x4- τέλειο πλέγμα	5x4x4 - 0Π1K	5x4x4 - 1Π0K	5x4x4 - 2Π1K	5x4x4 - 2Π2K	5x4x4 - 3Π2K	5x4x4 - 3Π3K
Λόγος B:Ti	2	2.03	2.01	2.05	2.08	2.09	2.12
E _c (eV)				-4.06	-7.95	-8.39	-12.12
E _i (eV)				-0.25	-3.89	-0.45	-3.73

Π: Πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-11 - Γραμμική διάταξη ατελειών σε ένα στρώμα τιτανίου όπως αναπαρίστανται στο Σχήμα 4-8^β

4.2.1.3.2 Τριγωνική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου / Κενών Τιτανίου στο ίδιο Επίπεδο

Προκειμένου να προσομοιωθεί η τριγωνική διάταξη των ατελειών κατασκευάστηκαν εναλλάξ κενά τιτανίου και προσμίξεις βορίου ακολουθώντας σε κάθε βήμα είτε τη συνθήκη $\#Προσμίξεων \leq \#Κενών \leq \#Προσμίξεων + 1$ (Σχήμα 4-9^α) είτε τη συνθήκη $\#Κενών \leq \#Προσμίξεων \leq \#Κενών + 1$ (Σχήμα 4-9^β). Και οι δύο περιπτώσεις καταδεικνύονται ενεργειακά εφικτές (Πίνακας 4-12, Πίνακας 4-13).



Σχήμα 4-9 - Τριγωνική διάταξη ατελειών (οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα κενά τιτανίου)

Περιγραφή θεωρούμενου πλέγματος	5x4x4 - τέλειο πλέγμα	-	5x4x4 - 0Π1V	5x4x4 - 1Π0V	5x4x4 - 1Π2V	5x4x4 - 2Π2V	5x4x4 - 2Π3V	-
Λόγος B:Ti	2		2.03	2.01	2.06	2.08	2.1	
E_c (eV)					-5.79	-7.61	-10.35	
E_i (eV)					-1.99	-1.81	-2.75	

Π: πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-12 - Κατασκευή κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου ακολουθώντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός προσμίξεων να μην υπερβαίνει τον αριθμό κενών

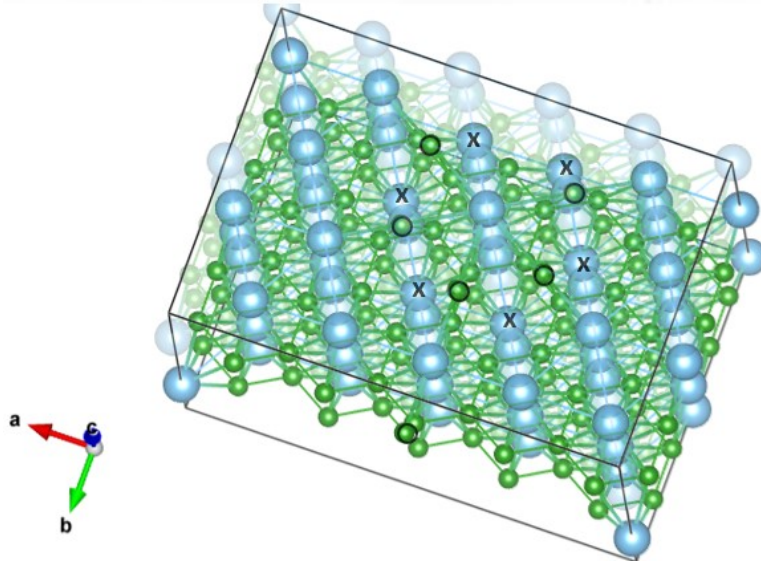
Περιγραφή θεωρούμενου πλέγματος	5x4x4 - τέλειο πλέγμα	5x4x4 - 0Π1K	5x4x4 - 1Π0K	5x4x4 - 1Π1K	5x4x4 - 2Π1K	5x4x4 - 2Π2K	5x4x4 - 3Π2K	5x4x4 - 3Π3K
Λόγος B:Ti	2	2.03	2.01	2.04	2.05	2.08	2.09	2.12
E_c (eV)				-3.8	-3.99	-7.24	-7.57	-16.88
E_i (eV)				-3.8	-0.19	-3.25	-0.33	-9.31

Π: πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-13 - Κατασκευή κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου ακολουθώντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός κενών να μην υπερβαίνει τον αριθμό προσμίξεων

4.2.1.3.3 Εξαγωνική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου / Κενών Τιτανίου στο ίδιο επίπεδο

Τα διαδοχικά βήματα και η εξέλιξη των μεγεθών E_i , E_c , παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4-14) και καταδεικνύουν ότι είναι εφικτή η κατασκευή συσπειρωμένων ατελειών, απομονωμένων μέσα στον κρύσταλλο, όταν αυτές αποτελούνται από συνδυασμό κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου, οδηγώντας συνολικά σε υπερστοιχειομετρία βορίου.



Σχήμα 4-10 – Προσμίξεις Βορίου (o) και κενά τιτανίου (x) σε πλέγμα $5 \times 4 \times 4 \text{TiB}_2$

Περιγραφή πλέγματος	Λόγος B:Ti	E_c (eV)	E_i (eV)
$5 \times 4 \times 4$ – τέλειο πλέγμα	2.00		
$5 \times 4 \times 4$ – 0Π1K	2.03		
$5 \times 4 \times 4$ – 1Π0K	2.01		
$5 \times 4 \times 4$ – 1Π1K	2.04	-3.80	-3.80
$5 \times 4 \times 4$ – 1Π2K	2.06	-5.79	-1.99
$5 \times 4 \times 4$ – 2Π2K	2.08	-10.74	-4.94
$5 \times 4 \times 4$ – 2Π3K	2.10	-11.28	-0.54
$5 \times 4 \times 4$ – 3Π3K	2.12	-16.57	-5.30
$5 \times 4 \times 4$ – 3Π4K	2.14	-16.64	-0.06
$5 \times 4 \times 4$ – 4Π4K	2.16	-22.09	-5.45
$5 \times 4 \times 4$ – 4Π5K	2.19	-21.88	0.20
$5 \times 4 \times 4$ – 5Π5K	2.17	-27.33	-5.45
$5 \times 4 \times 4$ – 5Π6K	2.23	-26.96	0.37
$5 \times 4 \times 4$ – 6Π6K	2.24	-32.74	-5.78

Π: πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-14 – Διαδοχική κατασκευή ατελειών πληρώνοντας σε κάθε βήμα τη συνθήκη ο αριθμός προσμίξεων να μην υπερβαίνει τον αριθμό κενών. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχή υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών.

Περιγραφή θεωρούμενου πλέγματος	Λόγος B:Ti	E_c (E _v)	E_i (E _v)
5x4x4 – τέλειο πλέγμα	2.00		
5x4x4 – 0Π1K	2.03		
5x4x4 – 1Π0K	2.01		
5x4x4 – 1Π1K	2.04	-3.80	-3.80
5x4x4 – 2Π1K	2.05	-9.99	-6.18
5x4x4 – 2Π2K	2.08	-10.74	-0.75
5x4x4 – 3Π2K	2.09	-10.88	-0.15
5x4x4 – 3Π3K	2.12	-16.57	-5.69
5x4x4 – 4Π3K	2.13	-16.64	-0.06
5x4x4 – 4Π4K	2.16	-22.09	-5.45
5x4x4 – 5Π4K	2.17	-22.26	-0.17
5x4x4 – 5Π5K	2.17	-27.33	-5.07
5x4x4 – 6Π5K	2.21	-32.67	-5.34
5x4x4 – 6Π6K	2.24	-32.74	-0.07

Π: πρόσμιξη Βορίου, Κ: κενό τιτανίου

Πίνακας 4-15 – Διαδοχική κατασκευή ατελειών πληρώντας τη συνθήκη ο αριθμός κενών να μην υπερβαίνει τον αριθμό προσμίξεων. Θετική (αρνητική) ενέργεια συνοχή υποδηλώνει άπωση (έλξη) των κενών.

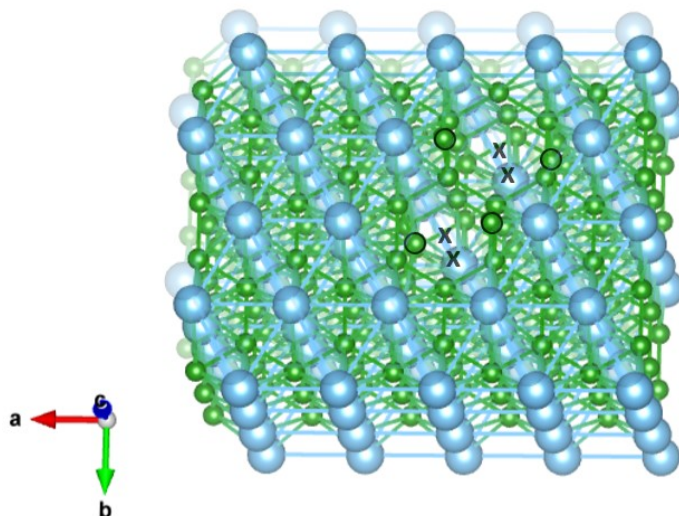
4.2.1.3.4 Γραμμική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου/Κενών Τιτανίου σε διαδοχικά Στρώματα

Οι προαναφερθείσες μονοστρωματικές διαμορφώσεις, για τις οποίες συνάγεται ελκτική ενέργεια συνοχής, θεωρούνται θερμοδυναμικά σταθερές. Η υπέρθεσή τους σε αλληπάλληλα στρώματα οδηγεί στη γεωμετρική κατασκευή νανοσωλήνων κενών τιτανίου, όταν παραμένει ενεργειακά ευνοϊκή. Εξετάστηκαν οι πιθανοί συνδυασμοί των σταθερών μονοστρωματιών δομών και διαπιστώθηκε ότι:

η περίπτωση ζεύγους κενών τιτανίου και ζεύγους προσμίξεων βορίου (παρατεταγμένων αρχικά δεξιότερα των κενών) δεν επαναλαμβάνεται χωρίς κόστος ενέργειας σε διαδοχικά στρώματα ($E_i = +5.42$ eV).

Η περίπτωση ζεύγους κενών τιτανίου και ζεύγους προσμίξεων βορίου (παρατεταγμένων αρχικά εκατέρωθεν των κενών) μπορεί να επαναλαμβάνεται σε διαδοχικά στρώματα ($E_i = -0.339$ eV).

Η περίπτωση τριών κενών τιτανίου και τριών προσμίξεων βορίου (παρατεταγμένων αρχικά εκατέρωθεν των κενών) μπορεί να επαναλαμβάνεται σε διαδοχικά στρώματα ($E_i = -3.03$ eV). Συνοδεύεται ωστόσο από έντονη αναδιάταξη των ατελειών (Σχήμα 4-11)



Σχήμα 4-11 - Συνδυασμός προσμίξεων βορίου και κενών τιτανίου γραμμικής διάταξης που επαναλαμβάνονται σε διαδοχικά στρώματα

4.2.1.3.5 Τριγωνική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου/Κενών Τιτανίου σε διαδοχικά Στρώματα

Επιλέχθηκαν οι περιπτώσεις με μεγαλύτερη ενέργεια συνοχής σε ένα στρώμα και διερευνήθηκε εάν η επανάληψή όπως σε διαδοχικά στρώματα είναι εφικτή. Διαπιστώθηκε ότι:

Η επανάληψη δύο προσμίξεων βορίου και τριών κενών τιτανίου δεν ευνοείται σε διαδοχικά στρώματα ($E_i=7.03$ eV)

Η επανάληψη τριών προσμίξεων βορίου και τριών κενών τιτανίου δεν ευνοείται σε διαδοχικά στρώματα ($E_i=8.01$ eV)

Η άπωση των συμπλεγμάτων ατελειών σε διαδοχικά στρώματα αποδίδεται στην άπωση μεταξύ των ατόμων βορίου.

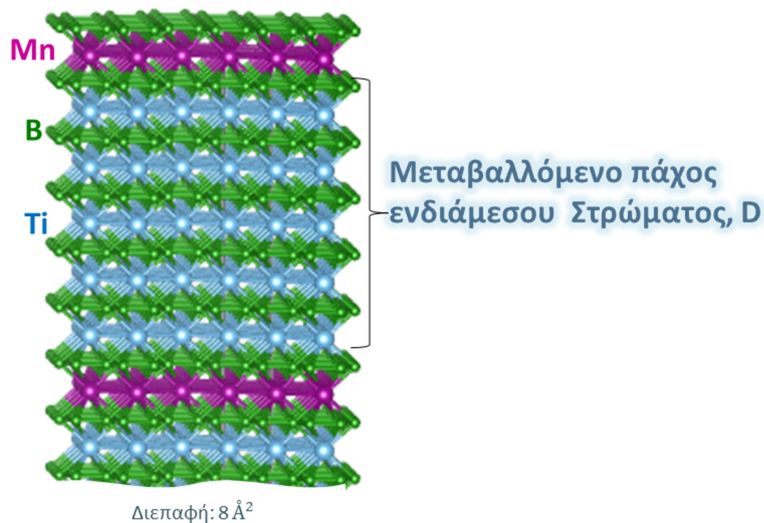
4.2.1.3.6 Εξαγωνική Διάταξη Προσμίξεων Βορίου/Κενών Τιτανίου σε διαδοχικά Στρώματα

Η επανάληψη εξαγωνικής διάταξης εναλλάξ προσμίξεων βορίου και κενών τιτανίου σε διαδοχικά στρώματα δεν ευνοείται ($E_i=0.62$ eV) πιθανόν λόγω άπωσης μεταξύ των ατόμων βορίου.

4.2.2 Αλληλεπίδραση λόγω Ανταλλαγής (Interlayer Exchange Coupling – IEC) στη Δομή “Sandwich” TiB_2 - MnB_2

4.2.2.1 Σκοπός

Στο εξεταζόμενο πρόβλημα θεωρούνται αλληλουχίες στρώματων TiB_2 , MnB_2 κατά τον άξονα $[001] \equiv z$. Το υλικό TiB_2 λειτουργεί ως στρώμα διαχωρισμού, εκατέρωθεν του οποίου βρίσκονται μαγνητικά στρώματα από το υλικό MnB_2 (Σχήμα 4-12). Το πάχος του στρώματος διαχωρισμού μεταβάλλεται ενώ το πάχος του μαγνητικού στρώματος διατηρείται σταθερό και αντίστροφα. Μέσω όπως αλληλεπίδρασης λόγω ανταλλαγής των απεντοπισμένων ηλεκτρονίων που διαθλώνται/ανακλώνται όπως διεπαφές των διαφορετικών υλικών, αναμένεται η αλλαγή πάχους να αναδιαμορφώνει τον προσανατολισμό του σπιν στα μαγνητικά στρώματα.



Σχήμα 4-12 – Κυψελίδα που αποτελείται από 5 στρώματα TiB_2 και ένα στρώμα MnB_2 .

4.2.2.2 Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος

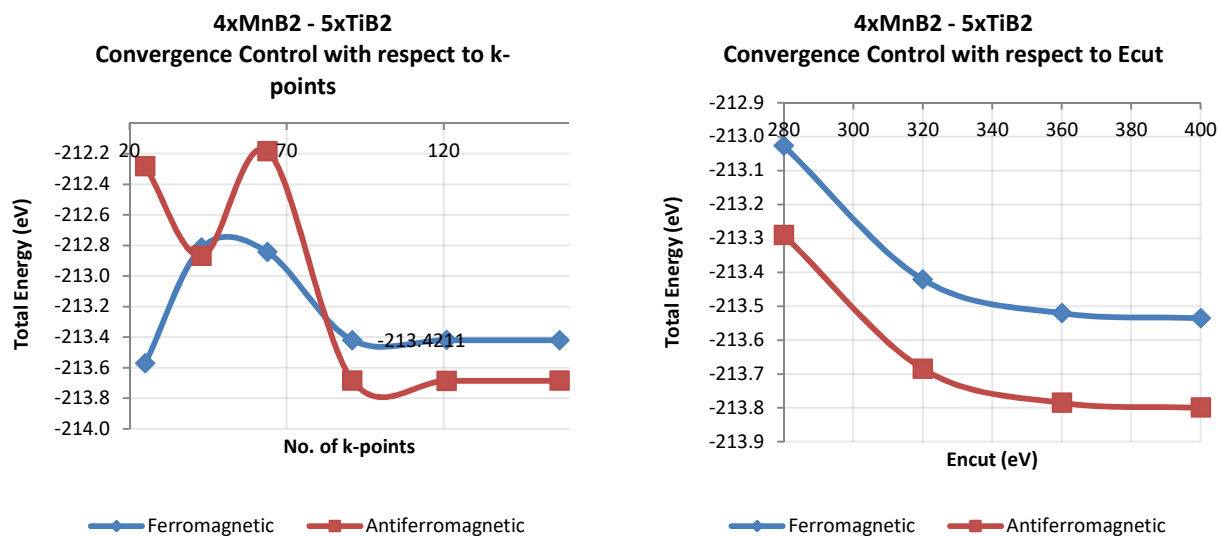
Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν ακριβώς με τα ίδια υπολογιστικά εργαλεία που περιεγράφηκαν στην προηγούμενη υπο-ενότητα.

Αρχικά κατασκευάστηκαν οι εξαγωνικές μοναδιαίες κυψελίδες των υλικών TiB_2 και MnB_2 . Αμφότερα τα διβορίδια ανήκουν στην ομάδα χώρου $P6/mmm$. Τα άτομα τοποθετήθηκαν όπως πλεγματικές θέσεις $Ti/Mn(0,0,0)$, $B(1/3,2/3,1/2)$, $B(2/3,1/3,1/2)$. Οι μοναδιαίες κυψελίδες υποβλήθηκαν σε βελτιστοποίηση («χαλάρωση») κρυσταλλικών παραμέτρων. Στον Πίνακα 4-16 παρατίθενται οι πλεγματικές παράμετροι, όπως υπολογίστηκαν αριθμητικά, καθώς και όπως καταγράφηκαν σε υπάρχουσες πειραματικές ή θεωρητικές μελέτες.

	Αριθμητικά αποτελέσματα		Πειραματικές/Θεωρητικές Εργασίες [89]	
	TiB ₂	MnB ₂	TiB ₂	MnB ₂
Lattice const. a,b (Å):	3.026	2.984	3.038	3.009
Lattice const. c (Å):	3.224	2.944	3.22	3.039
Ti/Mn-B bond dist. (Å):	2.377	2.266	2.409	2.242
B-B bond dist. (Å):	1.747	1.723	1.773	1.688

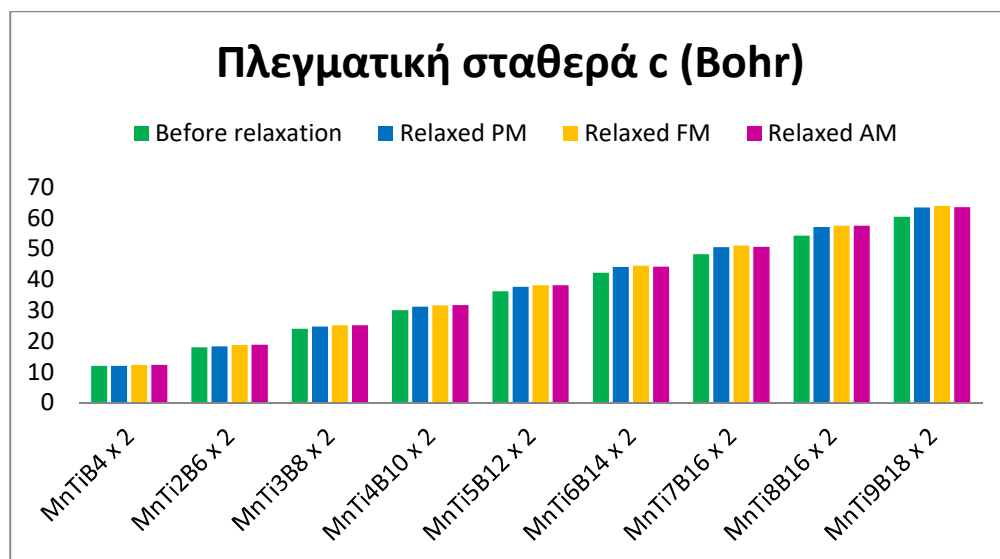
Πίνακας 4-16 - Κρυσταλλικές Παράμετροι των TiB₂ και MnB₂ (αριθμητικά αποτελέσματα και σύγκριση με βιβλιογραφία)

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν υπερκυψελίδες από επιταξιακή αλληλουχία κυψελίδων TiB₂, MnB₂ κατά τον άξονα [001]. Για κάθε διάταξη θεωρήθηκαν οι περιπτώσεις σιδηρομαγνητικής και αντισιδηρομαγνητικής φάσης του στοιχείου Mn και πραγματοποιήθηκε έλεγχος σύγκλισης της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης προς τα σημεία αντίστροφου χώρου k-points και την ενέργεια αποκοπής, E_{cut} (Σχήμα 4-13). Ως αποτέλεσμα, επιλέχθηκαν 8x8x8 πλέγμα αντίστροφου χώρου (που να περιέχει το κέντρο της ζώνης Brillouin Γ) και ενέργεια αποκοπής E_{cut}=360 eV. Οι παράμετροι αυτοί επιλέχθηκαν ώστε να προσφέρουν την υψηλή ακρίβεια που απαιτείται για τη διερεύνηση του φαινομένου, καθότι αυτό εξαρτάται από τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ σιδηρομαγνητικής και αντισιδηρομαγνητικής διαμόρφωσης που είναι της τάξης του δεκάτου του eV.



Σχήμα 4-13 - Παράδειγμα ελέγχου σύγκλισης αλληλουχίας στρωμάτων TiB₂, MnB₂

Διερευνήθηκε το ελάχιστο πλάτος του ενδιάμεσου στρώματος προκειμένου, στο μέσο του στρώματος, να μην υφίσταται η μηχανική παραμόρφωση που αναμένεται στη διεπαφή διαφορετικών υλικών. Στο Σχήμα 4-14 φαίνεται η επιρροή του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος και του μαγνητικού προσανατολισμού των εκατέρωθεν στρωμάτων πάνω στην πλεγματική σταθερά c.



Σχήμα 4-14 - Εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς από τον αριθμό στρωμάτων TiB₂ και τον θεωρούμενο προσανατολισμό της μαγνητικής ροπής

4.2.2.3 Επίδραση πλάτους ενδιάμεσου στρώματος TiB₂ στις μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος.

Πολλαπλασιάζοντας την κυψελίδα TiB₂ κατά τον κρυσταλλικό άξονα [001], μεταβλήθηκε σταδιακά το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος από 1.6 έως 46 Å.

Για κάθε διαμόρφωση διερευνήθηκε η διάταξη σπιν στα μαγνητικά στρώματα. Προς το σκοπό αυτό, υπολογίστηκε η ολική ενέργεια του συστήματος για παραμαγνητική (PM), σιδηρομαγνητική (FM) και αντισιδηρομαγνητική (AF) φάση του μαγνητικού στρώματος. Η φάση στην οποία η ολική ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιείται είναι η θερμοδυναμικά σταθερή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-17.

Θεωρούμενο πλέγμα	Πάχος Ενδιάμεσου στρώματος (Å)	Ενεργειακή διαφορά AF και FM διαμόρφωσης, $E_{0,AF} - E_{0,FM}$ (meV)	Μαγνήτιση (μ_B) - FM διαμόρφωση
MnB ₂ TiB ₂ x 2	1.57	-79	4.4
(MnB ₂ -2xTiB ₂) x 2	4.60	-48	5.2
(MnB ₂ -3xTiB ₂) x 2	7.90	-22	4.9
(MnB ₂ -4xTiB ₂) x 2	11.06	0	5.4
(MnB ₂ -5xTiB ₂) x 2	14.29	0	5.4
(MnB ₂ -6xTiB ₂) x 2	17.48	1	5.4
(MnB ₂ -7xTiB ₂) x 2	20.72	0	5.4
(MnB ₂ -8xTiB ₂) x 2	24.30	1	4.9
(MnB ₂ -9xTiB ₂) x 2	27.13	1	5.4
(MnB ₂ -10xTiB ₂) x 2	30.35	0	5.4
(MnB ₂ -11xTiB ₂) x 2	33.57	1	5.4
(MnB ₂ -12xTiB ₂) x 2	36.78	-1	5.3
(MnB ₂ -13xTiB ₂) x 2	40.00	-4	5.3
(MnB ₂ -14xTiB ₂) x 2	43.22	-1	5.3
(MnB ₂ -15xTiB ₂) x 2	46.44	-3	5.3

Πίνακας 4-17 – Μεταβολή του πλάτους ενδιάμεσου στρώματος σε TiB₂ - MnB₂ Sandwich (AF: antiferromagnetic, FM: ferromagnetic)

Βάσει της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης, προκύπτει ότι η μαγνητική συμπεριφορά του TiB₂-MnB₂ “sandwich” μεταβάλλεται από αντισιδηρομαγνητική (AF) σε σιδηρομαγνητική (FM) για πλάτος ενδιάμεσου στρώματος 20-30 Å. Σημειώνεται ότι το κρυσταλλικό MnB₂ παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά [116]

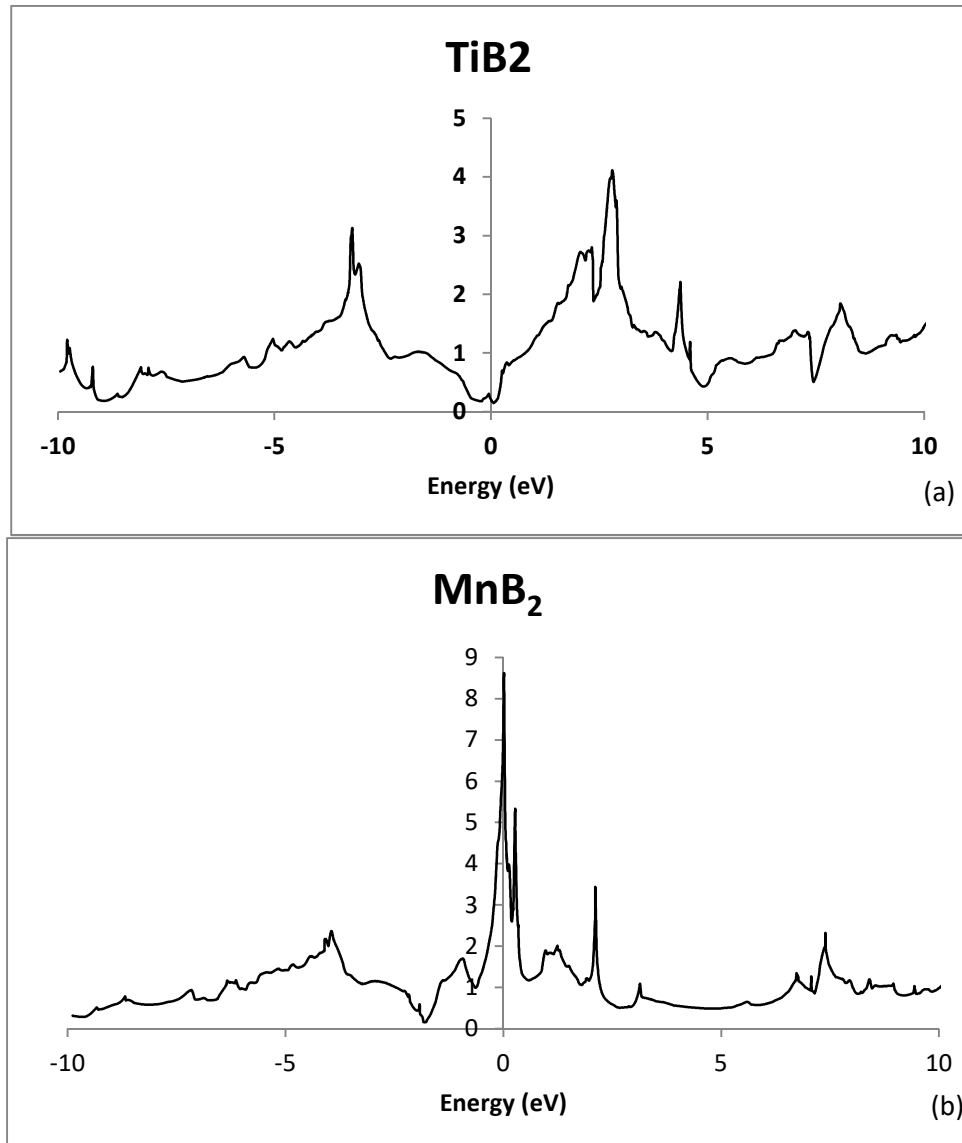
4.2.2.4 Επίδραση πλάτους ενδιάμεσου στρώματος TiB₂ στις ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος

4.2.2.4.1 Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων

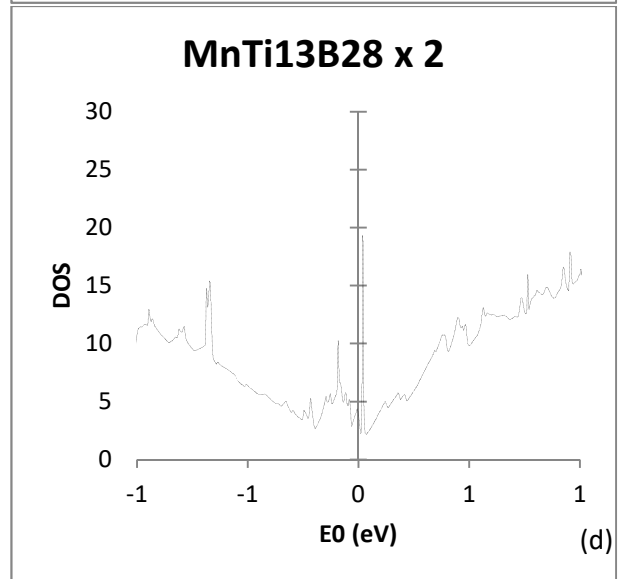
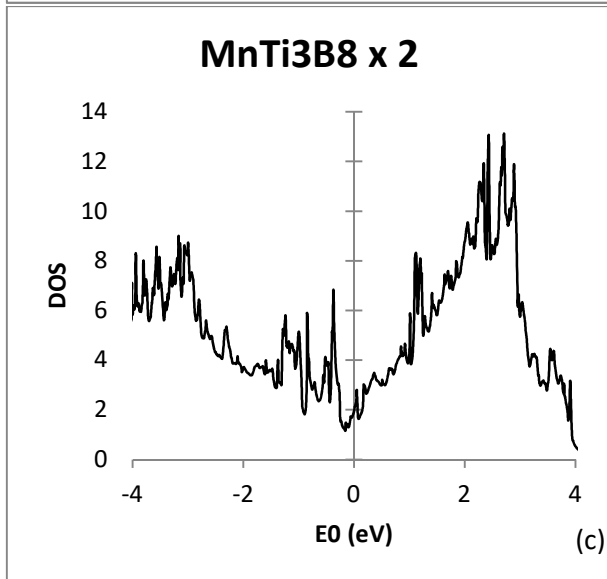
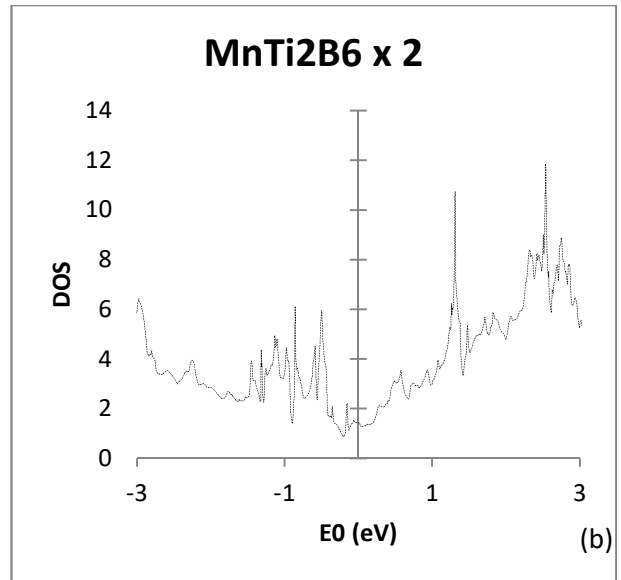
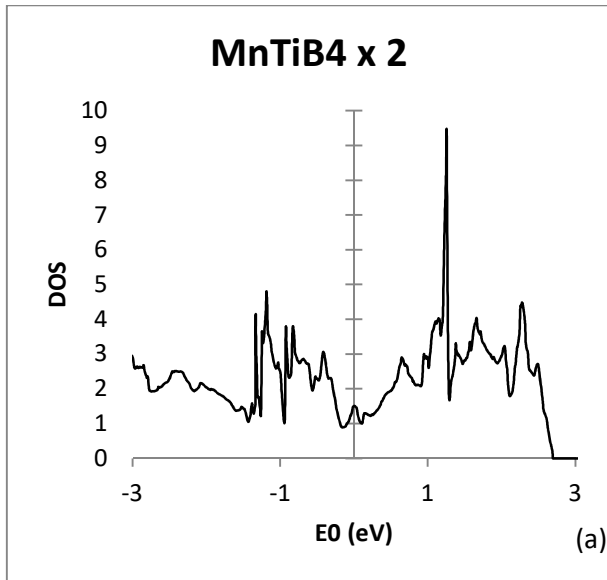
Η ηλεκτρονική συμπεριφορά του σύνθετου συστήματος, αντικατοπτρίζεται στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. Πράγματι, σε αντίθεση με το κρυσταλλικό TiB₂ - που δεν εμφανίζει μαγνητική ροπή-, η περιοχή γύρω από τη ζώνη Fermi για το κρυσταλλικό MnB₂ αποικίζεται από τις κορυφές των τροχιακών του στοιχείου Mn. Συνεπώς, τα όρια του ψευδο-χάσματος γύρω από τη στάθμη Fermi φθίνουν, σε σχέση με το καθαρό TiB₂, και ο μεταλλικός χαρακτήρας είναι εμφανής (η πυκνότητα ηλεκτρονίων δε μηδενίζεται στη στάθμη Fermi). (Σχήμα 4-15).

Με τη μεταβολή του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος, ο μεταλλικός χαρακτήρας διατηρείται αλλά μεταβάλλεται το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων κοντά στη στάθμη Fermi. Στην περίπτωση που ευνοείται ενεργειακά η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση (Σχήμα 4-16), τότε η συνεισφορά των ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά των μετάλλων (κορυφές δεξιότερα της στάθμης Fermi) αυξάνεται έναντι της συνεισφοράς των ηλεκτρονίων δεσμικά τροχιακά (κορυφές αριστερότερα της στάθμης Fermi). Όταν ευνοείται ενεργειακά η σιδηρομαγνητική κατάσταση (Σχήμα 4-17), συμβαίνει το αντίστροφο. Οι αυξομειώσεις στην πυκνότητα δεσμικών/αντιδεσμικών καταστάσεων

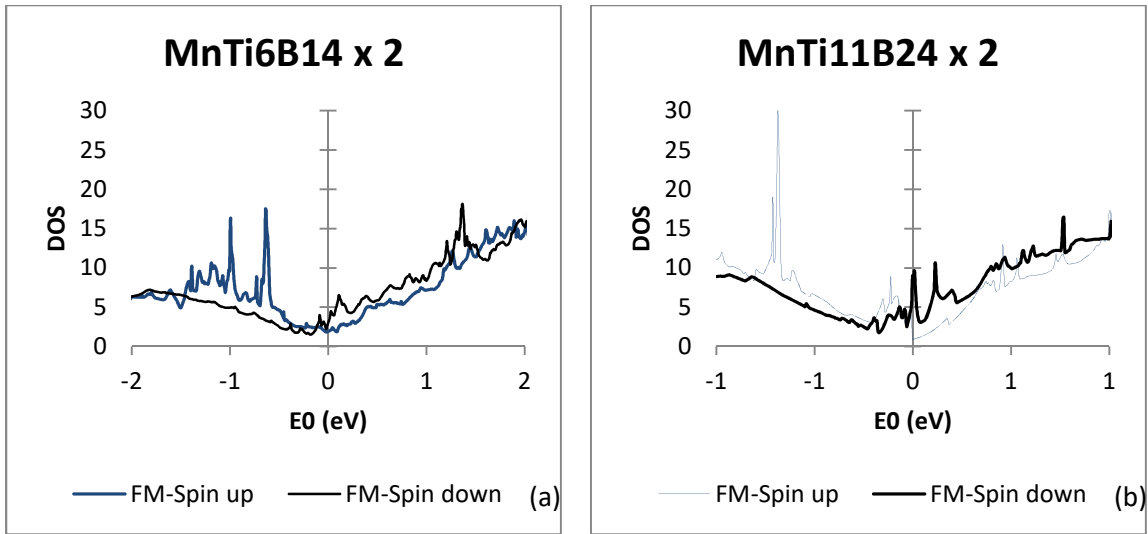
συνεπάρχονται μεταβολές στο νέφος ελεύθερων ηλεκτρονίων και στο συνακόλουθο ηλεκτρικό πεδίο γύρω από αυτό. Το πεδίο αυτό επηρεάζει τη τροχιακή στροφορμή των δέσμιων ηλεκτρονίων, και, συνυπολογίζοντας τους μηχανισμούς σύζευξης σπιν-τροχιάς, η μαγνητική συμπεριφορά του υλικού αναδιαμορφώνεται συνολικά.



Σχήμα 4-15 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για το καθαρό (a) TiB₂ και (b) MnB₂



Σχήμα 4-16 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για αντι-σιδηρομαγνητικό σύστημα MnB_2-TiB_2 με μικρά (a,b,c) και μεγάλα (d) πάχη του ενδιάμεσου στρώματος



Σχήμα 4-17 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για σιδηρομαγνητικό σύστημα MnB_2-TiB_2 με πάχος ενδιάμεσου στρώματος από 6 (a) έως 11 (b) επίπεδα TiB_2

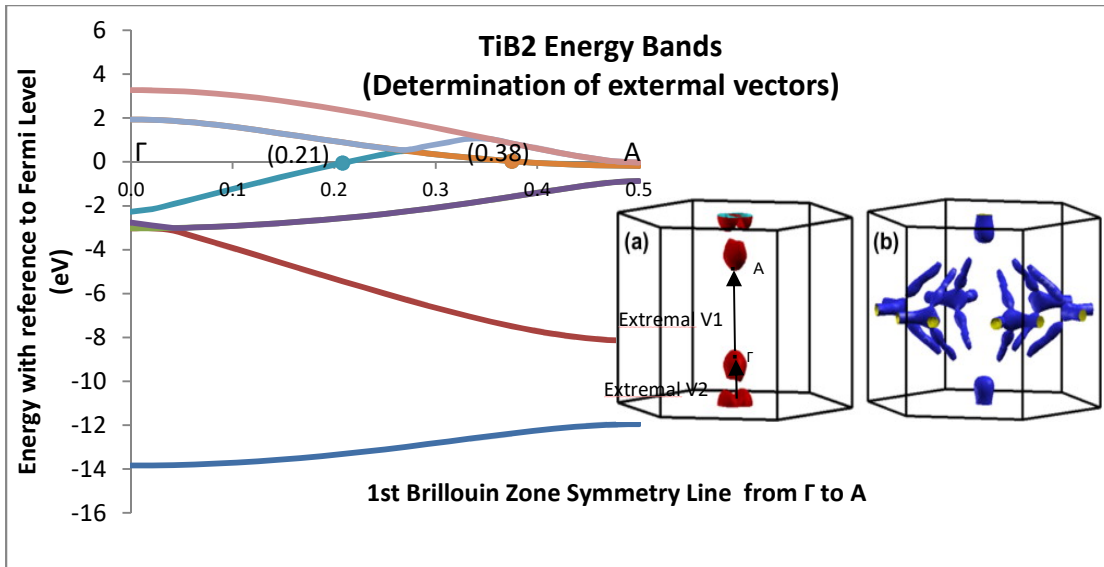
4.2.2.4.2 Παράγοντας ανταλλαγής

Για την υπό εξέταση διαμόρφωση, η ενέργεια ανταλλαγής, E^X , εμφανίζει περιοδικότητα που εξαρτάται από το πάχος του στρώματος διαχωρισμού D και από το υλικό του στρώματος διαχωρισμού (μέσω της έκφρασης της πυκνότητας των ηλεκτρονικών καταστάσεων) και ότι η κύρια συνεισφορά στην E^X προέρχεται από τα κυματανύσματα \mathbf{k}_\perp που συνδέουν δύο σημεία της επιφάνειας Fermi του ενδιάμεσου στρώματος (critical spanning vectors). Ειδικότερα, η διαφορά της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης ανάμεσα σε θεωρούμενη σιδηρομαγνητική και αντισιδηρομαγνητική φάση του μαγνητικού υλικού αποτελεί μέτρο της ενέργειας ανταλλαγής:

$$E_F - E_{AF} = J = \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 - r_A r_B e^{i2k_\perp D}) d\varepsilon \cong \frac{\hbar^2 k_F^2}{4\pi^2 m D^2} \text{Im}(\Delta r^2 e^{2ik_\perp D}),$$
 όπου r_A, r_B οι συντελεστές ανάκλασης στις διαδοχικές διεπαφές A,B μεταξύ ενδιάμεσου και μαγνητικού στρώματος, D και Δr η ημιδιαφορά συντελεστών ανάκλασης ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και σπιν κάτω.

Από την παραπάνω εξίσωση, είναι όντως εμφανές ότι η ενέργεια ανταλλαγής θα μεταβάλλεται ημιτονοειδώς συναρτήσει του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος, D , με περίοδο που να εξαρτάται από τα διανύσματα k_\perp που συνδέουν δύο σημεία της επιφάνειας Fermi του TiB_2 (extremal vectors).

Στην κυψελίδα Wigner - Seitz του κρυσταλλικού TiB_2 (Σχήμα 4-18), κατά μήκος του άξονα υψηλής συμμετρίας $\Gamma \rightarrow A$, απαντώνται τρία διανύσματα k_\perp στα όρια της πρώτης ζώνης Brillouin [117]. Το μέτρο τους προσδιορίστηκε από το αντίστοιχο τμήμα του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών TiB_2 , και συγκεκριμένα από τα σημεία του οριζόντιου άξονα (k_z) στα οποία η ενέργεια ισούται με τη στάθμη Fermi (Σχήμα 4-18).



Σχήμα 4-18 - Προσδιορισμός του μέτρου των extremal vectors για το TiB₂ μέσω του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών

Στη σχέση μεταξύ της ενέργειας ανταλλαγής και του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος, D, συνεισφέρουν κυρίως τρεις ημιτονοειδείς όροι (όσα και τα διανύσματα k_{\perp} που περιεγράφηκαν παραπάνω) με περίοδο που ορίζεται από το μέτρο των extremal vectors (Πίνακας 4-18)

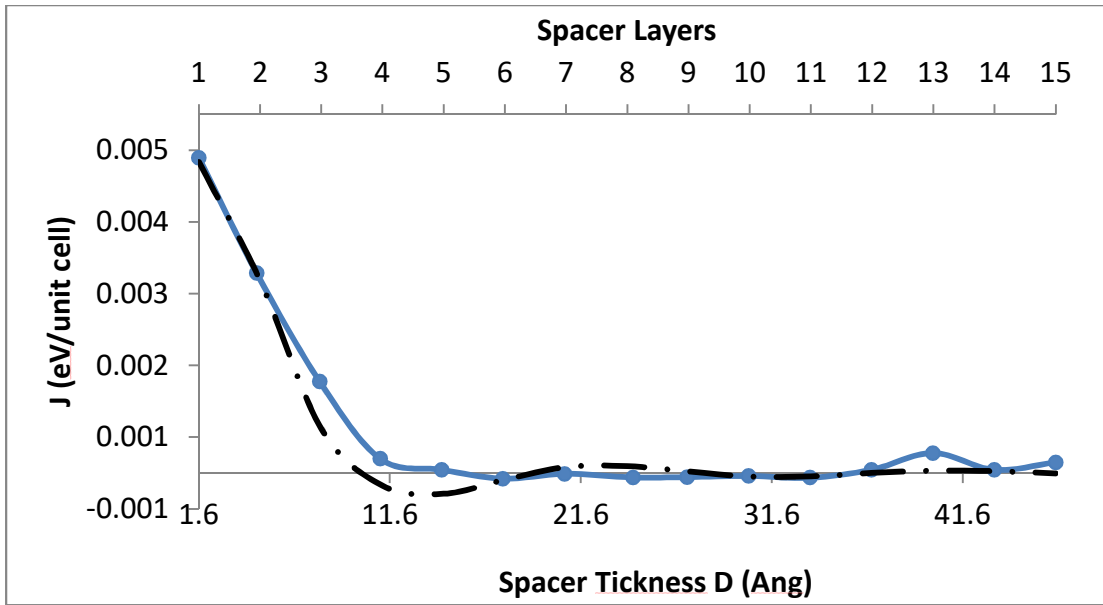
	Μέτρο διανύσματος (μονάδες k)	Μέτρο διανύσματος (μονάδες 1/Å)
Διάνυσμα υψηλής συμμετρίας Γ->A	0.5	$0.5 \times 2\pi/3.22$
Διάνυσμα $k_{\perp,1}$	0.42	$0.42 \times 2\pi/3.22$
Διάνυσμα $k_{\perp,2}$ (εμφανίζεται δις εντός 1ης ζώνης Brillouin)	0.18	$0.18 \times 2\pi/3.22$

Πίνακας 4-18 - Προσδιορισμός της περιόδου του παράγοντα ανταλλαγής μέσω των extremal vectors

Οι συντελεστές και η φάση κάθε ημιτονοειδούς όρου προσδιορίστηκαν προσεγγιστικά από την εύρεση της βέλτιστης εξίσωσης που παρεμβάλει τη γραφική παράσταση $y = (E_F - E_{AF})$ ως προς $x=D$. Η προσεγγιστική συνάρτηση παρεμβολής που προέκυψε είναι η:

$$J = 0.2/D^2 \cdot \sin(2 \cdot \pi/17.89 \cdot D + 0.03) - 0.1/D^2 \cdot \sin(2 \cdot \pi/17.89 \cdot D + 0.18) - 0.0007/D^2 \cdot \sin(2 \cdot \pi/7.67 \cdot D + 1.1)$$

Τα αποτελέσματα αναπαρίστανται γραφικά στο Σχήμα 4-19.



Σχήμα 4-19 - Εξάρτηση παράγοντα ανταλλαγής J από το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος, D (συνεχής μπλε γραμμή: ab initio υπολογισμοί, διακεκομμένη μαύρη γραμμή: συνάρτηση παρεμβολής)

Από την παραπάνω αποτύπωση συμπεραίνεται ότι η συνάρτηση που εξήχθη δεν περιγράφει με την απαιτούμενη λεπτομέρεια τη συμπεριφορά του παράγοντα ανταλλαγής. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συνεισφορά αντίστροφων διανυσμάτων που δεν έχουν ληφθεί υπόψιν παραμένει για την εξεταζόμενη περίπτωση σημαντική, πιθανόν λόγω των πεπερασμένων διαστάσεων του στρώματος TiB₂ στις εξεταζόμενες διαμορφώσεις. Άλλωστε η εξίσωση $E_F - E_{AF} = J \cong \frac{\hbar^2 k_F^2}{4\pi^2 m D^2} \text{Im}(\Delta r^2 e^{2ik_{\perp} D})$ έχει εξαχθεί με την παραδοχή όσο δυνατόν μεγαλύτερου πάχους D.

Εξετάστηκε η μεταβολή της μαγνητικής συμπεριφοράς των διατάξεων που αποτυπώνονται στο Σχήμα 12 κρατώντας σταθερό το πλάτος του ενδιάμεσου στρώματος και μεταβάλλοντας το πλάτος των εκατέρωθεν μαγνητικών στρωμάτων MnB₂. Δε διαπιστώθηκε μεταβολή του παράγοντα ανταλλαγής. (Πίνακας 4-19)

Supercell	E_{fm} (eV)	M_{fm} (Å μ)	E_{af} (eV)	M_{af} (Å μ)	$E_{fm-lowest} - E_{af-lowest}$
MnB ₂ x 2	-46.096	3.3 ↑↑	-46.297	0.0 ↓↑	0.201
Mn ₂ Ti ₅ B ₁₄	-167.365	3.8 ↑↑	-167.493	0.0 ↓↑	0.129
Mn ₂ Ti ₅ B ₁₄ x2	-334.740	7.5 ↑↑-↑↑	-334.995	0.0 ↑↓-↑↓	0.255
	-334.738	0.0 ↑↑-↓↓	-334.986	0.0 ↑↓-↓↑	
Mn ₃ Ti ₅ B ₁₆	-190.419	5.7 ↑↑↑	-190.634	-2.7 ↓↑↓	0.214
Mn ₃ Ti ₅ B ₁₆ x 2	-380.832	11 ↑↑↑-↑↑↑	-381.271	0.0 ↓↑↓-↓↑↓	0.439
	-380.829	0.0 ↑↑↑-↓↓↓	-380.448	0.0 ↑↑↑-↓↑↑	
Mn ₄ Ti ₅ B ₁₈	-213.519	7.7 ↑↑↑↑	-212.905	0.0 ↑↑↓	-0.614
Mn ₅ Ti ₅ B ₂₀	-236.587	9.5 ↑↑↑↑↑	-234.700	0.0	-1.887

Πίνακας 4-19 - Μεταβολή του πλάτους μαγνητικών στρωμάτων σε TiB₂ - MnB₂ Sandwich

4.2.3 Μελέτη κρυσταλλικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων σε συστήματα της μορφής AlB_2 και σε πιθανές ετεροδομές τους

4.2.3.1 Σκοπός

Τα υλικά της μορφής AlB_2 που περιέχουν ασβέστιο (Ca) παρασκευάζονται με σχετική ευκολία στο εργαστήριο. Ως εκ τούτου, αποτελούν εφελκτήριο για την κατασκευή ετεροδομών που να συνδυάζουν ένα ευρύ φάσμα επιθυμητών μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Στο παρόν πρόβλημα διερευνάται η διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος και της πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων σε ετεροδομές τύπου AlB_2 .

4.2.3.2 Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος

Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν στο πακέτο Quantum Espresso. Για την αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια σθένους χρησιμοποιήθηκαν ψευδο-δυναμικά Martins-Troulier. Για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους επιλέχθηκαν συναρτησιοειδή ανταλλαγής και συσχετισμού GGA, που αναπτύχθηκαν σύμφωνα με την προσέγγιση Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Επιστρατεύοντας τη μέθοδο DFT-D2, προστέθηκαν στα συναρτησιοειδή PBE ημιεμπειρικές διορθώσεις ούτως ώστε να ληφθεί υπόψη η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων Van der Waals μεταξύ των ατόμων.

Αρχικά κατασκευάστηκαν μοναδιαίες κυψελίδες ανόθευτου υλικού, που απαρτίζονταν από τον διπλάσιο αριθμό ατόμων της χημικής φόρμουλας. Πιο συγκεκριμένα, αποτελούνταν από δύο εξαγωνικές θεμελιώδεις κυψελίδες, τοποθετημένες επιταξιακά κατά τον άξονα [001]. Με την επιλογή αυτής της μοναδιαίας κυψελίδας κατέστη δυνατό τα άτομα να κατέχουν τις θέσεις που αντιστοιχούν στις αλλοτροπικές μορφές τύπου I και II (Σχήμα 4-3). Στη συνέχεια, οι ετεροδομές κατασκευάστηκαν από δύο μοναδιαίες κυψελίδες διαφορετικών υλικών τοποθετημένες επιταξιακά κατά τον άξονα [001].

Οι μοναδιαίες κυψελίδες υποβλήθηκαν σε βελτιστοποίηση («χαλάρωση») των πλεγματικών παραμέτρων για διαφορετικές τιμές ενέργειας κατωφλίου και αριθμού σημείων του αντίστροφου χώρου. Διαπιστώθηκε ότι η ολική ενέργεια του συστήματος συγκλίνει ικανοποιητικά όταν θεωρηθεί κινητική ενέργεια αποκοπής για τη βάση των ιδιοσυναρτήσεων/πυκνότητα φορτίου $120 \text{ Ry}/1200 \text{ Ry}$ αντίστοιχα, και πλέγμα αντίστροφου χώρου αποτελούμενο από $10 \times 10 \times 10$ σημεία. Ειδικότερα για τον υπολογισμό πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών, επιλέχθηκε πυκνότερο τετραεδρικό πλέγμα σημείων του αντίστροφου χώρου.

4.2.3.3 Αποτελέσματα

4.2.3.3.1 Αντιπροσωπευτικές Δομές

Επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικές δομές υλικών της μορφής AlB_2 με βάση το ασβέστιο, καθώς και υλικών με βάση το στρόντιο που να έχουν παρόμοιες/συμβατές κρυσταλλικές παραμέτρους. Οι δομές αυτές έχουν ήδη προσελεύσει το πειραματικό ενδιαφέρον [118], [119] αφενός λόγω εφικτής παρασκευής και επεξεργασίας και αφετέρου λόγω ενδιαφέρουσας ηλεκτρονικής συμπεριφοράς και, κατά περίπτωση (όπως για το υλικό SrPtAs) εμφάνισης υπεραγωγιότητας.

Οι δομές που επιλέχθηκαν, καθώς και η ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης και οι βελτιστοποιημένες πλεγματικές παράμετροι που προέκυψαν, παρατίθενται στον Πίνακα 4-20. Διαπιστώνεται ότι συνάδουν με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις [118], [119].

Υλικό	Ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης (Ry)	Βελτιστοποιημένες πλεγματικές παράμετροι		Πειραματικές πλεγματικές παράμετροι [118], [119]	
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
CaAuAs (I)	-165.134	4.46	7.86	4.39	7.93
CaAuAs (II)	-165.114	4.40	8.20		
CaAuP (I)	-166.235	4.29	7.94	4.25	7.88
CaAuP (II)	-166.227	4.23	8.27		
CaZnSi (I)	-243.726	4.21	8.21	4.24	8.21
CaZnSi (II)	-243.711	4.14	8.60		
SrAuP (I)	-165.212	4.36	8.32	4.32	8.42
SrAuP (II)	-165.201	4.32	8.55		
SrPdAs (I)	-145.412	4.31	8.76	4.26	8.92
SrPdAs (II)	-145.415	4.34	8.61		

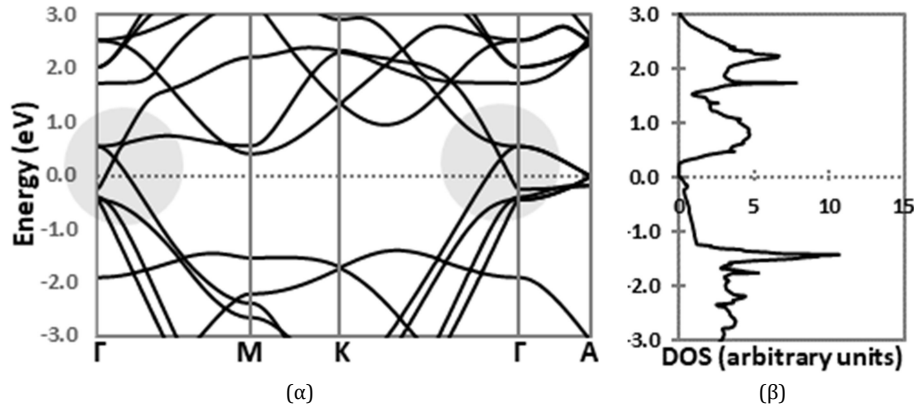
Πίνακας 4-20 - Ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης και χαλαρωμένες πλεγματικές παράμετροι για τις αλλοτροπικές μορφές I, II των υπό μελέτη υλικών - Σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 4-20), όλες οι δομές που επιλέχθηκαν απαντώνται/κρυσταλλώνονται στη φάση I. Οι δομές CaAuP και SrPdAs είναι δυνατόν να κρυσταλλώνονται επιπλέον και στη φάση II, με διαφορά ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης μόλις μερικά mRy από την φάση I.

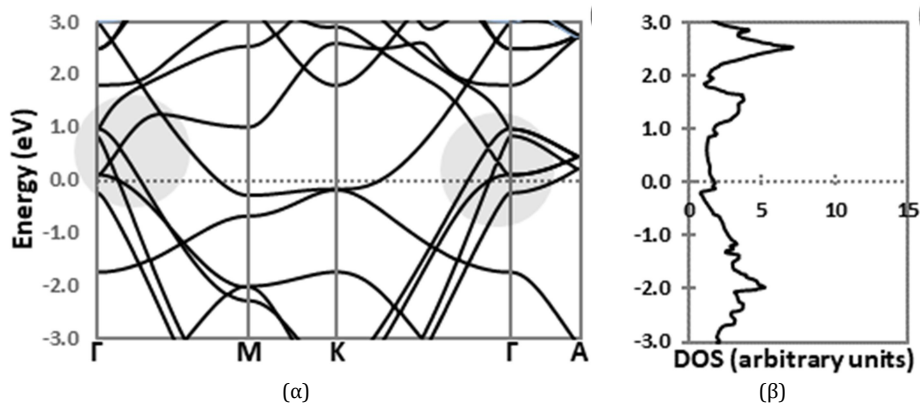
Τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις πιο σταθερές μορφές από τις πρωτογενείς δομές που εξετάστηκαν (τις μορφές με τη χαμηλότερη ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης) αναπαρίστανται γραφικά και σχολιάζονται παρακάτω.

Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της δομής SrAuP διακρίνονται σημεία Dirac κατά μήκος των αξόνων υψηλής συμμετρίας Γ -M και K- Γ , πλησίον του σημείου Γ (σκιαγραμμισμένες περιοχές). Παρόμοια ευρήματα έχουν καταγραφεί για τα υλικά CaAuAs και CaAuP [120]. Στην περίπτωση της δομής CaZnSi, τα σημεία Dirac δίνουν τη θέση τους σε ενεργειακά χάσματα της τάξης των 0,5 eV (Σχήμα 4-23α, σκιαγραμμισμένες περιοχές).

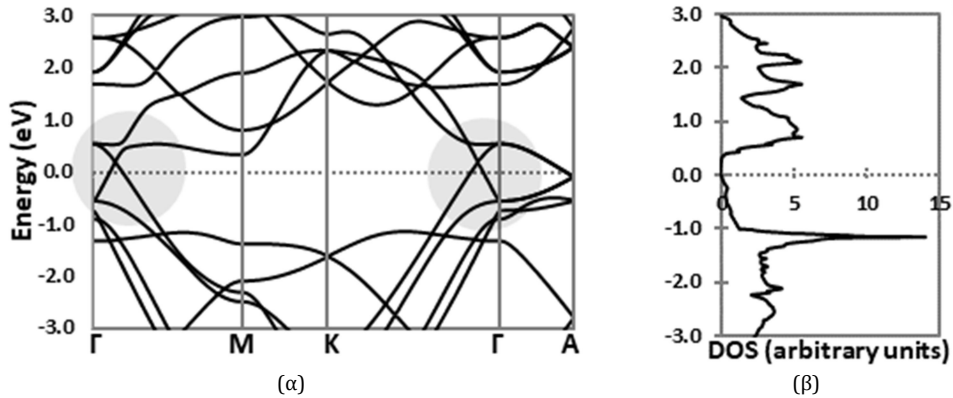
Στις δομές CaAuP(I,II), CaAuAs, CaZnSi και SrAuP (Σχήμα 4-20α, Σχήμα 4-21α, Σχήμα 4-22 α, Σχήμα 4-23 α, Σχήμα 4-24 α), το επίπεδο Fermi διασχίζει τις ενεργειακές ζώνες κατά μήκος του άξονα υψηλής συμμετρίας Γ-A. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα σημεία Dirac δεν απομονώνονται και ότι κατά τον άξονα [001] (που αντιστοιχεί στον άξονα του αντίστροφου χώρου Γ-A) τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνεται πειραματικά[120].



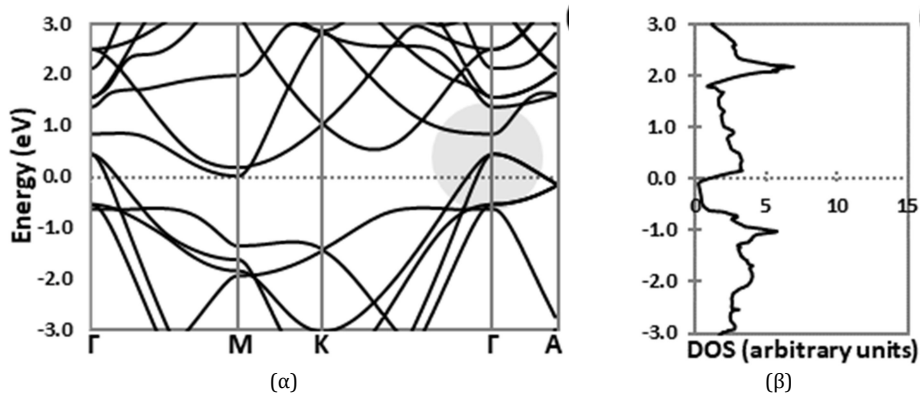
Σχήμα 4-20 - CaAuP (φάση I όπου άτομα Ca στοιβάζονται εναλλάξ με άτομα Au): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών: Με σκίαση επισημαίνονται οι κώννοι Dirac που συνεισφέρουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



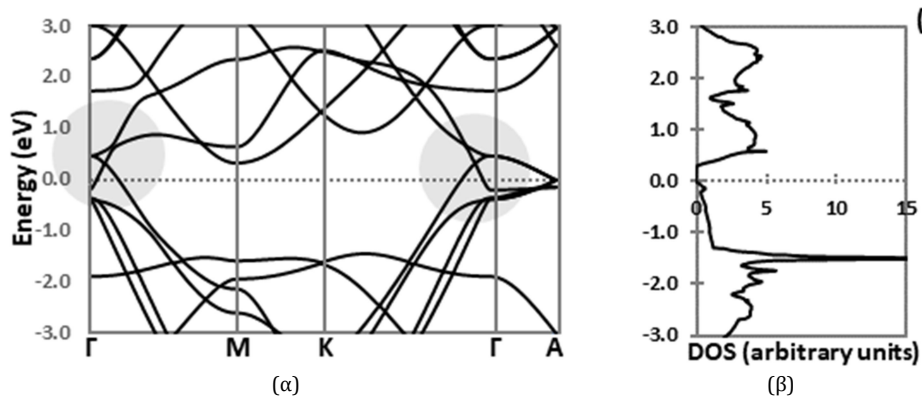
Σχήμα 4-21 - CaAuP (II): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών: Με σκίαση επισημαίνονται οι κώννοι Dirac που συνεισφέρουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



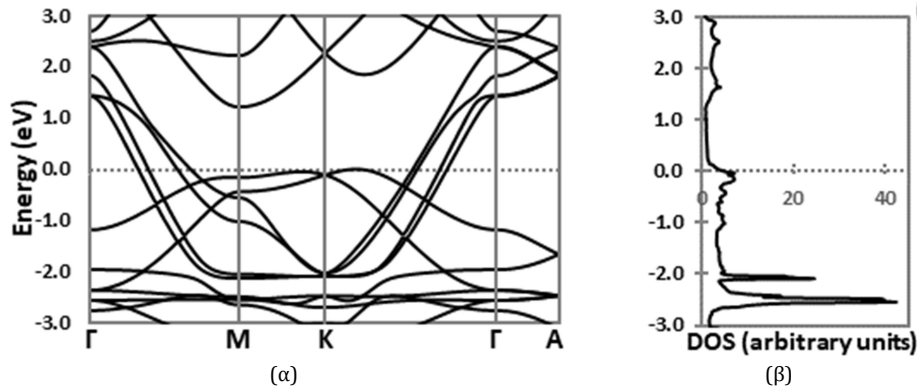
Σχήμα 4-22 - CaAuAs (φάση I όπου άτομα Ca στοιβάζονται εναλλάξ με άτομα Au): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών: Με σκίαση επισημαίνονται οι κώννοι Dirac που συνεισφέρουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



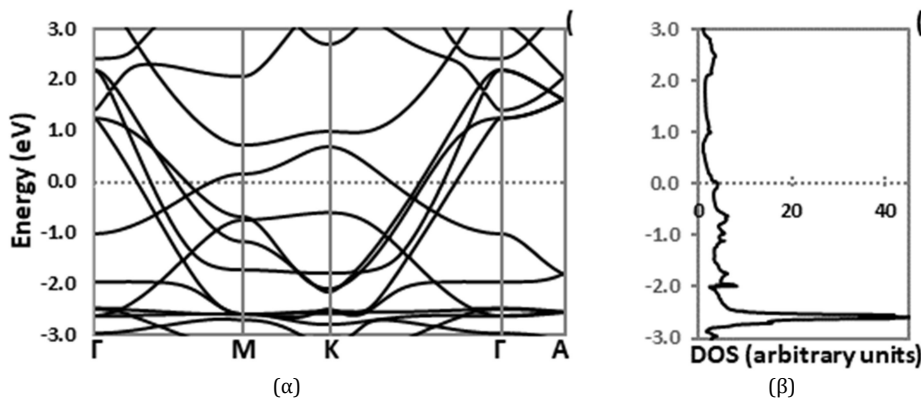
Σχήμα 4-23 CaZnSi (φάση I όπου άτομα Ca στοιβάζονται εναλλάξ με άτομα Zn): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών: Με σκίαση επισημαίνονται οι κώννοι Dirac που συνεισφέρουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



Σχήμα 4-24 - SrAuP (φάση I όπου άτομα Sr στοιβάζονται εναλλάξ με άτομα Au): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών: Με σκίαση επισημαίνονται οι κώννοι Dirac που συνεισφέρουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



Σχήμα 4-25 - SrPdAs (φάση I όπου άτομα Sr στοιβάζονται εναλλάξ με άτομα Pd): α) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών. β) Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).



Σχήμα 4-26 - SrPdAs (φάση II όπου άτομα Sr, Au στοιβάζονται διαδοχικά με άτομα του ίδιου είδους): Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών (α) και πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (β). (Η ενέργεια θεωρείται μηδέν στο επίπεδο Fermi).

Σημειώνεται ότι η ακριβής αποτύπωση της μεταλλικής συμπεριφοράς στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων απαιτεί την χρήση ενός πυκνού k-grid.

Όπως είναι σύνηθες στα υλικά της μορφής AlB_2 , οι ενεργειακές ζώνες που παρατηρούνται περίπου 2 eV χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi διασταυρώνονται στο σημείο K του αντίστροφου χώρου. Εξαιρέση αποτελούν οι περιπτώσεις των υλικών CaAuP(II) (Σχήμα 4-21α) και SrPdAs(I) (Σχήμα 4-25α) όπου οι διασταυρώσεις αυτές βρίσκονται στο επίπεδο Fermi, καθώς και του υλικού SrPdAs(II) (Σχήμα 4-26α) όπου διασχίζουν το επίπεδο Fermi.

Οι διασταυρώσεις των ενεργειακών ζωνών στο σημείο K αποτυπώνονται ως κορυφές στα αντίστοιχα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων. Παρατηρείται ότι ενώ τυπικά συνεισφέρουν στο σχηματισμό ψευδοχάσματος γύρω από το επίπεδο Fermi (Σχήμα 4-26) στις περιπτώσεις των υλικών CaAuP(II) (Σχήμα 4-21β) και SrPdAs(I,II) (Σχήμα 4-25β, Σχήμα 4-26β) αποτελούν εν μέρει το λόγο που το ψευδο-χάσμα μετατοπίζεται από το επίπεδο Fermi ή και ακόμα και εξαφανίζεται. (Υπενθυμίζεται ότι το ψευδοχάσμα γύρω από το επίπεδο Fermi είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό των δομών AlB_2 , στο οποίο αποδίδονται η αντοχή και οι εξαιρετικές θερμικές τους ιδιότητες [121], [122]).

Η συσσωρευση θετικού φορτίου στα τροχιακά του ασβεστίου (Ca) και του αρσενικού (As) της δομής CaAuAs (Πίνακας 4-21) υποδηλώνει ότι τα άτομα αυτά λειτουργούν ως ηλεκτρονιοδότες. Οι κορυφές της Σχήμα 4-27a που εμφανίζονται 10-13 eV χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi αποδίδονται σε ισχυρό ιβριδισμό μεταξύ των s τροχιακών των ατόμων Ca, As και Au. Τα τροχιακά d των ατόμων Ca, As, αποικίζουν τις αντιδεσμικές καταστάσεις που συνθέτουν το άνω σύνορο του ψευδοχάσματος στο διάγραμμα ηλεκτρονικών καταστάσεων (Σχήμα 4-27c). Από τα παραπάνω συνάγεται το συμπέρασμα ότι τα άτομα Ca και As συνεισφέρουν στην αντοχή του κρυστάλλου μέσω ισχυρών χημικών δεσμών με τα άτομα Au, και περαιτέρω επάγουν ηλεκτρική αγωγιμότητα μέσω των ηλεκτρονίων που αποικίζουν τα d-αντιδεσμικά τροχιακά τους. Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις που εντοπίζονται 1-7 eV χαμηλότερα από τη στάθμη Fermi και συνθέτουν το κάτω σύνορο του ψευδοχάσματος (Σχήμα 4-27b) αποδίδονται σε υβριδισμό ανάμεσα στα Au-d και As-p τροχιακά. Ο υβριδισμός αυτός διαμορφώνει την απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων Au και As στα 2,58 Å.

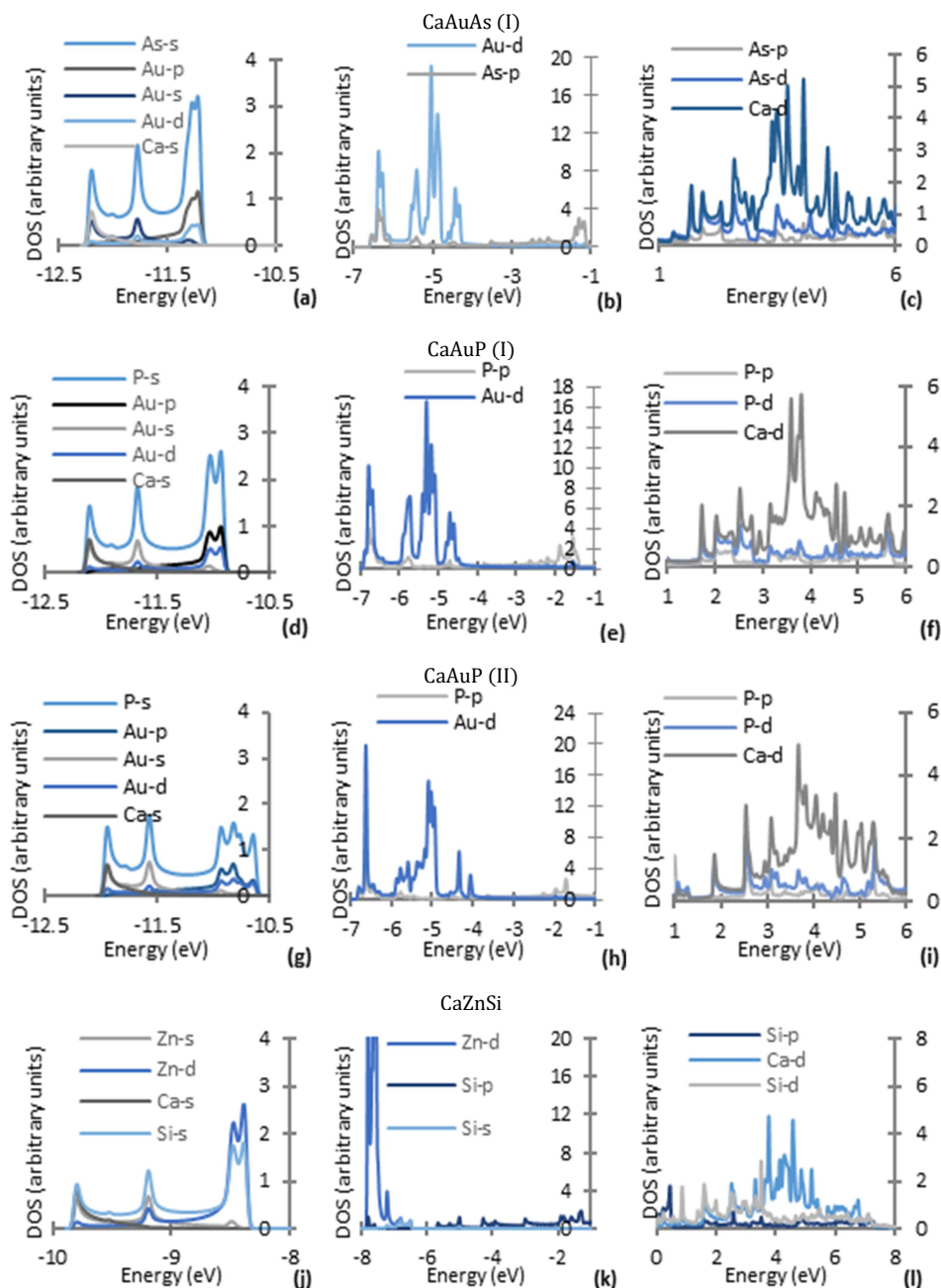
Παρόμοια ευρήματα προκύπτουν για το υλικό CaAuP(I) (Σχήμα 4-27d, 20e και 20f), όπου η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων Au, P διαμορφώνεται στα 2,48 Å.

Η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων P και Au στη δομή CaAuP(II) είναι 2,44 Å και συνοδεύεται από αλλαγή κατευθυντικότητας του δεσμού σε σχέση με τα προαναφερθέντα υλικά. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται σε μείωση/αντίστοιχα αύξηση του φορτίου Lowdin στα s τροχιακά του ασβεστίου/χρυσού. (Υπενθυμίζεται ότι το φορτίο Lowdin παρατηρείται όταν μία σπ ή ένα ηλεκτρόνιο που δημιουργείται ή εγχέεται αρχικά σε μια τοποθεσία μοριακού συστήματος κινείται αυθόρμητα προς άλλες ενεργειακά ευνοϊκότερες γειτονικές θέσεις). Στην περίπτωση αυτή, ο ρόλος του δότη ηλεκτρονίων μοιράζεται ανάμεσα στα άτομα Au και Ca, τα οποία μάλιστα βρίσκονται όχι στο ίδιο αλλά σε διαδοχικά στρώματα (Πίνακας 4-21). Παράλληλα, ο ρόλος του δέκτη ηλεκτρονίων μοιράζεται ανάμεσα στα p τροχιακά των ατόμων Au και P (Πίνακας 4-21). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η πυκνότητα καταστάσεων που εντοπίζεται 7 eV χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi (και αντιστοιχεί στα τροχιακά d του χρυσού) έχει ενισχυθεί (Σχήμα 4-27h) εις βάρος των μετατοπισμένων προς υψηλότερες ενέργειες κορυφών που βρίσκονται στον πυθμένα της ζώνης σθένους και αντιστοιχούν στους ισχυρούς δεσμούς που σχηματίζει το ασβέστιο (Σχήμα 4-27g).

Στη δομή CaZnSi η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων Si και Zn είναι 2,43 Å. Επιπλέον, η κατανομή φορτίου Lowdin που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο ανά τροχιακό, μαρτυρά ότι τα άτομα Ca και Si λειτουργούν ως ηλεκτρονιοδότες (από διαφορετικό στρώμα το καθένα) και τα άτομα Zn είναι οι κυριότεροι ηλεκτρονιοδέκτες (Πίνακας 4-21). Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες υπό μελέτη δομές, οι ισχυροί ομοιοπολικό δεσμοί που αντιστοιχούν στις κορυφές πυκνότητας καταστάσεων στον πυθμένα της ζώνης σθένους, έχουν μετατοπιστεί έντονα προς υψηλότερες ενέργειες (Σχήμα 4-27j) ενώ η πυκνότητα των κορυφών που αντιστοιχούν στα d τροχιακά των ατόμων Zn έχει ενισχυθεί (Σχήμα 4-27k). Τέλος, το επίπεδο Fermi αποικίζεται από p τροχιακά του πυριτίου (Σχήμα 4-27l).

	CaAuAs	CaAuP (I)	CaAuP (II)	CaZnSi
Orbital/ Element	Ca			
S	1.67	1.66	1.49	1.63
P	-0.04	-0.05	-0.06	-0.02
D	-0.25	-0.25	-0.24	-0.39
Orbital/ Element	Au			Zn
S	0.15	0.08	1.27	0.08
P	-1.08	-1.11	-0.25	-1.01
D	0.62	0.65	0.12	0.67
Orbital/ Element	As	P		Si
S	0.42	0.48	0.59	0.48
P	-0.65	-0.72	-1.70	-0.69
D	-0.75	-0.59	-0.56	-0.53

Πίνακας 4-21 - Κατανομή φορτίου Lowdin ανά τροχιακό για τις δομές CaAuAs, CaAuP και CaZnSi.



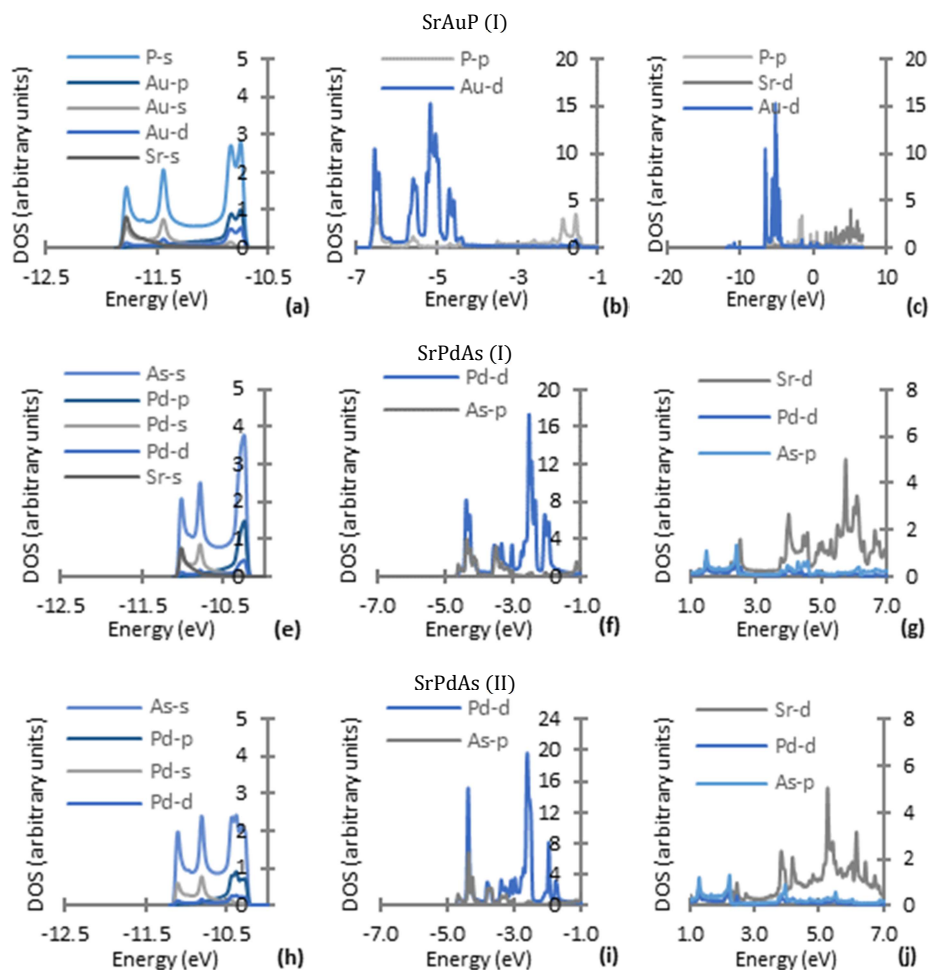
Σχήμα 4-27 - Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά τροχιακό για τις υπό μελέτη δομές με βάση το ασβέστιο. Η ενέργεια θεωρείται μηδενική στο επίπεδο Fermi.

Στις δομές που περιέχουν στρόντιο, η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων ατόμων διαφορετικού στοιχείου στο κυψελοειδές στρώμα κυμαίνεται από 2.52 Å (SrAuP) έως και 2.48-2.49 Å (SrPdAs (II) - SrPdAs (I) αντίστοιχα). Παρατηρείται ότι η μείωση της απόστασης των πλησιέστερων γειτόνων συνοδεύεται από μεταβολή της κατανομής του φορτίου Lowdin στα μεταλλικά στοιχεία του στρώματος (Πίνακας 4-22). Αντιστοίχως, οι κορυφές του διαγράμματος πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων που βρίσκονται κάτω από το επίπεδο Fermi, έχουν μετατοπιστεί προς υψηλότερες ενέργειες (Σχήμα 4-28a, e και

h). Ειδικότερα, οι κορυφές που οφείλονται σε d τροχιακά 3-7 eV υπό το επίπεδο Fermi έχουν ενισχυθεί σε πυκνότητα και οι αντίστοιχες κορυφές που οφείλονται σε p τροχιακά έχουν εν μέρει μετατοπιστεί αποικίζοντας έτσι το επίπεδο Fermi (Σχήμα 4-28b, c, f, g, i και j).

	SrAuP	SrPdAs (I)	SrPdAs (II)
Orbital/ Element	Sr		
S	1.63	1.66	1.66
P	-0.02	-0.02	-0.02
D	-0.39	-0.26	-0.25
Orbital/ Element	Au	Pd	
S	0.08	-0.56	-0.56
P	-1.01	-0.97	-0.92
D	0.67	1.20	1.23
Orbital/ Element	P	As	
S	0.48	0.68	0.67
P	-0.69	-0.20	-0.10
D	-0.53	-0.48	-0.43

Πίνακας 4-22 - Κατανομή φορτίου Lowdin ανά τροχιακό για τις δομές SrPdAs και SrAuP.

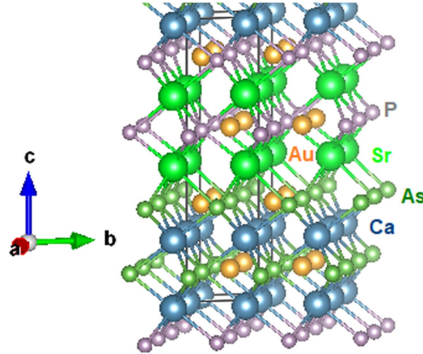


Σχήμα 4-28 - Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά τροχιακό για τις υπό μελέτη δομές με βάση το στρόντιο. Η ενέργεια θεωρείται μηδενική στο επίπεδο Fermi.

Ανακεφαλαιώνοντας, η απόσταση των πλησιέστερων ατόμων διαφορετικού στοιχείου στο κυψελοειδές στρώμα αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα για την αγωγιμότητα και τη διατμητική αντοχή του κρυστάλλου. Πιο αναλυτικά, καθώς η απόσταση αυτή αυξάνεται, η πυκνότητα καταστάσεων που αντιστοιχεί σε ασθενέστερους δεσμούς στο κυψελοειδές στρώμα επίσης αυξάνεται εις βάρος των δεσμικών καταστάσεων μεταξύ του στρώματος του μετάλλου (Ca ή Sr) και του κυψελοειδούς στρώματος.

4.2.3.3.2 Ετεροδομές

Για την κατασκευή των ετεροδομών επιλέχθηκαν πρωτογενείς δομές με διαφορά κρυσταλλικών παραμέτρων στο εγκάρσιο επίπεδο μικρότερη από 2%. Στο Σχήμα 4-29 αναπαρίσταται η μοναδιαία κυψελίδα μίας από τις υπό μελέτη ετεροδομές.

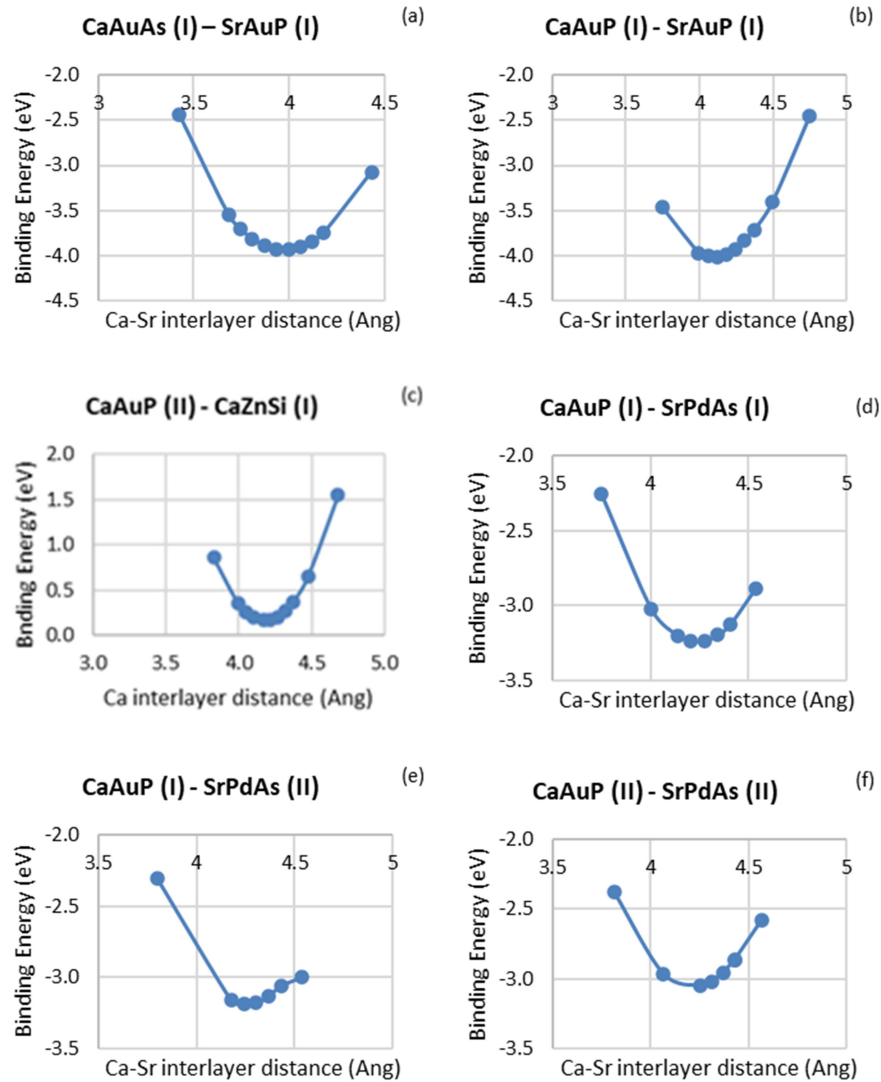


Σχήμα 4-29 -Μοναδιαία κυψελίδα για τη μελέτη της ετεροδομής CaAuAs-SrAuP

Ορίστηκε η ποσότητα E_b , ως η διαφορά μεταξύ της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης της μοναδιαίας κυψελίδας της ετεροδομής και του αθροίσματος ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης των πρωτογενών μοναδιαίων κυψελίδων που την απαρτίζουν. Στην ως άνω θεωρούμενη ποσότητα, προκύπτουν αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει συνοχή των ατελειών, ενώ θετικό πρόσημο υποδηλώνει άπωση.

Οι θέσεις των ατόμων στις μοναδιαίες κυψελίδες των ετεροδομών βελτιστοποιήθηκαν («χαλάρωσαν») για σταδιακά αυξανόμενη απόσταση μεταξύ των δύο διαφορετικών μεταλλικών στρωμάτων. Η βέλτιστη διαμόρφωση επιλέχθηκε με κριτήριο την ελαχιστοποίηση τη ποσότητας E_b . Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αναπαρίστανται γραφικά στο Σχήμα 4-30.

Οι ετεροδομές των CaAuAs και SrAuP, CaAuP και SrAuP (Σχήμα 4-30a, b) καθώς και των CaAuP και SrPdAs (Σχήμα 4-30d, f) συνοδεύονται από αρνητική E_b που αποκτά ελάχιστο για απόσταση μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών στρωμάτων 4-4.2 Å. Η απόσταση μεταξύ πανομοιότυπων μεταλλικών στρωμάτων στις πρωτογενείς δομές είναι επίσης περίπου 4 Å. Συνεπώς, είναι πιθανόν τα διαφορετικά υλικά που συνθέτουν τις ετεροδομές να σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς, παρόμοιους με αυτούς στα ανόθευτα υλικά.



Σχήμα 4-30 - Ενέργεια συνοχής ως προς την απόσταση των διαφορετικών μεταλλικών στρωμάτων της ετεροδομής

Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνεται από διαφορές στην κατανομή του φορτίου Lowdin (Πίνακας 4-23 - Κατανομή φορτίου Lowdin στις ετεροδομές CaAuAs-SrAuP και CaAuP-SrAuP, Πίνακας 4-24 - Κατανομή φορτίου Lowdin στις ετεροδομές CaAuP-SrPdAs). Ειδικότερα, το κυψελοειδές στρώμα που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διαφορετικών μεταλλικών στρωμάτων σχηματίζει χημικούς δεσμούς εκατέρωθεν και παραμορφώνεται ούτως ώστε να ελαχιστοποιήσει την ενέργεια του συστήματος. Συνεπώς, η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων ανακατανέμεται.

	CaAuAs-SrAuP		CaAuP-SrAuP	
	Sheet1	Sheet2	Sheet1	Sheet2
Ca	1.49	1.50	1.50	1.51
Au	-0.38	-0.35	-0.42	-0.39
As/P	-1.04	-1.01	-1.02	-0.98
Sr	1.31	1.31	1.33	1.32
Au	-0.41	-0.47	-0.43	-0.47
P	-0.85	-0.87	-0.83	-0.86

Πίνακας 4-23 - Κατανομή φορτίου Lowdin στις ετεροδομές CaAuAs-SrAuP και CaAuP-SrAuP

	CaAuP(I)- SrPdAs(I)		CaAuP(I)- SrPdAs(II)		CaAuP(II)- SrPdAs(II)	
	Sheet1	Sheet2	Sheet1	Sheet2	Sheet1	Sheet2
Ca	1.49	1.50	1.50	1.51	1.50	1.51
Au	-0.50	-0.45	-0.54	-0.49	-0.54	-0.48
P	-0.88	-0.87	-0.85	-0.83	-0.87	-0.84
Sr	1.32	1.33	1.33	1.32	1.34	1.33
Pd	-0.77	-0.83	-0.78	-0.85	-0.79	-0.82
As	-0.53	-0.57	-0.53	-0.56	-0.53	-0.58

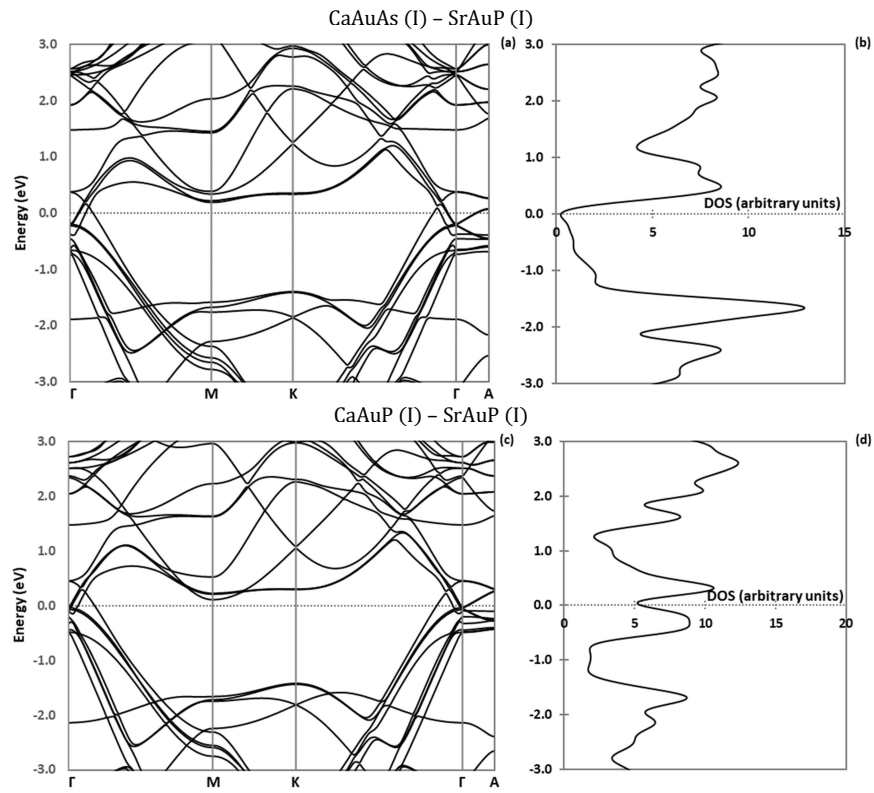
Πίνακας 4-24 - Κατανομή φορτίου Lowdin στις ετεροδομές CaAuP-SrPdAs

Σε ό,τι αφορά τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις ετεροδομές CaAu(As,P)-SrAuP (Σχήμα 4-31a, c), το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εφάπτεται στο επίπεδο Fermi στο σημείο M του αντίστροφου χώρου.

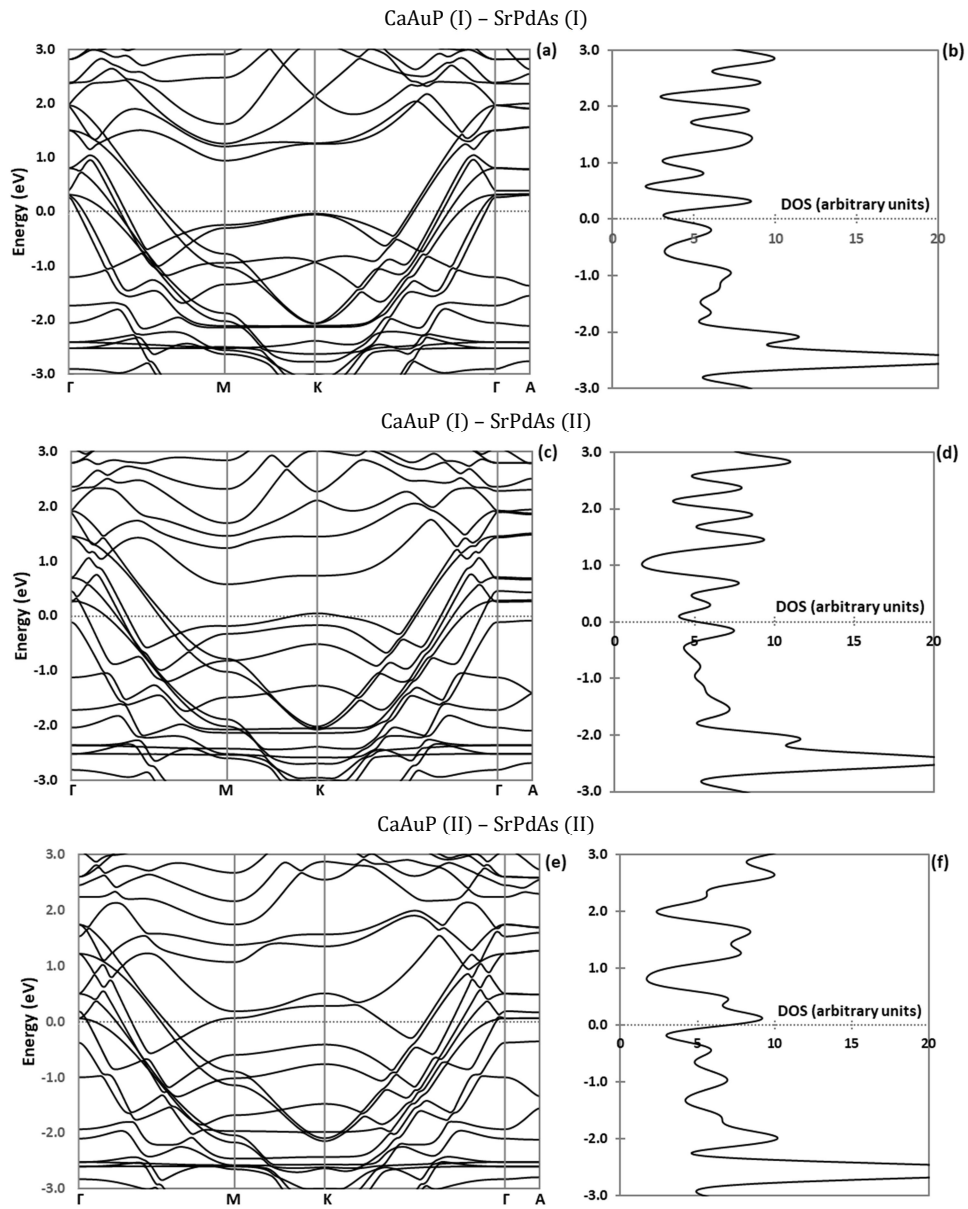
Αντιθέτως, για τις ετεροδομές CaAuP-SrPdAs (Σχήμα 4-32a, c και e), το επίπεδο Fermi τέμνει τη ζώνη σθένους. Επιπλέον, η διάταξη των ατόμων στην αλλοτροπική μορφή II έχει ως αποτέλεσμα ένα πυκνότερο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών, όπου η ζώνη αγωγιμότητας να συναντά τη ζώνη σθένους στο σημείο M.

Τέλος, για όλες τις ετεροδομές παρατηρούνται σημεία Dirac κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin κατά μήκος των ίδιων αξόνων υψηλής συμμετρίας με τα πρωτογενή υλικά. Ωστόσο και πάλι δεν απομονώνονται καθώς η ζώνη σθένους τέμνει το επίπεδο Fermi κατά τη δισύθυνη Γ-A.

Τα παραπάνω ευρήματα αντικατοπτρίζονται στα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων, όπου το ψευδοχάσμα γύρω από το επίπεδο Fermi ελαττώνεται (Σχήμα 4-31b) μέχρις ότου να εξαφανιστεί (Σχήμα 4-31d, Σχήμα 4-32b, d και f), επάγοντας έτσι αμιγώς μεταλλική συμπεριφορά.



Σχήμα 4-31 - Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για τις ετεροδομές CaAu(As,P)-SrAuP. Το μηδέν της ενέργειας βρίσκεται στο επίπεδο Fermi.



Σχήμα 4-32 - Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων για τις ετεροδομές CaAuP-SrPdAs. Το μηδέν της ενέργειας τοποθετείται στο επίπεδο Fermi.

4.2.3.4 Συμπεράσματα

Τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τα υλικά CaAuAs, CaZnSi και SrAuP (φάση I), καθώς και για τα υλικά για τα υλικά CaAuP και SrPdAs (φάση I ή II) αποκαλύπτουν σημεία Dirac αλλά και μηχανισμούς με τους οποίους επάγεται ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά μήκος του κατακόρυφου κύριου άξονα c . Αυτοί αποτυπώνονται στις ενεργειακές ζώνες που υπερβαίνουν το επίπεδο Fermi κατά μήκος του άξονα υψηλής συμμετρίας Γ -A. Η κατανομή του φορτίου Lowdin και τα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά τροχιακό μαρτυρούν ότι το μεταλλικό στρώμα των υλικών (Ca/Sr) λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και συνεισφέρει στην αντοχή (μέσω ομοιοπολικών δεσμών) αλλά και στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου (μέσω αντιδεσμικών καταστάσεων των d τροχιακών). Το ψευδοχάσμα που εμφανίζεται στα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων γύρω από το επίπεδο Fermi (το οποίο συνδέεται με την εξαιρετική τους μηχανική και θερμική αντοχή) διαταράσσεται στην περίπτωση των υλικών SrPdAs και CaAuP(II) και συνοδεύεται από μειούμενη απόσταση μεταξύ των διαφορετικών ατόμων στο κυψελοειδές στρώμα και του επακόλουθου ανταγωνισμού των δεσμικών και αντιδεσμικών καταστάσεων που σχηματίζει η επικάλυψη των τροχιακών τους. Ο συνδυασμός των υλικών CaAuAs(P) – SrAuP και CaAuP - SrPdAs προς την κατασκευή ετεροδομών είναι θερμοδυναμικά σταθερός. Η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των πρωτογενών υλικών που απαρτίζουν την ετεροδομή έχει ως αποτέλεσμα την αναδιαμόρφωση του ενδιάμεσου κυψελοειδούς στρώματος και την επακόλουθη μείωση του ενεργειακού χάσματος. Ειδικά στις ετεροδομές που συμμετέχουν υλικά της φάσης II, εμφανίζεται αμιγώς μεταλλικός χαρακτήρας. Τα σημεία Dirac που παρατηρούνται στα μητρικά υλικά εμφανίζονται και στις ετεροδομές που αυτά σχηματίζουν, αλλά δεν απομονώνονται.

5 Το Υλικό MoO_3 (Δισδιάστατο Οξείδιο)

5.1 Γενικά

5.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, με γενικό τύπο A_xO_y , κρυσταλλώνονται σε δισδιάστατα ή τρισδιάστατα πλέγματα που σχηματίζονται από τη στοίβαξη μοναδιαίων οκταέδρων ή τετραέδρων [10]. Ενδεικτικοί αντιπρόσωποι αυτής της οικογένειας υλικών είναι τα V_2O_5 , CrO_3 , WO_3 και MoO_3 . Αξιοποιούνται σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, κυρίως ως στρώματα μεταφοράς σπών. Μεταξύ αυτών, το τριοξείδιο του μολυβδενίου, MoO_3 , υπόσχεται λύση σε ένα βασικό μειονέκτημα των φωτοβολταϊκών διατάξεων, ήτοι στη δραματική υποβάθμιση του έργου εξόδου σε συνθήκες περιβάλλοντος [11]. Επιπλέον, το MoO_3 χρησιμοποιείται στη διύλιση πετρελαίου, σε αισθητήρες αερίου, σε εφαρμογές φωτοφωταύγειας/φωτοχρωμισμού, σε συσκευές κατάλυσης και συσκευές απεικόνισης [123].

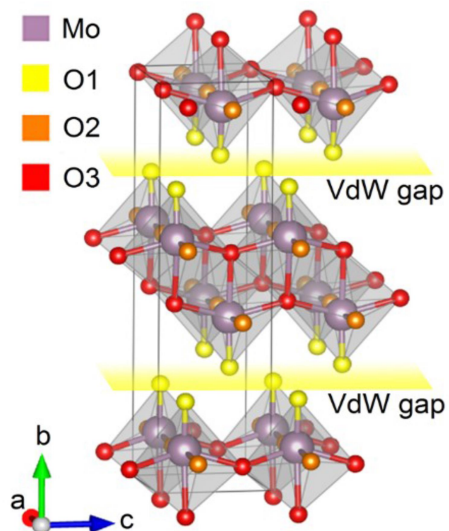
Το MoO_3 κρυσταλλώνεται σε τέσσερις βασικές μορφές. Σε κάθε μορφή, το οκτάεδρο MoO_6 είναι η κύρια μονάδα του MoO_3 και η διαφορετική στοίβαξή του έχει ως αποτέλεσμα δομές με διαφορετική γεωμετρία και ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Η σταθερότερη μορφή είναι ορθορομβική ($\alpha\text{-MoO}_3$) η οποία αναπαρίσταται στο Σχήμα 5-1. Σε κάθε οκτάεδρο, εμφανίζονται τρεις διαφορετικοί δεσμοί μεταξύ Mo και O. Έτσι διακρίνονται τα άτομα:

- Οξυγόνο τύπου 1 (apical). Αυτό βρίσκεται στην κορυφή του οκταγώνου που γειτνιάζει με το κενό Van der Waals μεταξύ διαδοχικών επιπέδων MoO_3
- Οξυγόνο τύπου 2 (edge sharing) το οποίο συμμετέχει σε δεσμό με 2 άτομα Mo, και
- Οξυγόνο τύπου 3 (corner sharing) το οποίο σχηματίζει δεσμό με 3 γειτονικά άτομα Mo.

Οι πλεγματικές παράμετροι του $\alpha\text{-MoO}_3$ παρατίθενται στον Πίνακα 5-1, όπου αντιπαραβάλλονται τα αριθμητικά αποτελέσματα με άλλες πειραματικές και υπολογιστικές μελέτες.

Το MoO_3 είναι στρωματικό υλικό, από το οποίο διδιάστατα στρώματα μπορούν να εξαχθούν, μέσω μηχανικής αποφλοιώσης. Το χαμηλοδιάστατο $\alpha\text{-MoO}_3$ είναι η μορφή που χρησιμοποιείται ευρέως στις ηλεκτρονικές διατάξεις. Τείνει δε να παρουσιάζει υποστοιχειομετρία οξυγόνου.



Σχήμα 5-1 - Το ορθορομβικό α - MoO_3 . Αποτελείται από φύλλα οκταέδρων MoO_6 τα οποία παρατάσσονται στη διεύθυνση (010). Σε κάθε οκτάεδρο, αντιστοιχούν τρεις διαφορετικοί δεσμοί μεταξύ Mo και O. Έτσι διακρίνονται τα O1: apical, O2: edge sharing, O3: corner sharing

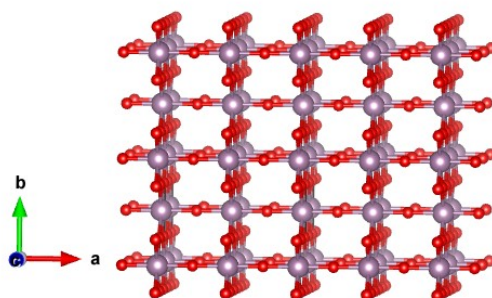
Πλεγματική σταθερά (Å)	Αριθμητικά Αποτελέσματα	Πειραματικές εργασίες
a	3.91	3.96 [124], 3.93 [125], 3.97 [126], 3.89 [127]
b	14.12	13.86 [124], 14.67 [126], 14.06 [127]
c	3.69	3.79 [124], 3.66 [125], 3.72 [126], 3.69 [127]

Πίνακας 5-1 - Κρυσταλλικές παράμετροι α - MoO_3 (σύγκριση με βιβλιογραφία)

Η δεύτερη επικρατέστερη μορφή είναι η μετασταθής μονοκλινής φάση β - MoO_3 (

Σχήμα 5-2). Το β - MoO_3 διαθέτει ιδιότητες που το καθιστούν καταλληλότερο για χρήση σε καταλυτικές διαδικασίες συγκριτικά με το α - MoO_3 [128]. Ωστόσο, η σύνθεση του καθαρού β - MoO_3 είναι συνήθως δύσκολη σε συνθήκες περιβάλλοντος [129]. Αντίθετα, είναι πολύ πιο εύκολο να παρασκευαστεί μείγμα του με α - MoO_3 [130]. Κρυσταλλώνεται σε μονοκλινές πλέγμα και η δομή του, που αναπαρίσταται στο

Σχήμα 5-2, είναι τύπου ReO_3 [131]. Οι δεσμοί O-Mo που καθορίζουν τη γεωμετρία και τη διάταξη των οκταέδρων MoO_6 είναι τύπου 3 (corner sharing) [132]. Οι πλεγματικές σταθερές του παρατίθενται στον Πίνακα 5-2. Οι χημικοί δεσμοί που διαμορφώνουν τη δομή του β - MoO_3 , καθώς και η συνεπακόλουθη απουσία δεσμών van der Waals μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων, δυσχεραίνουν την δυνατότητα παρασκευής δισδιάστατου β - MoO_3 , καθώς και την σταθερότητα του.



Σχήμα 5-2 -Η μετασταθής μορφή β - MoO_3 κρυσταλλώνεται στη δομή P21/c. Τα οκταέδρα διαμορφώνονται αλλά και συνδέονται μεταξύ τους μέσω «corner-sharing» δεσμών Mo - O χωρίς αξιοσημείωτη παρουσία δεσμών van der Waals (Mo: μωβ, O: κόκκινο).

Πλεγματική σταθερά (Å)	Αριθμητικά Αποτελέσματα	Πειραματικές εργασίες
a	7.65	7.12
b	5.37	5.36
c	5.52	5.57

Πίνακας 5-2 - Κρυσταλλικές παράμετροι της δομής β - MoO_3 (σύγκριση με βιβλιογραφία)

Τέλος, το MoO_3 απαντάται σπανιότερα σε εξαγωνική φάση (h - MoO_3) ή -σε συνθήκες υψηλής πίεσης- στη μετασταθή φάση β' - MoO_3 [132].

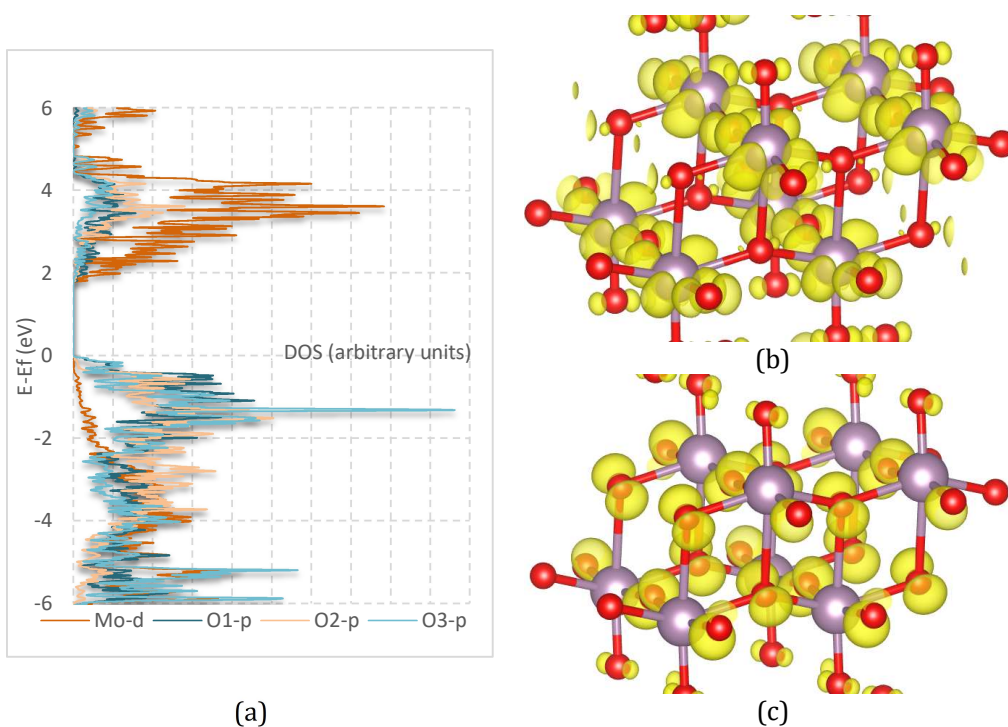
5.1.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Οι πειραματικές μελέτες κατατάσσουν τη μορφή α - MoO_3 ως ημιαγωγό τύπου n με ενεργειακό χάσμα 3.3 eV [133]. Οι αριθμητικοί υπολογισμοί εξήγαγαν για το ενεργειακό χάσμα την τιμή 1.94 eV, επιστρατεύοντας τις υπολογιστικές μεθόδους που περιγράφονται στην επόμενη ενότητα. Η τιμή αυτή, αν και αποκλίνει από την πειραματική παρατήρηση, συνάδει με αντίστοιχες υπολογιστικές μελέτες [126], [134]. Η αιτία της απόκλισης μπορεί σε ένα βαθμό να αντιμετωπιστεί με τη χρήση των

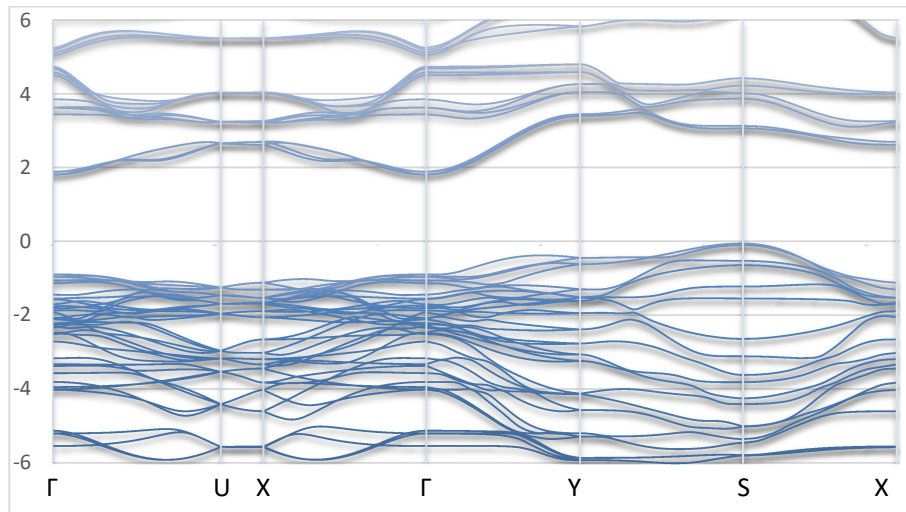
διορθωτικών όρων Hubbard U [126] ή με τη χρήση υβριδικών συναρτησιακών [127] (Περισσότερα στοιχεία θεωρίας περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Α).

Στο Σχήμα 5-3a παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων του $\alpha\text{-MoO}_3$. Αυτό διαμορφώνεται κυρίως από τη συνεισφορά των τροχιακών d του Mo (στη ζώνη αγωγιμότητας) και των τροχιακών p που συνεισφέρουν τα άτομα O (στη ζώνη σθένους). Αν και η συνεισφορά των p τροχιακών από τα άτομα οξυγόνου τύπου 1, 2 (apical, edge sharing) είναι εμφανής τόσο στο μέγιστο της ζώνης σθένους όσο και στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, η συνεισφορά των p τροχιακών από τα άτομα οξυγόνου τύπου 3 (corner sharing) είναι εντονότερη στη ζώνη σθένους (Σχήμα 5-3b,c)

Στο Σχήμα 5-4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για το $\alpha\text{-MoO}_3$, κατά μήκος της διαδρομής υψηλής συμμετρίας $\Gamma\text{-U-X}\Gamma\text{-Y-S-X}$. Το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο, καθώς το μέγιστο της ζώνης σθένους εντοπίζεται στο σημείο S του αντίστροφου χώρου.



Σχήμα 5-3 - (a) Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων των επιμέρους τροχιακών του MoO_3 γύρω από τη στάθμη Fermi (b) Αναπαράσταση του τετραγώνου των ιδιοσυναρτήσεων (πιθανότητα θέσης ηλεκτρονίων) στο ανώτατο της ζώνης σθένους. Η κύρια συνεισφορά προέρχεται από τα p τροχιακά των ατόμων οξυγόνου (corner sharing), (c) Αναπαράσταση του τετραγώνου των ιδιοσυναρτήσεων στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Η κύρια συνεισφορά προέρχεται από τα d τροχιακά των ατόμων Mo και τα p τροχιακά των ατόμων οξυγόνου (edge sharing) (Mo : μωβ, O : κόκκινο).



Σχήμα 5-4 - Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών α-MoO₃

5.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικά της Μορφής A_xO_y

5.2.1 Επίδραση ατελειών στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x}

5.2.1.1 Σκοπός

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι ο σχηματισμός κενών οξυγόνου ανά ζεύγη ευνοείται ενεργειακά στην ελεύθερη επιφάνεια (010) του δισδιάστατου MoO_3 [126]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί η δημιουργία γραμμικής αλληλουχίας κενών σε συνδυασμό με μη συμμετρική διάταξη κατιόντων [125] ενώ ο σχηματισμός εκτεταμένων συμπλεγμάτων κενών οξυγόνου στην ελεύθερη επιφάνεια του MoO_3 αποτελεί αντικείμενο έρευνας.

Η παρουσία των κενών και οι μηχανισμοί δημιουργίας και διάχυσής τους, επηρεάζουν τη δυνατότητα προσρόφησης άλλων ατόμων ή μορίων στην ελεύθερη επιφάνεια του στρωματικού υλικού. Το γεγονός αυτό παίζει ρυθμιστικό ρόλο στο συνδυασμό του με άλλα υλικά προς παρασκευή φωτοβολταϊκών και ηλεκτρονικών διατάξεων με ενισχυμένη απόδοση.

Σκοπός είναι:

- Η διερεύνηση των μηχανισμών που διέπουν τη δημιουργία κενών οξυγόνου στο χαμηλοδιάστατο MoO_3
- Η δυνατότητα διάχυσης επιφανειακών κενών οξυγόνου σε γειτονικές θέσεις
- Η επίδραση των κενών οξυγόνου στο έργο εξόδου του υλικού
- Η δυνατότητα προσρόφησης μικρών μορίων στην επιφάνεια του υλικού και

5.2.1.2 Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας σχηματισμού κενών θέσεων οξυγόνου και της διαμόρφωσης του έργου εξόδου του υλικού, θεωρήθηκε υπερπλέγμα $2 \times 2 \times 3$ μοναδιαίων κυψελίδων MoO_3 , απαρτιζόμενο συνολικά από 96 άτομα.

Για τη διερεύνηση της διάχυσης των ατελειών στην ελεύθερη επιφάνεια του MoO_3 , θεωρήθηκε υπερκυψελίδα $3 \times 3 \times 1$ μοναδιαίων κυψελίδων, απαρτιζόμενο συνολικά από 72 άτομα, μειώνοντας έτσι τον υπολογιστικό χρόνο σε επιτρεπτά όρια.

Η παρουσία ελεύθερης επιφάνειας (010) προσομοιώθηκε θεωρώντας κενό 20 \AA εκατέρωθεν των κορυφαίων (apical) ατόμων οξυγόνου, παράλληλα με τον άξονα c.

Η ενέργεια και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του συστήματος στη χαλαρωμένη κατάσταση μελετήθηκαν με τη μέθοδο DFT. Η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια σθένους ελήφθη υπόψιν μέσω των λεγόμενων “projected augmented waves” (PAW) ενώ θεωρήθηκε συναρτησιοειδής ανταλλαγής συσχετισμού τύπου GGA (PBE). Τέλος, συνυπολογίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μέσω των ημιεμπειρικών όρων D2. Κατασκευάστηκε πλέγμα αντίστροφου χώρου $6 \times 6 \times 1$ σημείων και η ενέργεια αποκοπής ορίστηκε άνω των 500 eV.

Η διερεύνηση της διάχυσης των ατελειών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο nudged elastic band (NEB). Η μέθοδος αυτή αναζητά τη διαδρομή ελάχιστης ενέργειας που θα ακολουθήσει ένα άτομο όταν διαχέεται από μία αρχική θέση του κρυσταλλικού πλέγματος σε μία τελική. Προς το σκοπό αυτό, γίνεται αρχικοποίηση μίας αλληλουχίας

θέσεων ανάμεσα στην αρχική και τη τελική θέση του ατόμου, που να απέχουν ίση απόσταση μεταξύ τους. Θεωρείται ότι, σε κάθε στιγμιότυπο, στο άτομο ασκούνται δυνάμεις που υπακούν το νόμο του Hooke και κατά μία συνιστώσα τείνουν να το επαναφέρουν στην προηγούμενη θέση, ενώ κατά άλλη συνιστώσα τείνουν να το μετακινήσουν στην επόμενη θέση. Η βελτιστοποίηση της διαδρομής επιτυγχάνεται υπολογίζοντας για κάθε θέση το δυναμικό από το περιβάλλον κρυσταλλικό πλέγμα, και ελαχιστοποιώντας την κάθετη σε αυτό προβολή της συνισταμένης δύναμης Hooke. Κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης της διαδρομής διάχυσης του ατόμου, προσδιορίζεται το/τα «σαγματικά σημεία» που αποτελούν τοπικά μέγιστα της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής. Εν προκειμένω, θεωρήθηκαν οι πιθανές διαδρομές ενός κενού ανάμεσα σε θέσεις οξυγόνου του ίδιου ή πλησιέστερων ατόμων Mo. Στη δεύτερη περίπτωση, έως και 4 ενδιάμεσες θέσεις κατά μήκος της διαδρομής θεωρήθηκαν αρκετές.

Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν στα πακέτα VASP και QUANTUM ESPRESSO.

Για την οπτικοποίηση των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα VESTA [23]. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό εξήχθη με το πρόγραμμα VASPKIT [135].

5.2.1.3 Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

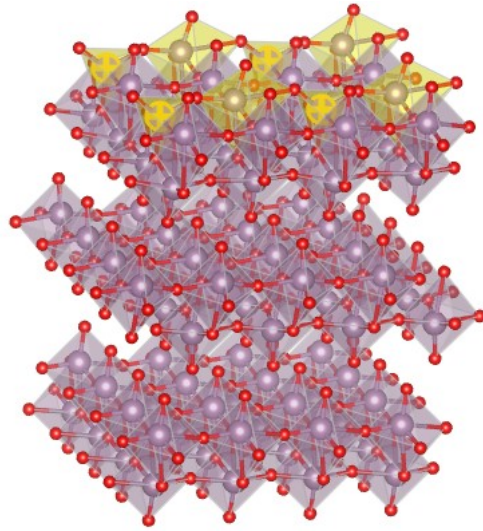
5.2.1.3.1 Σχηματισμός, διάχυση και επίδραση κενών οξυγόνου στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x}

Η δημιουργία μίας κενής θέσης οξυγόνου στην ελεύθερη επιφάνεια του MoO_3 απαιτεί ενέργεια σχηματισμού από 4.9 έως 7.6 eV, αναλόγως εάν προήλθε από οξυγόνο τύπου 1, 2 ή 3.

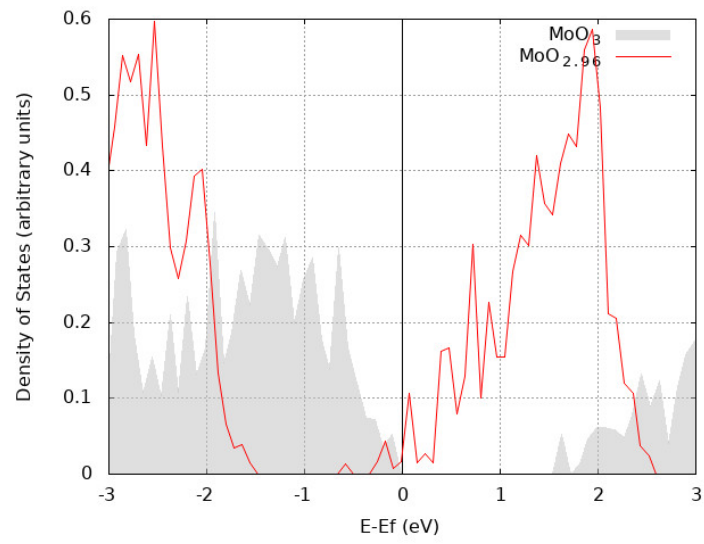
Οι περιπτώσεις στις οποίες αρχικά θεωρήθηκε κενή θέση οξυγόνου τύπου 1 (apical) ή τύπου 2 (edge) οδηγούνται μετά από χαλάρωση στην ίδια τελική διάταξη ατόμων (Σχήμα 5-5a).

Λόγω του κενού, κάποια ηλεκτρόνια που συμμετείχαν σε προϋπάρχον δεσμό Mo-O, και βρίσκονταν παγιδευμένα στα βαθύτερα στρώματα της ζώνης σθένους, τώρα αποικίζουν μη δεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας και αυξάνουν την αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην παρουσία κορυφών ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο επίπεδο Fermi (Σχήμα 5-5b).

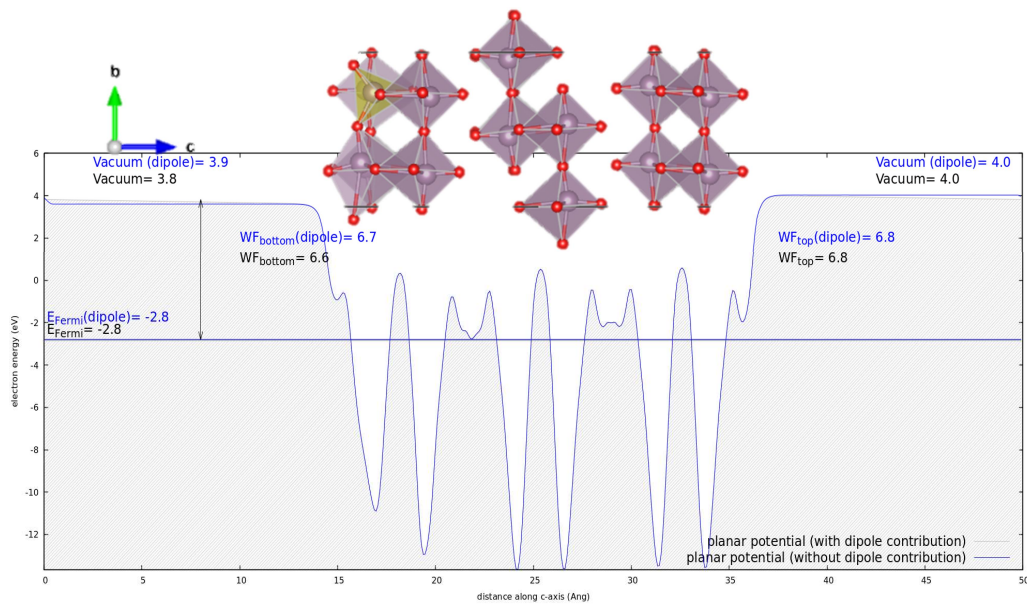
Παράλληλα, το έργο εξόδου στην επιφάνεια όπου εντοπίζεται το κενό, μειώνεται κατά 0.1 eV (Σχήμα 5-5c).



(a)



(b)

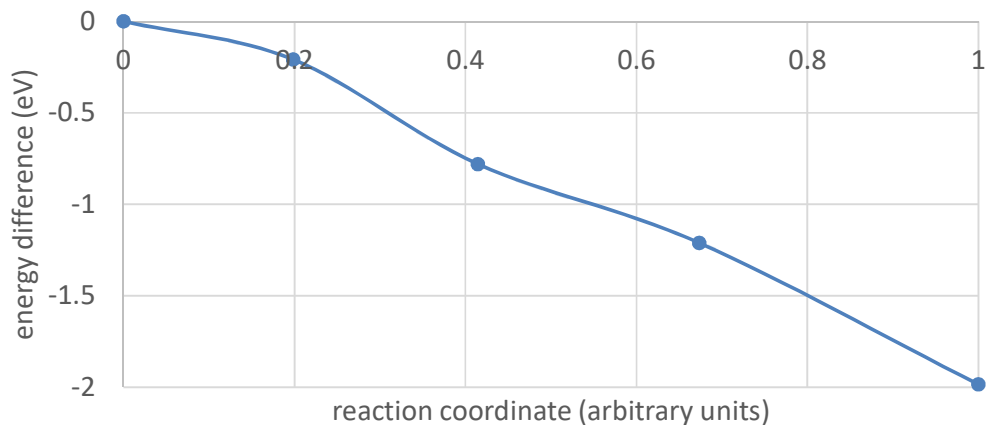


(c)

Σχήμα 5-5 –(α)Κενό οξυγόνου στην ελεύθερη επιφάνεια $\text{MoO}_{2.96}$. Η παραμόρφωση των οκταέδρων επισημαίνεται με κίτρινο χρώμα (b) Το σπάσιμο ενός δεσμού Mo-O τροφοδοτεί τον κρύσταλλο με απεντοπισμένα ηλεκτρόνια ικανά να αποικίσουν τη ζώνη αγωγιμότητας (c) Μεταβολή της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας του κρυστάλλου, κατά μήκος του άξονα c. Η αύξηση της κινητικότητας φορέων/ηλεκτρονίων λόγω της ατέλειας αντικατοπτρίζεται σε μείωση 0.1 eV του έργου εξόδου. (Mo: μωβ, O: κόκκινο).

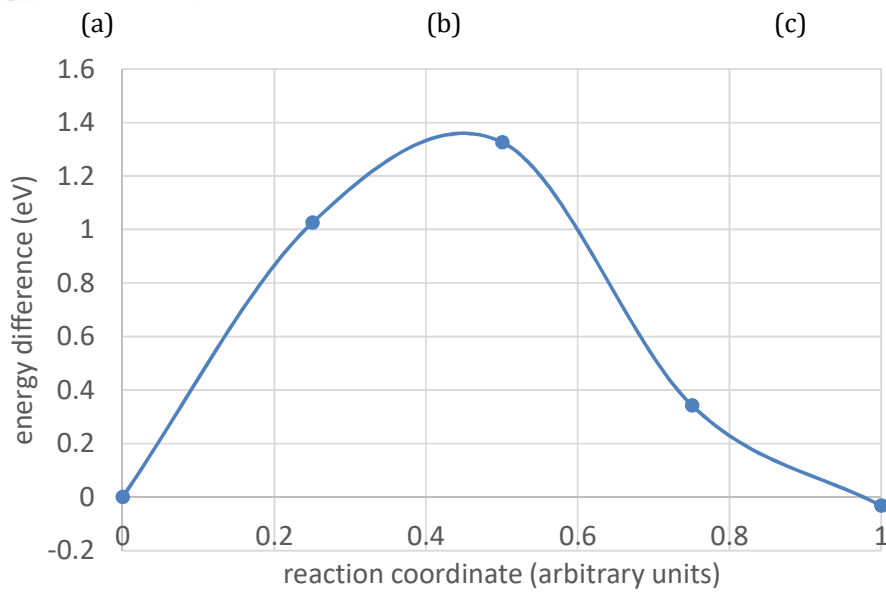
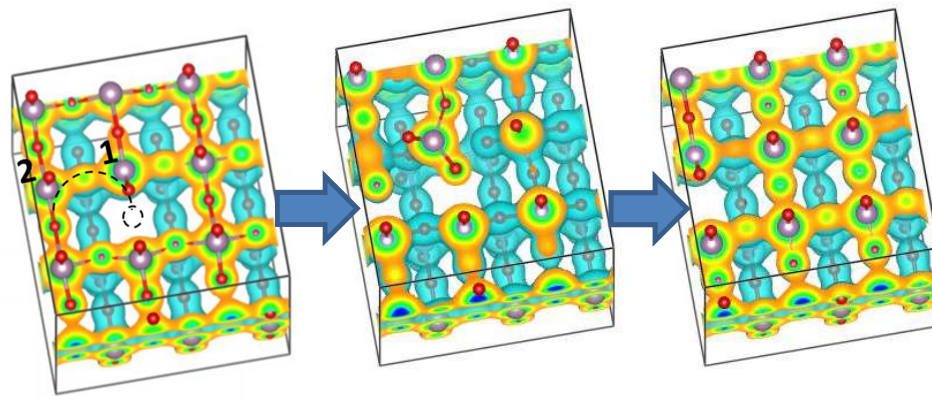
Η περίπτωση όπου αρχικά θεωρήθηκε κενή θέση οξυγόνου τύπου 3 (corner sharing) είναι πιο ενεργοβόρα και θα διαχυθεί αυθόρμητα ώστε το σύστημα να μεταπέσει σε κατάσταση με ενέργεια χαμηλότερη κατά 2 eV (Σχήμα 5-6). Στην τελική κατάσταση, το οξυγόνο τύπου 1 (apical) που γειτνιάζει στην ατέλεια και το γειτονικό οξυγόνο τύπου 2 (edge sharing) θα μετατοπιστούν τείνοντας να καταλάβουν την κενή θέση τύπου 3.

Σημειώνεται πως οι δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα οξυγόνου τύπου 3 (corner sharing) είναι ενεργειακά χαμηλότεροι από τους δεσμούς των ατόμων οξυγόνου τύπου 1 και 2 (Σχήμα 5-3b,c). Άρα, η διάχυση μίας ατέλειας τύπου 3 από τα πιο «ευκίνητα» άτομα οξυγόνου τύπων 1,2 είναι αναμενόμενη.



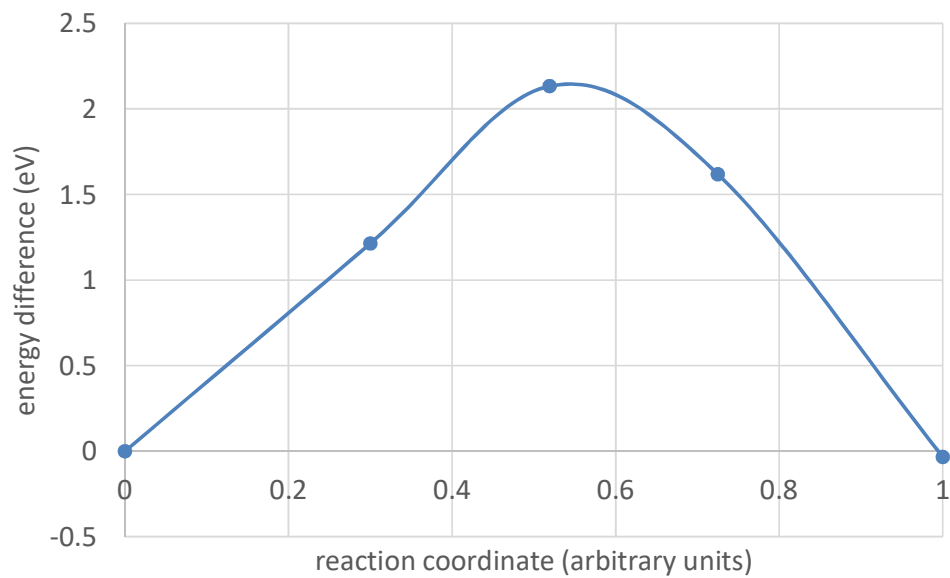
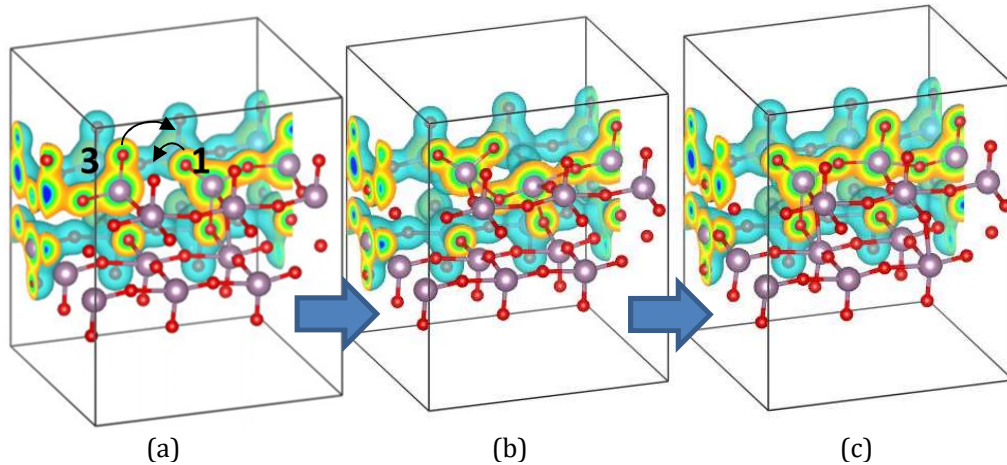
Σχήμα 5-6 - Διάχυση κενής θέσης οξυγόνου τύπου 3 (corner sharing) στην ελεύθερη επιφάνεια χαμηλοδιάστατου $\text{MoO}_{2.94}$: Κέρδος δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της τροχιάς της διαχεόμενης ατέλειας.

Στον αντίποδα, η διάχυση κενών τύπου 1 ή 2 επί της ελεύθερης επιφάνειας, απαιτεί δαπάνη ενέργειας 1.5-2 eV. Στο Σχήμα 5-7a-c αναπαρίσταται η διάχυση ενός τέτοιου κενού μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων Mo1, Mo2. Ο άξονας που συνδέει τα δύο άτομα Mo κείται παράλληλα με τη διεύθυνση [100]. Η ατέλεια «ταξιδεύει» από το άτομο Mo1 προς το άτομο Mo2 μέσω της αναδιάταξης ατόμων οξυγόνου τύπου 1 και 2 και παραμορφώνοντας τα οκτάεδρα που βρίσκονται πάνω στην τροχιά της. Κοντά στο σαγματικό σημείο (Σχήμα 5-7d) το άτομο Mo1 διαταράσσεται (παροδικά) από τη θέση ισορροπίας του για να διευκολύνει το σχηματισμό του τελικού δεσμού.



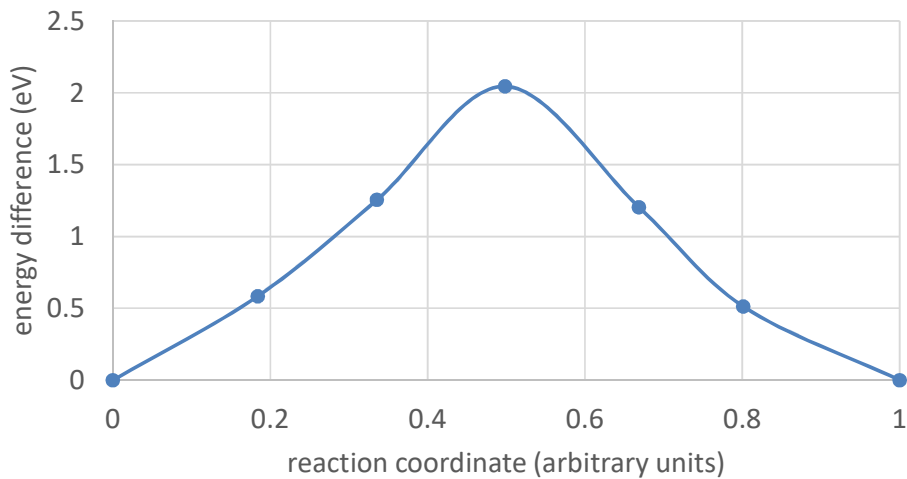
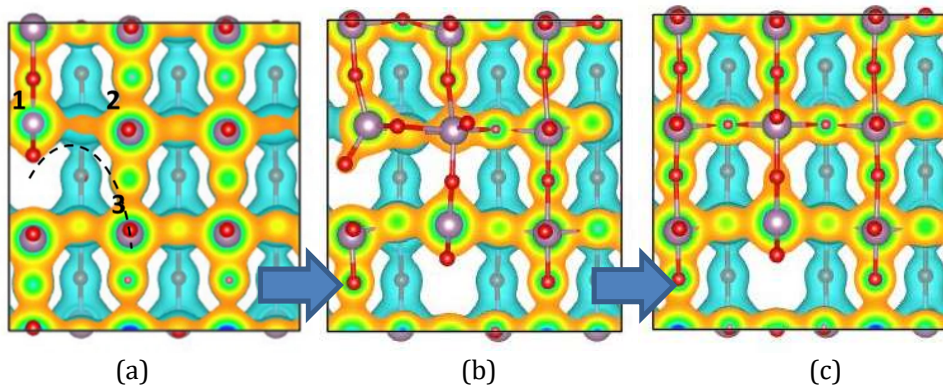
Σχήμα 5-7 - Διάχυση κενής θέσης οξυγόνου τύπου 1 (apical) μεταξύ δύο ατόμων Mo, γειτονικών κατά τη διεύθυνση [100] της ελεύθερης επιφάνειας του MoO_{2.94}. (a) Η κενή θέση αρχικά εντοπίζεται στο άτομο Mo1 και παραμορφώνει τη γεωμετρία των δεσμών με τα γειτονικά άτομα οξυγόνου, (b) διαχέεται μέσω αναδιάταξης των ατόμων οξυγόνου ή/και μετακίνηση του ιόντος από τη θέση ισορροπίας του, και (c) καταλήγει στο άτομο Mo2. (d) Μεταβολή δυναμικής ενέργειας κατά τη διάχυση κενής θέσης οξυγόνου (Mo: μωβ, O: κόκκινο).

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν για τη διάχυση κενής θέσης τύπου 1 ή 2 ανάμεσα σε δύο γειτονικά άτομα Mo κατά τη διεύθυνση [100] (Σχήμα 5-8), ή ανάμεσα σε τρία γειτονικά άτομα Mo της ελεύθερης επιφάνειας κατά τη διεύθυνση [110] (Σχήμα 5-9).



(d)

Σχήμα 5-8 - Διάχυση κενής θέσης οξυγόνου τύπου 1 (apical) μεταξύ δύο ατόμων Mo, γειτονικών κατά τη διεύθυνση [010] της ελεύθερης επιφάνειας του MoO_{2.94}. (a) Η κενή θέση αρχικά εντοπίζεται στο άτομο Mo1 και παραμορφώνει τη γεωμετρία των δεσμών με τα γειτονικά άτομα οξυγόνου, (b) διαχέεται μέσω αναδιάταξης των ατόμων οξυγόνου ή/και μετακίνηση του ιόντος από τη θέση ισορροπίας του, και (c) καταλήγει στο άτομο Mo3. (d) Μεταβολή δυναμικής ενέργειας κατά τη διάχυση κενής θέσης οξυγόνου (Mo: μωβ, O: κόκκινο).



(d)

Σχήμα 5-9 - Διάχυση κενής θέσης οξυγόνου τύπου 1 (apical) μεταξύ τριών ατόμων Mo, γειτονικών κατά τη διεύθυνση [110] της ελεύθερης επιφάνειας του MoO_{2.94}. (a) Η κενή θέση αρχικά εντοπίζεται στο άτομο Mo1 και παραμορφώνει τη γεωμετρία των δεσμών με τα γειτονικά άτομα οξυγόνου, (b) διαχέεται μέσω αναδιάταξης των ατόμων οξυγόνου ή/και μετακίνηση του ιόντων Mo2 και Mo3 από τη θέση ισορροπίας τους, και (c) καταλήγει στο άτομο Mo3. (d) Μεταβολή δυναμικής ενέργειας κατά τη διάχυση κενής θέσης οξυγόνου (Mo: μωβ, O: κόκκινο).

Εν κατακλείδι, η διάχυση των κενών θέσεων οξυγόνου στο χαμηλοδιάστατο MoO_{3-x} μπορεί να συμβεί γιατί:

- Οι δεσμοί τύπου 3 (corner sharing) είναι χαμηλότερης ενέργειας από τους υπόλοιπους δεσμούς Mo-O που συστήνουν την κρυσταλλική δομή. Αν ένας τέτοιος δεσμός σπάσει, τα άτομα οξυγόνου αναδιατάσσονται προκειμένου να τον αποκαταστήσουν και να επαναφέρουν το σύστημα σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.
- Το μήκος δεσμών τύπου 1, 2 (apical, edge sharing) είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτρέπει περιορισμένη διαταραχή των ιόντων από τη θέση ισορροπίας με μικρό κόστος ενέργειας (και άρα παραμόρφωση των οκταέδρων όπου αυτά συμμετέχουν)

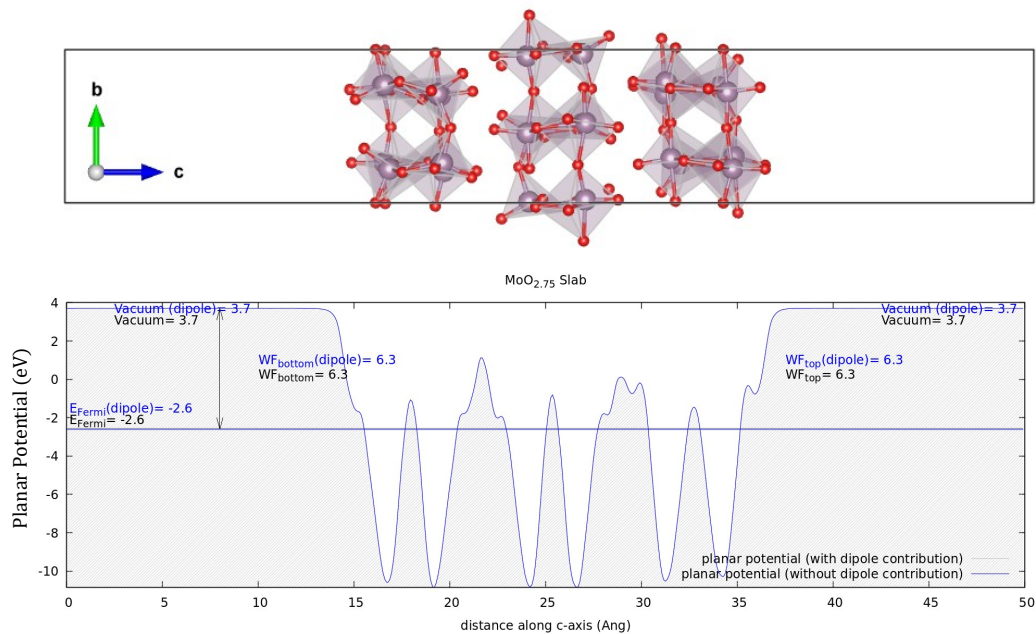
Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αυξανόμενη υποστοιχειομετρία οξυγόνου MoO_{3-x}, x<=1, μέσω της ομοιόμορφης εισαγωγής κενών σε όλο τον κρύσταλλο.

Το στρωματικό $\text{MoO}_{2.75}$ αντιπροσωπεύει ρεαλιστικά την σύσταση τυπικών πειραματικών δοκιμίων. Το έργο εξόδου υπολογίζεται για τη δομή αυτή $WF = 6.33 \text{ eV}$ (Σχήμα 5-10a). Οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις προσδιορίζουν το έργο εξόδου χαμηλότερα, $WF = 5.32 \text{ eV}$ [136]. Όπως σχολιάζεται και στην επόμενη υπο-ενότητα, το γεγονός αυτό αποδίδεται σε προσρόφηση μορίων νερού στην ελεύθερη επιφάνεια του υλικού [137].

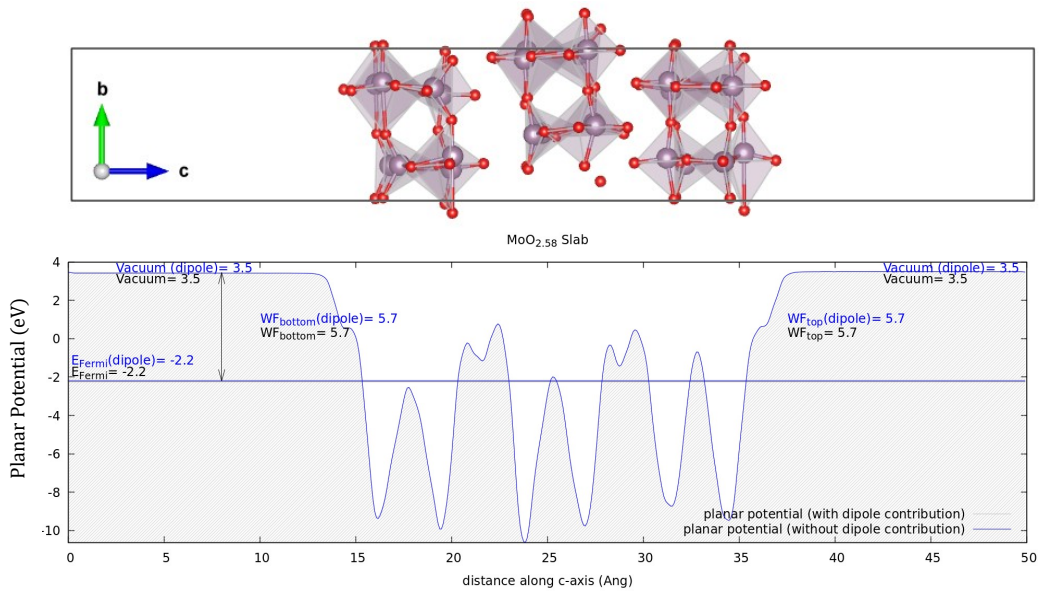
Αύξουσας της υποστοιχειομετρίας οξυγόνου από MoO_3 σε MoO_2 , το έργο εξόδου μειώνεται έως και 2 eV ως αποτέλεσμα της διαμόρφωσης του επιπέδου Fermi και της μείωσης της ηλεκτροσυγγένειας.

Το φράγμα δυναμικού σε κατεύθυνση κάθετη στην ελεύθερη επιφάνεια του υλικού μειώνεται, κυρίως στο εσωτερικό κάθε στρώματος αλλά και μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων. Για υποστοιχειομετρία $x > 0.42$ αγγίζει το επίπεδο Fermi (Σχήμα 5-10b,c). Αυτό επιτρέπει την ανάλογη αύξηση της κινητικότητας των φορέων/ηλεκτρονίων.

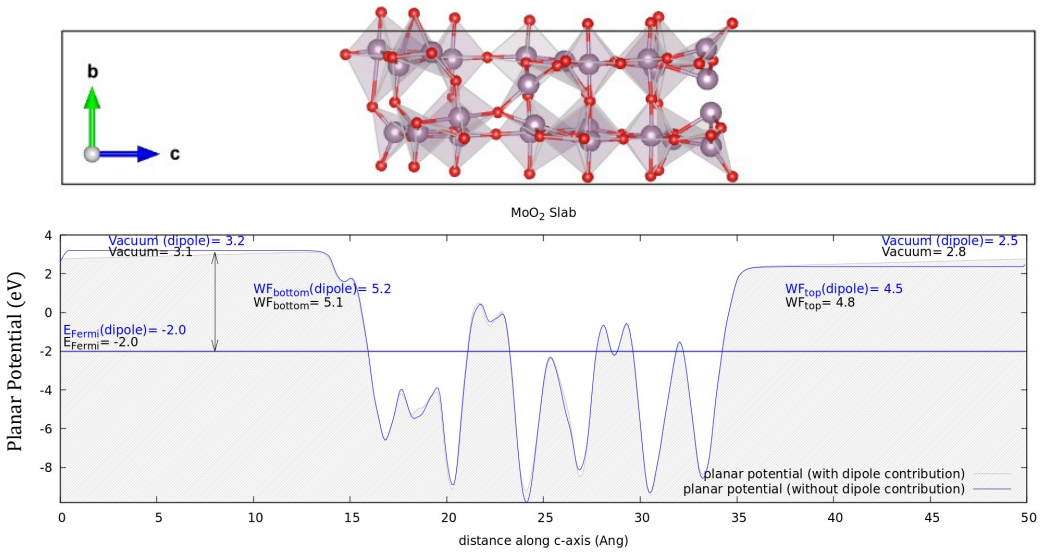
Τέλος, για υποστοιχειομετρία $x > 0.5$, η αναδιάταξη των κρυσταλλικών στρωμάτων κατά τον άξονα b έχει ως αποτέλεσμα να διαρρηγνύεται το κενό Van der Waals μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων από δεσμούς Mo-O. Ταυτόχρονα, το πάχος του υλικού κατά τον άξονα c μειώνεται έως και 2.5 \AA (Σχήμα 5-10c).



(a)



(b)



(c)

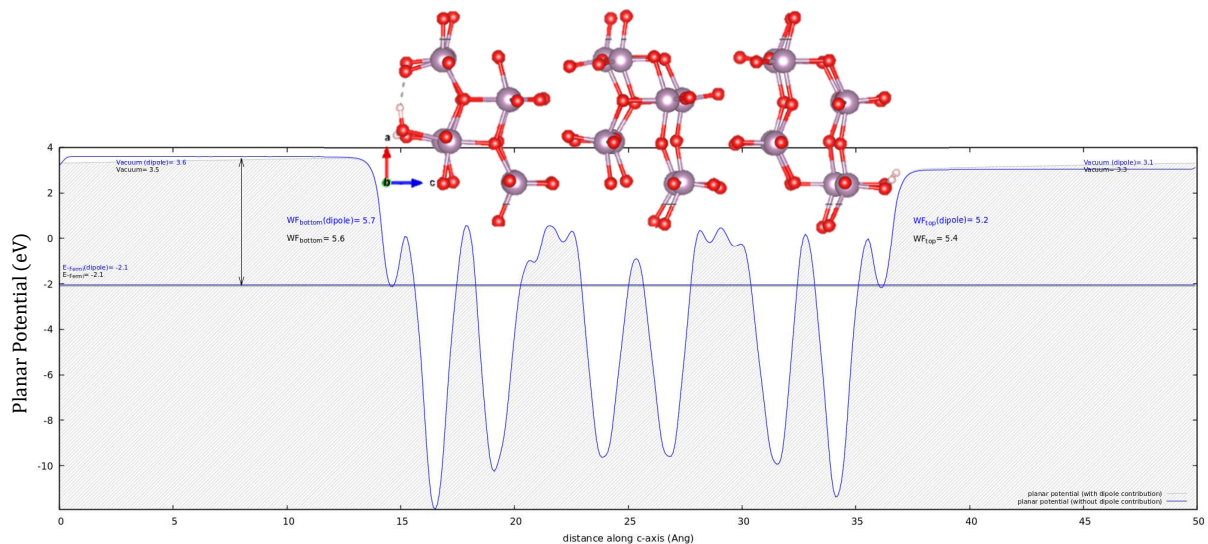
Σχήμα 5-10 - Μεταβολή της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας του κρυστάλλου, $V_{bare} + V_H$, κατά μήκος του άξονα c . Η επίδραση της αυξανόμενης υποστοιχειομετρίας οξυγόνου αποτυπώνεται στις κρυσταλλικές παραμέτρους και το έργο εξόδου του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x} , για (a) $x=0.25$, (b) $x=0.42$ και (c) $x=1$ (Mo: μωβ, O: κόκκινο).

5.2.1.3.2 Προσρόφηση μορίων νερού στην επιφάνεια του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x}

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η διαφορά στην εκτίμηση του έργου εξόδου για το χαμηλοδιάστατο MoO_3 ανάμεσα στους θεωρητικούς υπολογισμούς και την πειραματική παρατήρηση αποδίδεται στην πιθανή προσρόφηση μορίων νερού (υγρασία) στις περιοχές της ελεύθερης επιφάνειας όπου υπάρχουν εγγενείς ατέλειες – κενά οξυγόνου.

Πράγματι, για υπερπλέγμα $2 \times 2 \times 3$ μοναδιαίων κυψελίδων $\text{MoO}_{2.75}$ με ομοιόμορφη κατανομή κενών οξυγόνου, οι υπολογισμοί αναδεικνύουν ότι ο σχηματισμός δεσμού ανάμεσα σε ένα άτομο Mo σε περιοχή κρυσταλλικής ατέλειας και σε ένα άτομο O που ανήκει σε μόριο νερού αποδίδει ενεργειακό κέρδος 4.6 eV [137]. Ως ενεργειακό κέρδος ορίζεται η ενέργεια σχηματισμού του δεσμού, E_{ads} , που υπολογίζεται από τον τύπο $E_{\text{ads}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} - nE_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$, όπου $E_{\text{final}}(\text{initial})$ η συνολική ενέργεια του στρώματος με (χωρίς) τις προσμίξεις, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ η συνολική ενέργεια ενός μορίου νερού και $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ η ενέργεια συνοχής n μορίων H_2O .

Παράλληλα, εφόσον ο προσανατολισμός της πρόσμιξης το επιτρέπει, σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του μορίου νερού και των τερματικών ατόμων οξυγόνου της κρυσταλλικής επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση, το έργο εξόδου μειώνεται σε 5.64 eV (Σχήμα 5-11)



Σχήμα 5-11 - Μεταβολή της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας κατά μήκος του άξονα c για το υποστοιχειομετρικό $\text{MoO}_{2.75}$ όπου μόρια H_2O έχουν προσροφηθεί στα επιφανειακά κενά οξυγόνου. Το έργο εξόδου, WF είναι 5.27 eV (5.64 eV) για την άνω (κάτω) ελεύθερη επιφάνεια. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην παρουσία (απουσία) δεσμών μεταξύ των προσμιχθέντων ατόμων υδρογόνου και των τερματικών ατόμων οξυγόνου της κάτω (άνω) κρυσταλλικής επιφάνειας (Mo: μωβ, O: κόκκινο, H: λευκό).

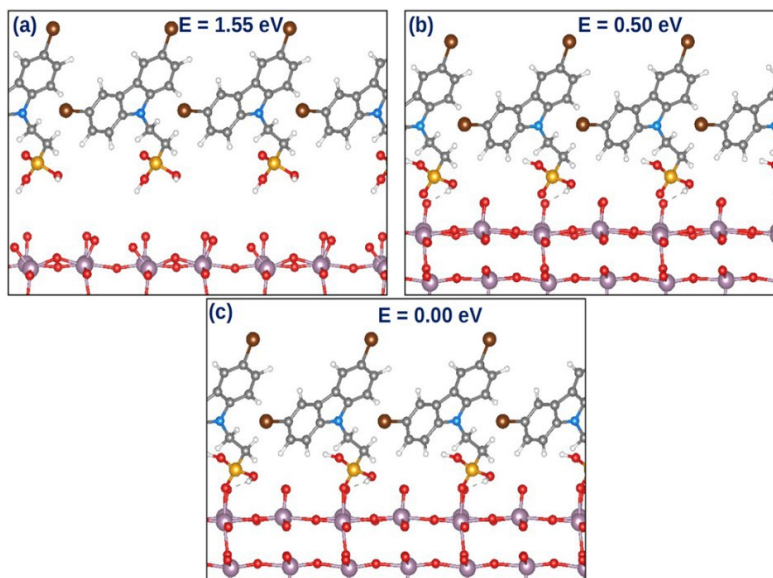
5.2.1.3.3 Προσρόφηση μορίων Br-2PACz στην επιφάνεια του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x}

Μία από τις αιτίες της γήρανσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων στις οποίες χρησιμοποιείται το MoO_3 , είναι η διείσδυση των ατόμων Mo στην περιοχή απογύμνωσης και η μείωση της απόδοσης που αυτό συνεπάγεται. Μετά από πειραματική διερεύνηση, έχει διαπιστωθεί η αύξηση της απόδοσης των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων στα οποία η επαφή η έχει αντικατασταθεί από MoO_3 σε υβριδικό στρώμα MoO_3 και 2-((3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)- ethyl)phosphonic acid ή, σε συντομία, Br-2PACz [137].

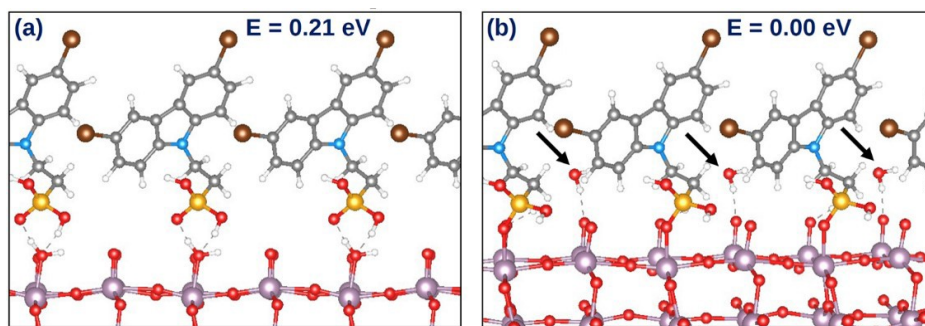
Τα αποτελέσματα των υπολογισμών DFT που παρατίθενται στη συνέχεια επεξηγούν τους μηχανισμούς ατομικής κλίμακας με τους οποίους η αλληλεπίδραση των μορίων Br-2PACz και του χαμηλοδιάστατου MoO_{3-x} επιδρούν στο έργο εξόδου του υβριδικού στρώματος και κατ' επέκτασιν την απόδοση της διάταξης.

Πράγματι, για υπερπλέγμα $2x2x3$ μοναδιαίων κυψελίδων $MoO_{2.75}$ με ομοίμορφη κατανομή κενών οξυγόνου, οι υπολογισμοί αναδεικνύουν ότι ο σχηματισμός δεσμού ανάμεσα σε μόρια Br-2PACz και στην ελεύθερη επιφάνεια του κρυστάλλου αποδίδει ενεργειακό κέρδος 1.55 eV ανά μόριο. Πιο αναλυτικά, οι δεσμοί σχηματίζονται ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου της υδροξυ-φοσφωνικής ομάδας του Br-2PACz και των ατόμων Mo που βρίσκονται σε περιοχή της κρυσταλλικής επιφάνειας με ατέλεια (Σχήμα 5-12)

Επιπλέον, εάν θεωρηθεί ότι μόρια νερού έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του $MoO_{2.75}$, οι υπολογισμοί εξάγουν το αποτέλεσμα ότι ευνοείται ενεργειακά η αντίδραση-αντικατάσταση των μορίων νερού από τα μόρια Br-2PACz (Σχήμα 5-13).



Σχήμα 5-12 - Προσρόφηση μορίων Br-2PACz στην επιφάνεια $MoO_{2.75}$: (a) φυσική προσρόφηση με τετραμερικά άτομα οξυγόνου, (b) φυσική προσρόφηση σε κενές θέσεις οξυγόνου και (c) χημειοπροσρόφηση με κενές θέσεις οξυγόνου όπου σχηματίζονται δεσμοί Mo-O ανάμεσα στα μόρια Br-2PACz και τα άτομα Mo. (Mo: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, H: λευκό, P: πορτοκαλί, Br: καφέ). Η ποσότητα E αφορά ενέργεια σχηματισμού ανά μόριο Br-2PACz.

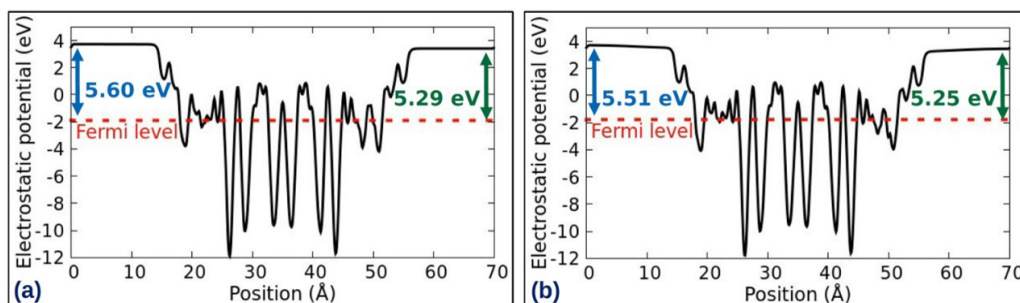


Σχήμα 5-13 – Προσρόφηση μορίων Br-2PACz στην επιφάνεια $\text{MoO}_{2.75}$ που έχει επικαλυφθεί με H_2O : (a) Φυσιρόφηση με τα μόρια νερού που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια, και (b) αντικατάσταση των μορίων νερού από χημειορόφηση μορίων Br-2PACz όπως κενές θέσεις οξυγόνου. Τα μόρια νερού υφίστανται φυσιρόφηση σε γειτονικές θέσεις (βλ. βέλη). (Mo: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρι, N: μπλε, H: λευκό, P: πορτοκαλί, Br: καφέ). Η ποσότητα E αφορά ενέργεια σχηματισμού ανά μόριο Br-2PACz.

Η χημική αντίδραση των μορίων Br-2PACz με το στρώμα $\text{MoO}_{2.75}$ διαμορφώνει το έργο εξόδου, WF, της άνω (κάτω) ελεύθερης επιφάνειας σε 5.29 eV (5.60 eV) αντίστοιχα (Σχήμα 5-14a).

Θεωρώντας επιπλέον την παρουσία μορίων νερού και την αντικατάστασή τους από Br-2PACz, διαπιστώνεται ότι όταν τα μόρια νερού αφαιρεθούν εντελώς από την επιφάνεια, τότε το έργο εξόδου της άνω (κάτω) ελεύθερης επιφάνειας μειώνεται περαιτέρω σε 5.25 eV (5.51 eV) (Σχήμα 5-14b).

Επισημαίνεται ότι οι διαφορετικές τιμές WF ανάμεσα στις δύο ελεύθερες επιφάνειες προκύπτουν από το διαφορετικό προσανατολισμό των ατόμων υδρογόνου των μορίων Br-2PACz, και άρα από τους δεσμούς που αυτά είναι σε θέση να σχηματίσουν με τα τερματικά άτομα οξυγόνου της κρυσταλλικής επιφάνειας. Η τιμή που υπολογίστηκε για το έργο εξαγωγής βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την τιμή 5.6 eV που έχει μετρηθεί πειραματικά [137], ειδικά αν ληφθούν υπόψιν οι πιθανές εναλλακτικές διατάξεις των μορίων Br-2PACz και ο ποικίλος βαθμός επικάλυψης της ελεύθερης επιφάνειας.



Σχήμα 5-14 – (a) Μεταβολή όπως ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας κατά μήκος του άξονα c για το υβριδικό στρώμα Br-2PACz/ $\text{MoO}_{2.75}$ όπου μόρια H_2O έχουν φυσιροφηθεί στην ελεύθερη επιφάνεια. Το έργο εξόδου, WF, είναι 5.29 eV (5.60 eV) για την άνω (κάτω) ελεύθερη επιφάνεια Η διαφορά αυτή οφείλεται στην παρουσία (απουσία) δεσμών μεταξύ των προσμιχθέντων ατόμων υδρογόνου τη προσμίξεις και των τερματικών ατόμων οξυγόνου όπως κάτω (άνω) κρυσταλλικής

επιφάνειας. (b) Ομοίως με (a) με τη διαφορά ότι έχουν αφαιρεθεί τυχόν μόρια H₂O από την ελεύθερη επιφάνεια [137]

Η ελαφρά αύξηση του έργου εξόδου που εμφανίζει το υβριδικό στρώμα Br-2PACz/MoO₃ το καθιστά ιδανικό για χρήση σε οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία (OPVs). Ο λόγος είναι ότι ευνοεί τη μεταφορά οπών προς την περιοχή p. Κατά συνέπεια συμβάλλει στην πιο ομοιόμορφη κατανομή φορέων στην περιοχή απογύμνωσης, γεγονός που ευνοεί τον διαχωρισμό τους και ρυθμίζει τη γένεση, μεταφορά και επανασύνδεση φορέων. Πειραματικά, επιβεβαιώνεται ότι απόδοση των OPV αυξάνεται από 17.36% (για στρώμα n MoO₃) σε 18.73% (για στρώμα n Br-2PACz/MoO₃) [137].

Επιπλέον, η επικάλυψη του στρώματος MoO₃ από Br-2PACz εμποδίζει τη διάχυση ιόντων Mo στα εσωτερικά στρώματα του OPV και βελτιώνει την επαφή του στρώματος n με αυτά.

6 Το Υλικό ZnO (Ημιαγωγός ευρέος χάσματος II-VI)

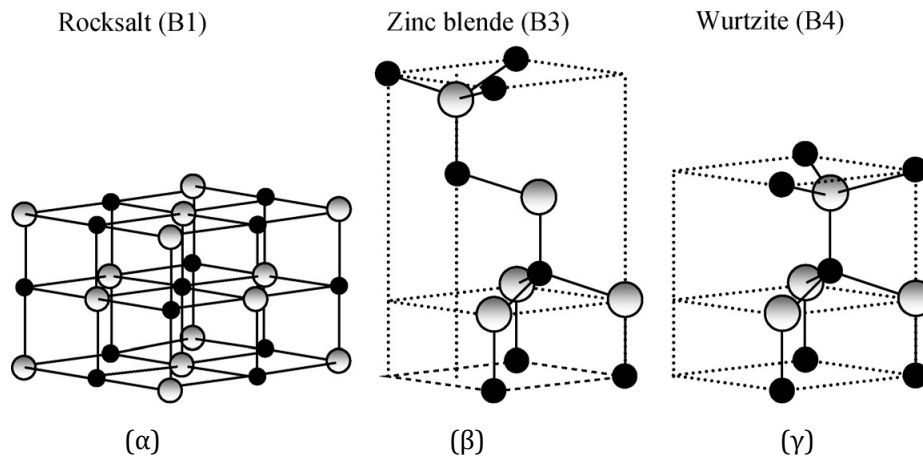
6.1 Γενικά

Το υλικό ZnO ανήκει στην οικογένεια των κεραμικών και συγκεντρώνει ένα πλήθος ιδιοτήτων ευεργετικών για χρήση σε φωτοβολταϊκά στοιχεία και σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές: υψηλή ευκινησία φορέων, διαφάνεια, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία ή πίεση, χαμηλό κόστος παρασκευής και επεξεργασίας.

6.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Οι δυαδικές ενώσεις που σχηματίζονται από στοιχεία των ομάδων II και VI του περιοδικού πίνακα κατά κανόνα κρυσταλλώνονται είτε σε κυβική δομή σφαιερίτη, είτε σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Οι δομές αυτές αποτελούνται από αλληλουχία τετραέδρων, όπου κάθε ανιόν (στο κέντρο του τετραέδρου) περιβάλλεται από τέσσερα κατιόντα (στις κορυφές του τετραέδρου). Ειδικότερα, το ZnO αποκτά τη δομή βουρτσίτη (Σχήμα 6-1γ) σε θερμοκρασία δωματίου. Οι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος είναι $a = 3.25 \text{ \AA}$ και $c = 5.21 \text{ \AA}$ [138]. Η θεμελιώδης κυψελίδα οριοθετείται από τα κρυσταλλικά διανύσματα $\vec{a} = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $\vec{b} = a(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, και $\vec{c} = a(0, 0, \frac{c}{a})$. Στη βάση της θεμελιώδους κυψελίδας, τα άτομα καταλαμβάνουν τις θέσεις της ομάδας χώρου $R\bar{6}_3mc$ με καρτεσιανές συντεταγμένες: $(0, 0, 0)$, $(0, 0, uc)$, $(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a})$ και $(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, [u + \frac{1}{2}]\frac{c}{a})$. Ο όρος u αποτελεί συνάρτηση των κρυσταλλικών παραμέτρων, $u = (\frac{1}{3})(\frac{a}{c})^2 + \frac{1}{4}$. Καθώς οι κρυσταλλικές παράμετροι μειώνονται, η τιμή του u αυξάνεται ούτως ώστε να διατηρούνται σταθεροί σε μήκος οι κύριοι άξονες των τετραέδρων που περιγράφηκαν παραπάνω.

Αλλοτροπικές κρυσταλλικές φάσεις στις οποίες εμφανίζεται το υλικό ZnO είναι η κυβική δομή ορυκτού άλατος, στην οποία περιέρχεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης περί τα 10 GPa (Σχήμα 6-1α), είτε η κυβική δομή σφαιερίτη, την οποία αποκτά κατά την παρασκευή του πάνω σε υποστρώματα με κυβική διάταξη (Σχήμα 6-1β).

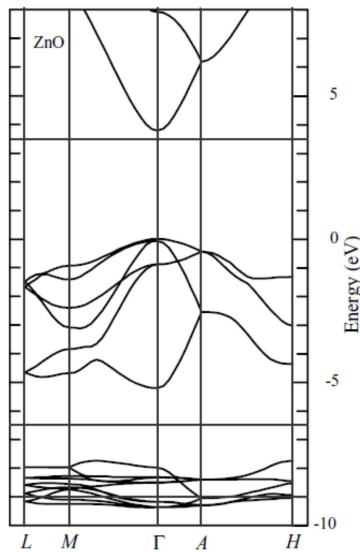


Σχήμα 6-1 – Οι κρυσταλλικές φάσεις του ZnO. Οι γκρι (μαύρες) σφαίρες αναπαριστούν το στοιχείο Zn (O): Δομή ορυκτού άλατος (α), δομή σφαλερίτη (β) και δομή βουρτσίτη (γ). Στη δομή βουρτσίτη, οι κρυσταλλικές παράμετροι σχηματίζουν λόγο $c/a=1.633$ [138]

6.1.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Η θεμελιώδης κυψελίδα του ZnO συγκροτείται κυρίως χάριν στον ομοιοπολικό υβριδισμό μεταξύ των s τροχιακών των ατόμων $Zn=[Ar]3d^{10}4s^2$ και των p τροχιακών των ατόμων $O=[He]2s^22p^4$, ο οποίος προσδίδει και τη χαρακτηριστική τετραεδρική του διάταξη. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια που αποικίζουν την κατάσταση 3d των ατόμων Zn επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα μέσω του δυναμικού Hubbard (βλ. Παράρτημα Α). Δευτερεύουσα αλλά αξιοσημείωτη συνεισφορά στην συγκρότηση της θεμελιώδους κυψελίδας ενέχει ο ιοντικός χαρακτήρας των δεσμών, ο οποίος αυξάνει το ενεργειακό χάσμα πέραν του αναμενόμενου για καθαρά ομοιοπολικές ενώσεις.

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων, το υλικό ZnO κατατάσσεται ως ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα 3.37 eV [139]. Ο θεωρητικός προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος και του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών (Σχήμα 6-2) απαιτεί τον συνυπολογισμό της συνεισφοράς Hubbard. Σε διαφορετική περίπτωση, η απόσταση από το επίπεδο Fermi των ενεργειακών καταστάσεων Zn-3d θα υπολογιστεί με σημαντικό σφάλμα [140].



Σχήμα 6-2 – Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών όπως προκύπτει από υπολογισμούς LDA με τη χρήση ψευδοδυναμικών SIC-PP [138]

Το υλικό ZnO είναι ημιαγωγός τύπου n. Οι σημαντικότερες ενδογενείς κρυσταλλικές ατέλειες που επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου ή οξυγόνου και η έλλειψη ψευδαργύρου ή οξυγόνου. Τα άτομα ψευδαργύρου λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων ενώ, αντίστροφα, η έλλειψη ισοδυναμεί με ηλεκτρονιοδέκτες. Τα άτομα του οξυγόνου λειτουργούν ως βαθείς αποδέκτες (deep acceptors) και οι ενεργειακές καταστάσεις των τροχιακών τους βρίσκονται έως και 1 eV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους. Αντίστροφα, οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.

Τέλος, η διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος επιτυγχάνεται με προσμίξεις ατόμων φθορίου, αλουμινίου, γάλλιου και κασσίτερου που λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.

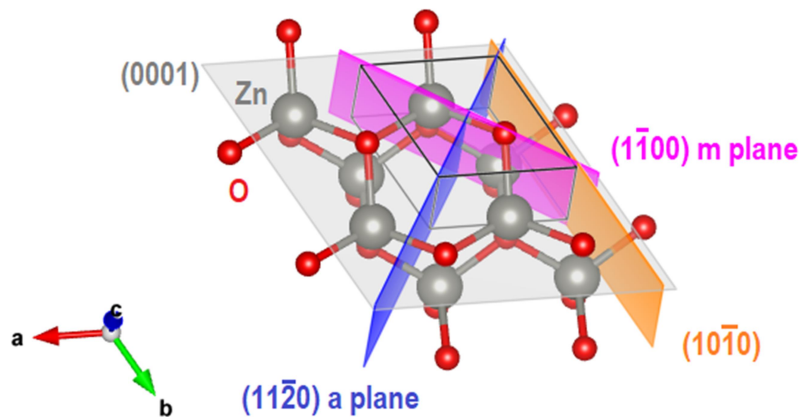
6.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τα Υλικό ZnO

6.2.1 Προσρόφηση μορίων νερού σε ελεύθερη επιφάνεια του χαμηλοδιάστατου ZnO

6.2.1.1 Σκοπός

Το χαμηλοδιάστατο ZnO χρησιμοποιείται σε πληθώρα φωτοβολταϊκών και άλλων τεχνολογικών εφαρμογών. Οι πιθανές ελεύθερες επιφάνειες ενός φιλμ ZnO αναπαρίστανται στο Σχήμα 6-3. Επισημαίνεται ότι οι επιφάνειες (0001) και (000 $\bar{1}$) είναι πολωμένες διότι το ZnO στερείται κατοπτρικής συμμετρίας κάθετα στον άξονα c (Σχήμα 6-1γ). Αυτό συνεπάγεται διαφορετική κατανομή φορτίου στις εν λόγω επιφάνειες. Η παρουσία πόλωσης σχετίζεται με την εμφάνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου.

Η επιφάνεια (00 $\bar{1}$ 0) δεν είναι πολωμένη. Ωστόσο εμφανίζει ενδιαφέρον διότι συγκεντρώνει ίσο αριθμό ατόμων Zn και O, των οποίων οι ελεύθερες ρίζες προσφέρουν ικανό αριθμό ενεργών θέσεων για προσρόφηση μικρών μορίων και αντίστοιχη διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος.



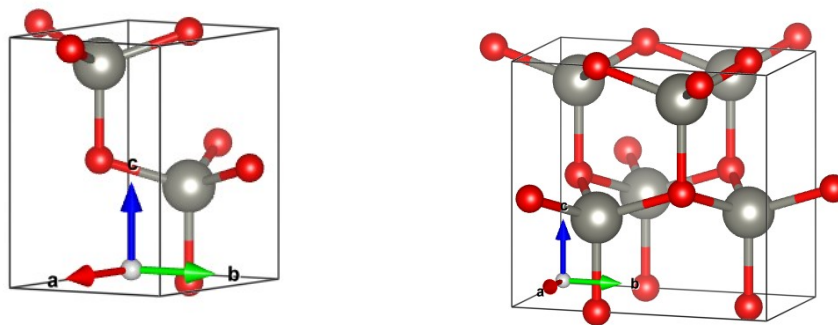
Σχήμα 6-3 - Διδιάστατο ZnO σε μορφή βουρτσίτη: τα πιθανά επίπεδα της ελεύθερης επιφάνειας (Zn: γκρι σφαίρες, O: κόκκινες σφαίρες)

Ο σκοπός είναι η διερεύνηση του μηχανισμού προσρόφησης μορίων νερού σε ελεύθερη επιφάνεια του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη, καθώς και η επίδρασή τους στο έργο εξόδου του υλικού.

6.2.1.2 Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος

Θεωρήθηκε υπερκυψελίδα αποτελούμενη από 80 άτομα Zn και 80 άτομα O. Για την προσομοίωση του χαμηλοδιάστατου ZnO επιλέχθηκε το επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας (Σχήμα 6-3) και θεωρήθηκαν τέσσερα στρώματα υλικού με εκατέρωθεν κενό 15 Å. Πρακτική προϋπόθεση για την σωστή εισαγωγή του κενού, ήταν ένας από τους κύριους άξονες της κυψελίδας να βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας. Προκειμένου να γίνει αυτό εφικτό, κάθε υπερκυψελίδα κατασκευάστηκε

από την επανάληψη κατάλληλης μοναδιαίας κυψελίδας. Δύο εναλλακτικές μοναδιαίες κυψελίδες αρκούσαν για να καλύψουν τους πιθανούς προσανατολισμούς του διδιάστατου ZnO: μία εξαγωνική κυψελίδα με βάση τεσσάρων ατόμων, καθώς και ο μετασχηματισμός της σε ορθογωνική, με βάση οκτώ ατόμων. Ο αλγόριθμος του μετασχηματισμού προκύπτει με τροποποίηση του Παραρτήματος Β. Οι δύο μοναδιαίες κυψελίδες αναπαρίστανται στο Σχήμα 6-4.



(α)

(β)

Σχήμα 6-4 - Εξαγωνική (α) και ορθογωνική (β) μοναδιαία κυψελίδα για την αναπαραγωγή της κρυσταλλικού πλέγματος του ZnO σε δομή βουρτσίτη

Για τη μελέτη της ελεύθερης επιφάνειας (0001) το διάνυσμα της πόλωσης ορίστηκε στο κέντρο της κυψελίδας με κατεύθυνση κατά τον άξονα c. Τέλος, συνυπολογίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μέσω των ημιεμπειρικών όρων D2. Κατασκευάστηκε πλέγμα αντίστροφου χώρου $2 \times 2 \times 1$ σημείων και η ενέργεια αποκοπής ορίστηκε 450 eV. Εν συνεχεία η κυψελίδα υποβλήθηκε σε χαλάρωση της θέσης των ατόμων με τον αλγόριθμο bfgs.

Οι υπολογισμοί υλοποιήθηκαν στο πακέτο VASP.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό εξήχθη με το πρόγραμμα VASPKIT [135].

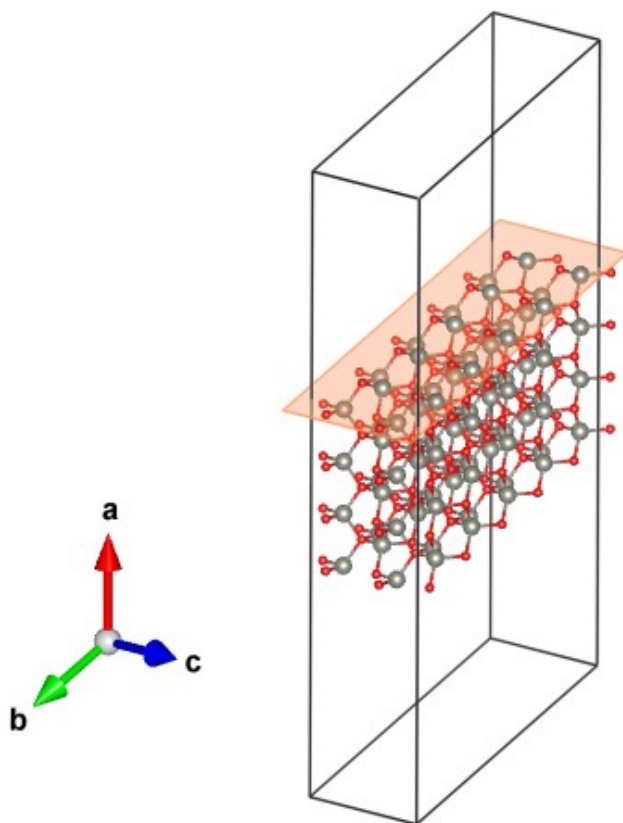
Για την οπτικοποίηση των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα VESTA [23].

6.2.1.3 Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

6.2.1.3.1 Προσρόφηση μορίων νερού στην ελεύθερη επιφάνεια (00 $\bar{1}$ 0) του χαμηλοδιάστατου ZnO

Η υπερκυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς αυτής της υποενότητας αναπαρίσταται στο Σχήμα 6-5.

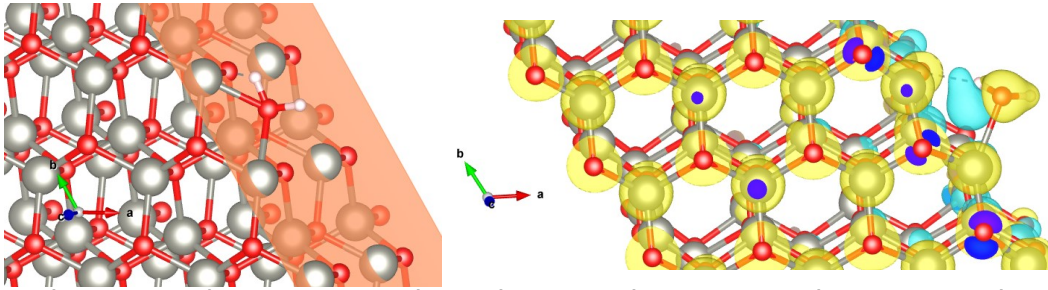
Αρχικά, η υπερκυψελίδα υπεβλήθη σε χαλάρωση ώστε να προσδιοριστεί η δομή που είναι σταθερή θερμοδυναμικά. Η χαλάρωση της ελεύθερης επιφάνειας και η αναδιάταξη των ατόμων έχει διαπιστωθεί πειραματικά [141]. Σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες, οι κατειλημμένες ενεργειακές θέσεις O-2p στις ελεύθερες ρίζες της επιφάνειας σταθεροποιούνται μέσω της χαλάρωσης, ενώ οι μη κατειλημμένες θέσεις Zn-4s μετακινούνται προς υψηλότερες ενέργειες [142].



Σχήμα 6-5 - Αναπαράσταση της υπερκυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς αυτής της ενότητας. Η ελεύθερη επιφάνεια (001) επισημαίνεται με πορτοκαλί σκίαση

Μελετήθηκαν οι πιθανές θέσεις προσρόφησης ενός μορίου νερού στην ελεύθερη επιφάνεια και διαπιστώθηκε ότι η θέση που οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης βρίσκεται πλησίον ενός υπάρχοντος δεσμού Zn-O επί της ελεύθερης επιφάνειας, έχει απόσταση 1.04 Å κατά τον άξονα a πάνω από το επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας και ο δεσμός O-H του μορίου νερού σχηματίζει γωνία 30° με το επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας

Όταν ένα μόριο νερού προσροφάται στην ελεύθερη επιφάνεια (001), αφενός σχηματίζεται χημικός δεσμός ανάμεσα στο άτομο οξυγόνου από το μόριο νερού και στα πλησιέστερα άτομα ψευδαργύρου από τον ημιαγωγό και αφετέρου δημιουργούνται (κατά περίπτωση) γέφυρες υδρογόνου ανάμεσα στα άτομα υδρογόνου του μορίου νερού και στα πλησιέστερα άτομα οξυγόνου του ημιαγωγού. Ο χημικός δεσμός προκαλεί έντονη μεταβολή στην πυκνότητα φορτίου τοπικά, γύρω από το δεσμό. Η μεταβολή της πυκνότητας φορτίου σε κάθε θέση του πλέγματος προσδιορίζεται υπολογιστικά, αφαιρώντας από την πυκνότητα φορτίου της ανόθευτης υπερκυψελίδας την πυκνότητα φορτίου της υπερκυψελίδας στην οποία έχει προσροφηθεί ένα άτομο υδρογόνου. Η μεταβολή επεκτείνεται παράλληλα με το επίπεδο ab, πάνω στο στρώμα του υλικού του οποίου το ελεύθερο άκρο συμμετείχε στο δεσμό (Σχήμα 6-6).



Σχήμα 6-6 - Αποτύπωση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στο χαμηλοδιάστατο ZnO εξαιτίας της επιφανειακής προσρόφησης ενός μορίου νερού στην επιφάνεια (0010). Η μεταβολή φορτίου προκύπτει από την ανακατανομή των ηλεκτρονίων κατά το σχηματισμό δεσμού με το μόριο νερού. (Zn: γκρι σφαίρες, O: κόκκινες σφαίρες, H: λευκές σφαίρες, θετική πυκνότητα φορτίου: θαλασσί, αρνητική πυκνότητα φορτίου: κίτρινο)

Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι πιθανές θέσεις προσρόφησης δεύτερου μορίου νερού στην ελεύθερη επιφάνεια και διαπιστώθηκε ότι η θέση που οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια:

1. είναι απομακρυσμένη από την πρώτη ατέλεια.

Υπό τις συνθήκες (1-4) εισήχθησαν σταδιακά στο πλέγμα έως και 20 μόρια νερού.

Για τη μελέτη της προσρόφησης των μορίων νερού στην ελεύθερη επιφάνεια, επιστρατεύθηκαν δύο μεγέθη:

- Η ενέργεια προσρόφησης μορίων νερού στην επιφάνεια του τέλει πλέγματος,

$$E_{\text{ads}} = V_n - E_{\text{intact}} - E_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cluster}}},$$

όπου V_n η ενέργεια ενός πλέγματος με n προσροφημένα μόρια, E_{intact} η ενέργεια τέλει πλέγματος και $E_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cluster}}}$ η ολική ενέργεια του συμπλέγματος από μόρια νερού που έχει προσροφηθεί στην ελεύθερη επιφάνεια [143].

- Η ενέργεια προσρόφησης ενός νέου μορίου νερού και της υπάρχουσας διαμόρφωσης,

$$E_i = V_{n+1} + E_{\text{intact}} - V_n - V_1,$$

όπου V_{n+1} η ενέργεια πλέγματος με $n+1$ μόρια νερού προσροφημένα στην ελεύθερη επιφάνεια, και V_1 η ενέργεια του πλέγματος με 1 μόριο νερού προσροφημένο στην ελεύθερη επιφάνεια [115].

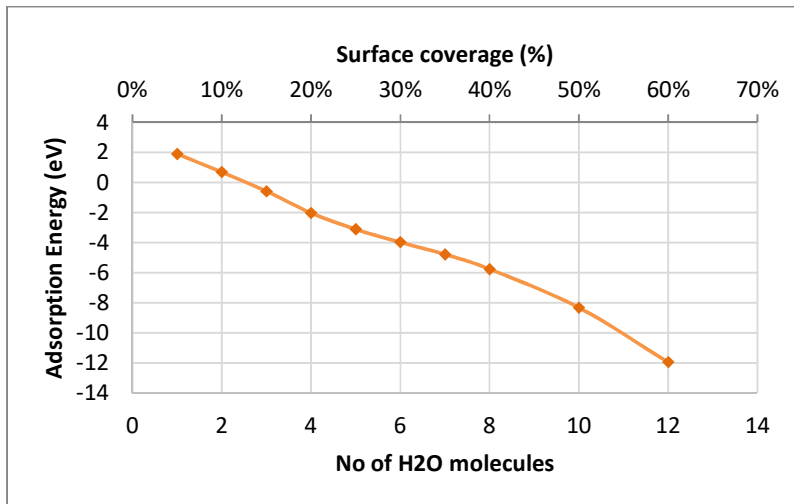
Οι τιμές των ως άνω μεγεθών αποτυπώνονται στον Πίνακα 6-1.

#adsorbed H ₂ O molecules	Degree of surface coverage	E _{ads} (eV)	E _i (eV)
0	0%	0.00	
1	5%	1.91	0.00
2	10%	0.69	-3.10
3	15%	-0.57	-3.15
4	20%	-2.03	-2.73
5	25%	-3.11	-2.96
6	30%	-3.97	-2.60
7	35%	-4.77	-2.53
8	40%	-5.76	-2.70
10	50%	-8.32	-18.49
12	60%	-11.95	-19.13

Πίνακας 6-1 - Εξάρτηση της ενέργειας προσρόφησης, E_{ads}, από τον αριθμό μορίων νερού που αντιδρούν με την ελεύθερη επιφάνεια (0010) του ZnO και εξέλιξη της ενέργειας συνοχής, E_i, ενός μορίου νερού με την υπάρχουσα διαμόρφωση

Αύξαν αριθμός μορίων νερού συνεπάγεται χαμηλότερη ενέργεια προσρόφησης στην ελεύθερη επιφάνεια ακόμα και για βαθμό επιφανειακής επικάλυψης άνω του 50% (Σχήμα 6-7). Η προσρόφηση νερού είναι εξώθερμη διαδικασία (αρνητικό πρόσημο). Η ενέργεια προσρόφησης ενός μορίου νερού με την υπάρχουσα διαμόρφωση είναι, όπως αναμενόταν, ελκτική (αρνητικό πρόσημο). Όταν ο βαθμός επικάλυψης γίνει 50%, αυτή μειώνεται απότομα. Το γεγονός οφείλεται στην αλληλεπίδραση των μορίων νερού μεταξύ τους: η ποσότητα E_{H₂O_cluster} είναι αυτή που μεταβάλλεται επίσης απότομα.

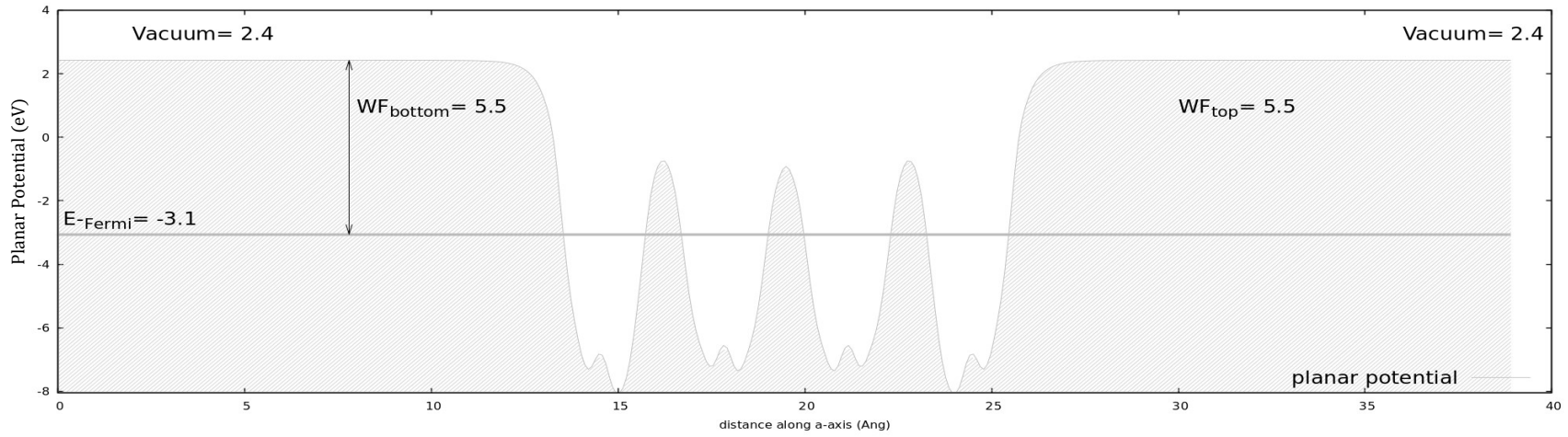
Πράγματι, η πλούσια προσρόφηση στρώματος νερού στην ελεύθερη επιφάνεια (0010) του ZnO σε θερμοκρασία δωματίου έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά [141]. Στην ίδια εργασία έχει παρατηρηθεί ότι η συσσωμάτωση των μορίων νερού συνοδεύεται από το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με την ελεύθερη επιφάνεια



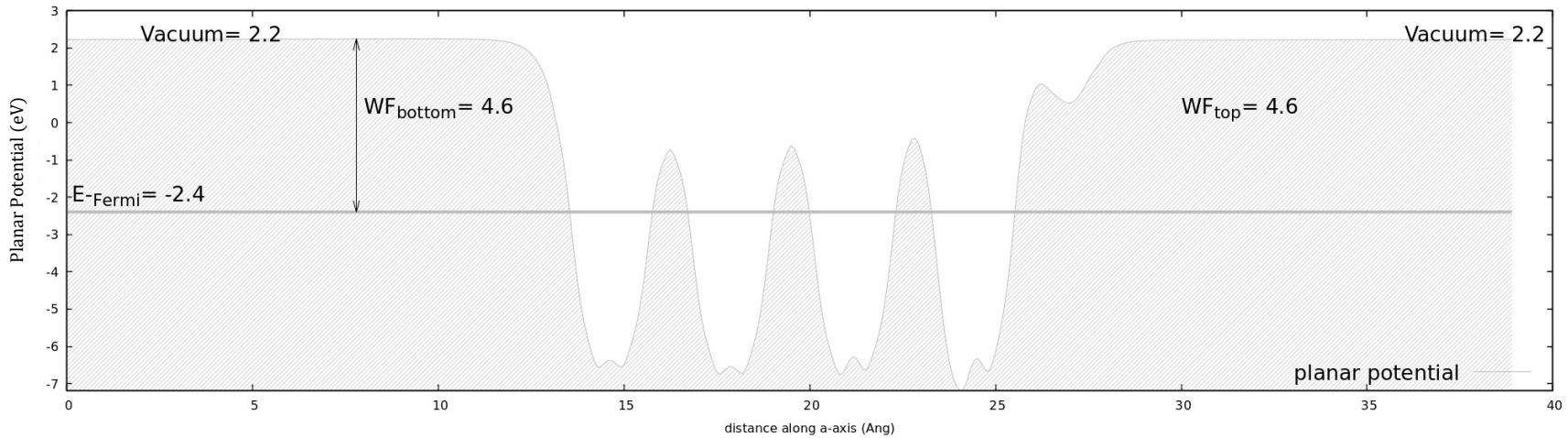
Σχήμα 6-7 - Εξάρτηση από τον αριθμό μορίων νερού της ενέργειας προσρόφησης στην ελεύθερη επιφάνεια (001̄0) του χαμηλοδιάστατου ZnO

Η προσρόφηση μορίων νερού αποτυπώνεται επίσης στην υποβάθμιση του έργου εξόδου του υλικού (Σχήμα 6-11 έως Σχήμα 6-11).

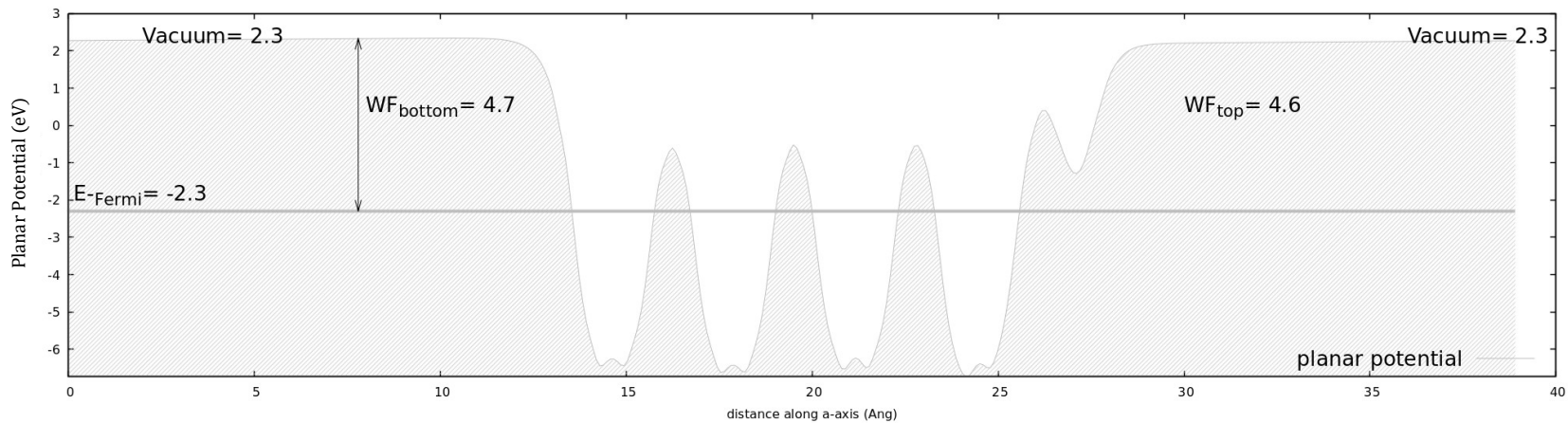
Επισημαίνεται ότι η μείωση του έργου εξόδου λόγω προσρόφησης νερού είναι εντονότερη για την επιφάνεια (001̄0) εν συγκρίσει με τις επιφάνειες (11̄00) (Σχήμα 6-12 έως Σχήμα 6-14) και (112̄0) (Σχήμα 6-15 έως Σχήμα 6-17)



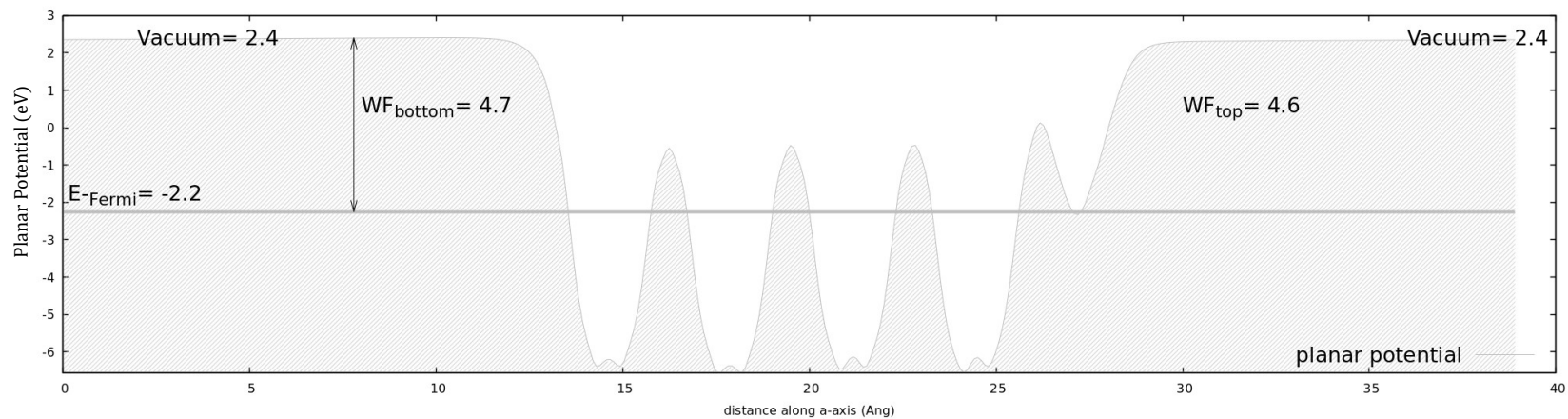
Σχήμα 6-8 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (00 $\bar{1}0$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για τον άθικτο κρύσταλλο



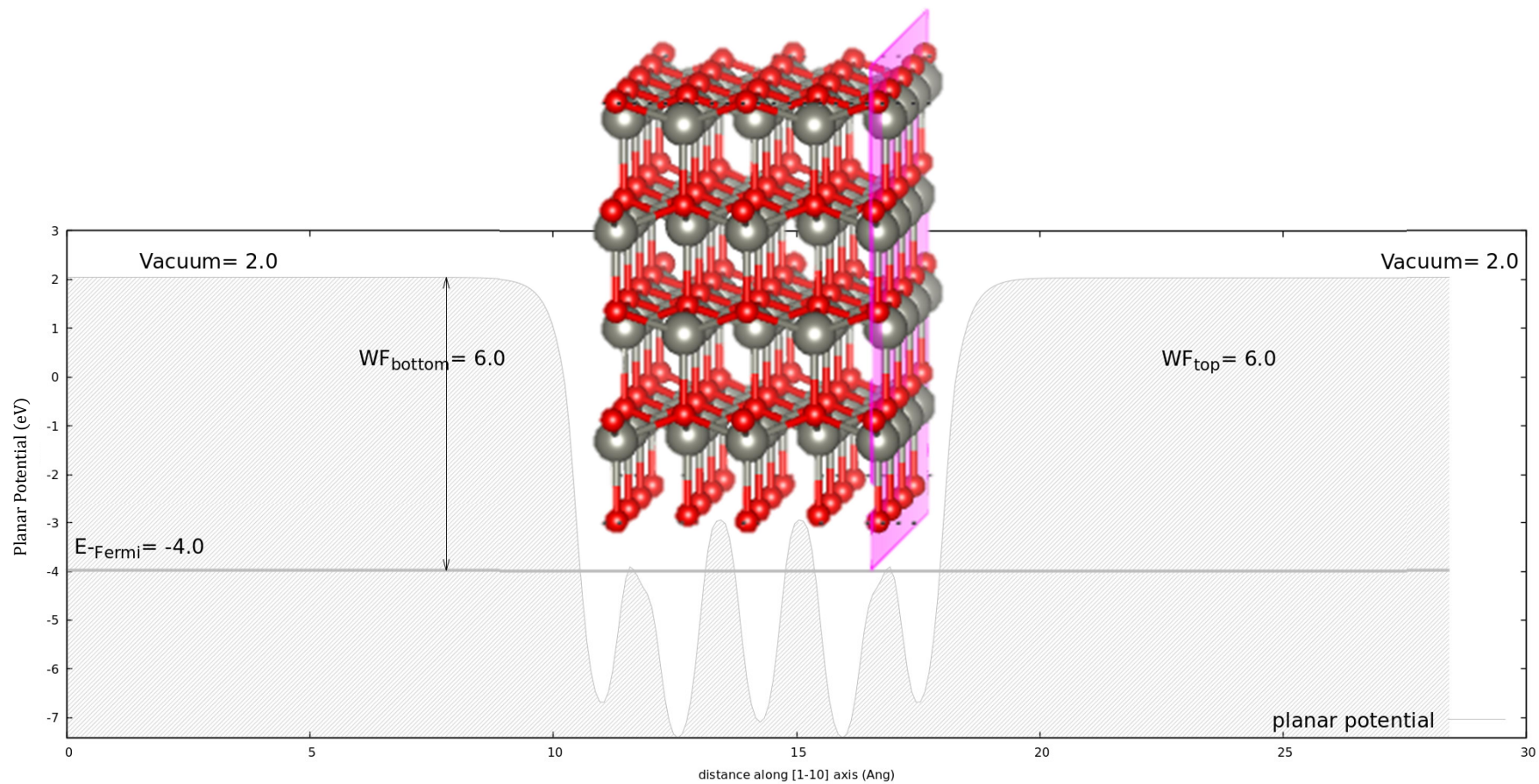
Σχήμα 6-9 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (00 $\bar{1}0$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 20% επικάλυψη με νερό



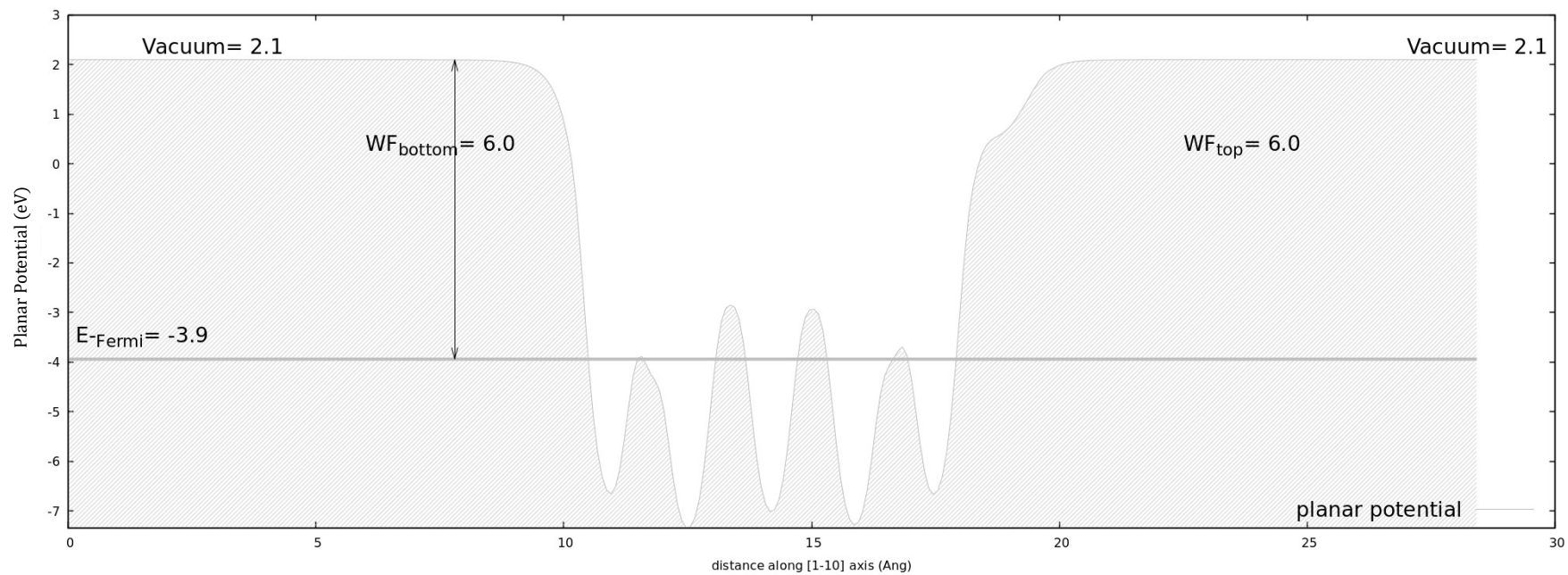
Σχήμα 6-10 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (00 $\bar{1}0$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 40% επικάλυψη με νερό



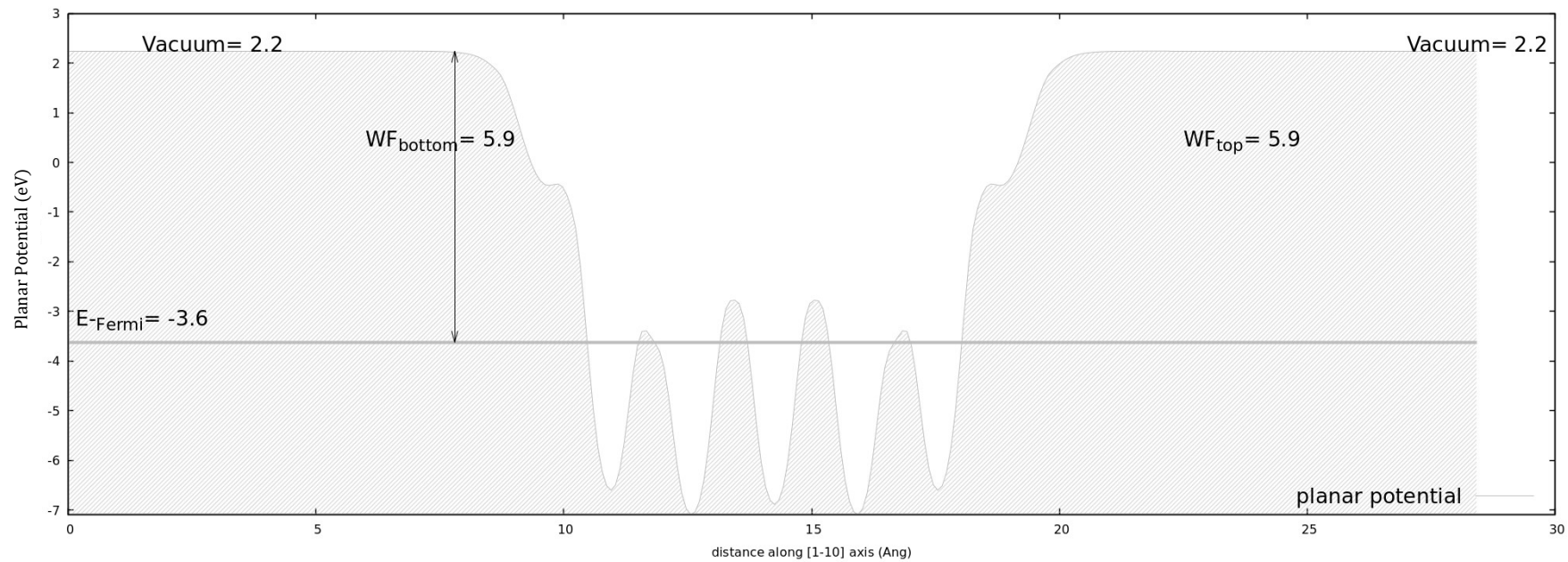
Σχήμα 6-11 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (00 $\bar{1}0$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 60% επικάλυψη με νερό



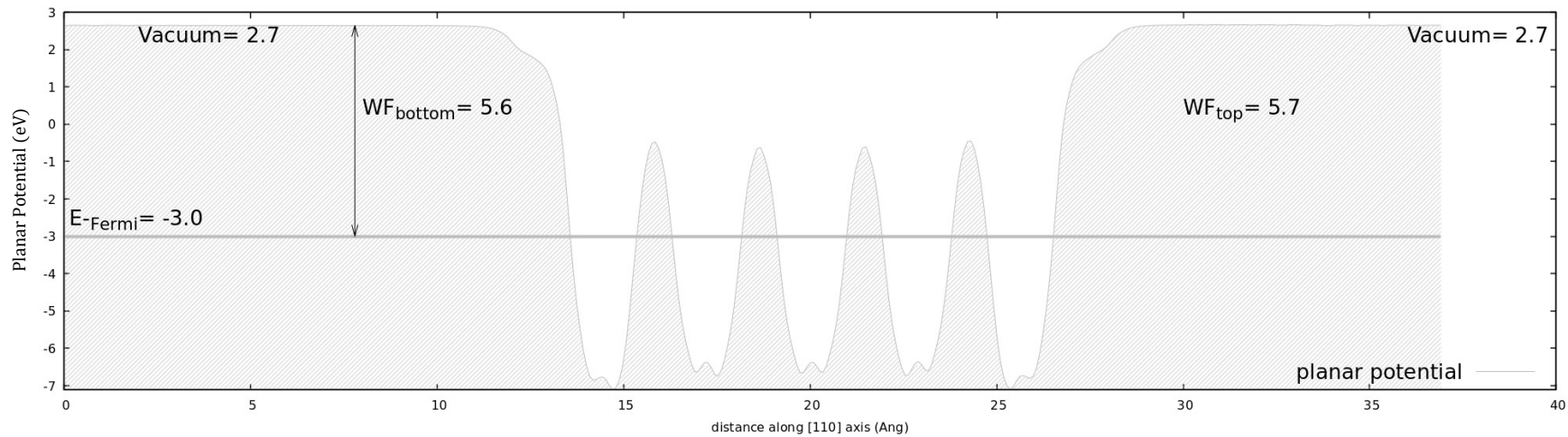
Σχήμα 6-12 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια ($1\bar{1}00$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για τον άθικτο κρύσταλλο



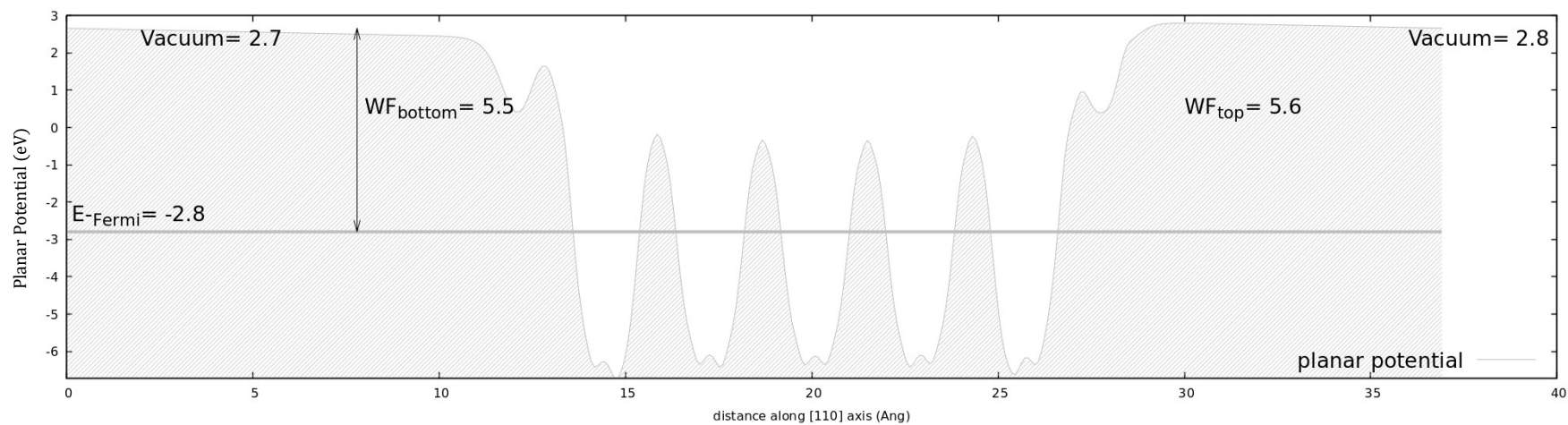
Σχήμα 6-13 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια ($1\bar{1}00$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 9% επικάλυψη με νερό



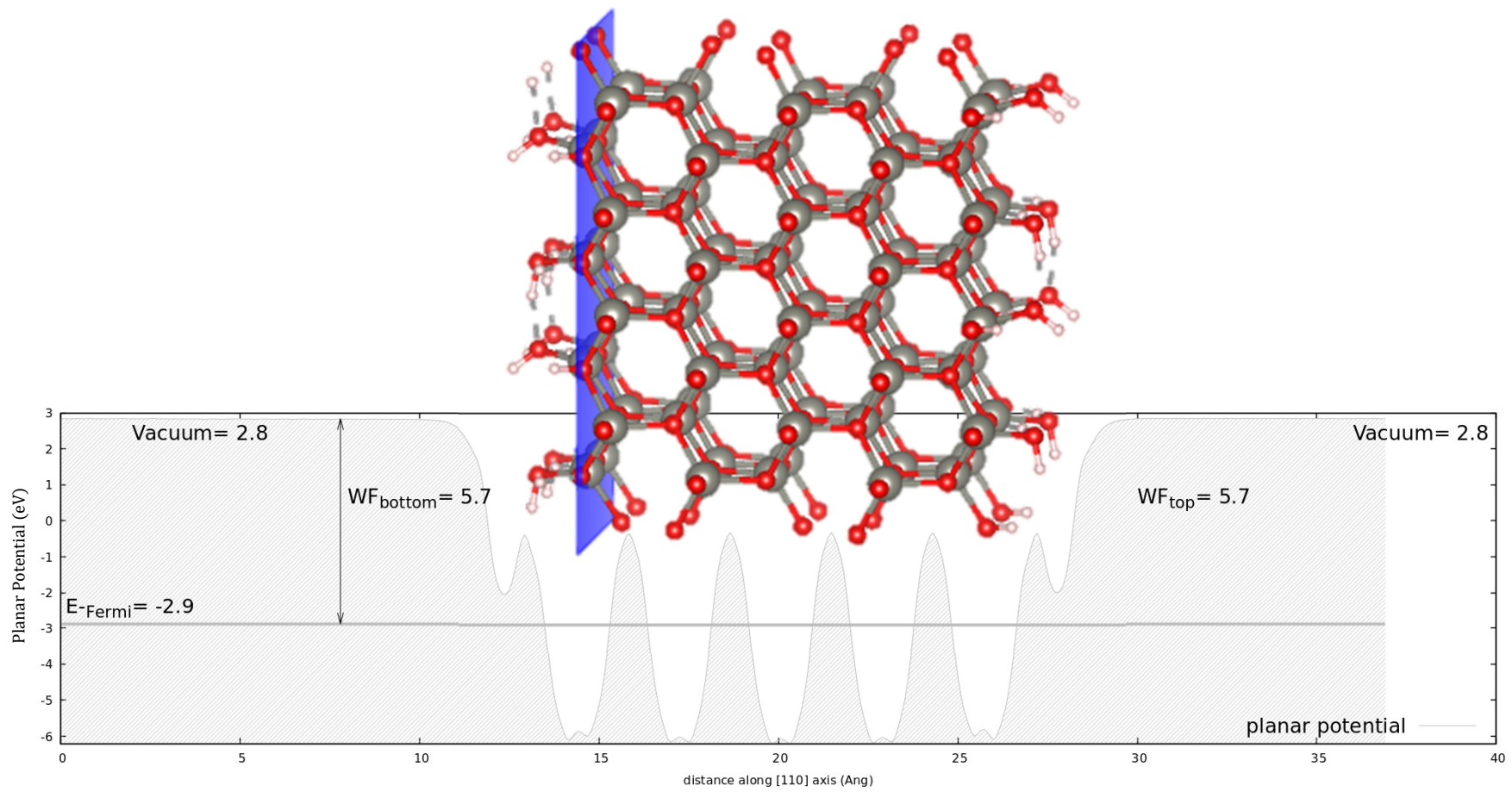
Σχήμα 6-14 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια ($1\bar{1}00$) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 19% επικάλυψη με νερό (γ)



Σχήμα 6-15 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (11 $\bar{2}$ 0) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 6% επικάλυψη με νερό



Σχήμα 6-16 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια (11 $\bar{2}$ 0) του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 25% επικάλυψη με νερό

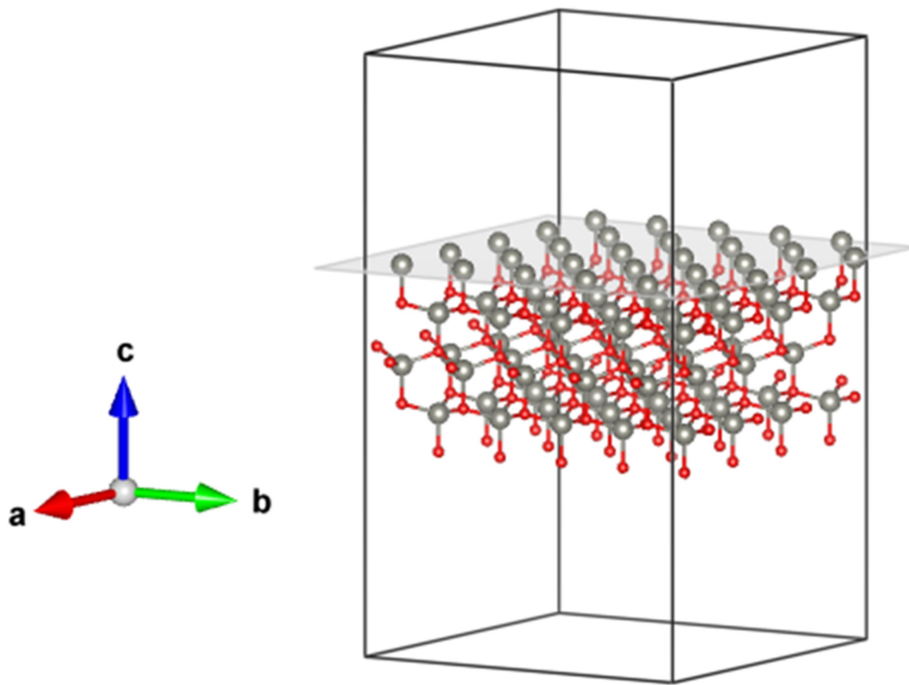


Σχήμα 6-17 - Γραφική αναπαράσταση του έργου εξόδου κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια $(11\bar{2}0)$ του χαμηλοδιάστατου ZnO με δομή βουρτσίτη για 50% επικάλυψη με νερό

6.2.1.3.2 Προσρόφηση μορίων νερού στην ελεύθερη επιφάνεια (0001) του χαμηλοδιάστατου ZnO

Η υπερκυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς αυτής της υποενότητας αναπαρίστανται στο Σχήμα 6-18.

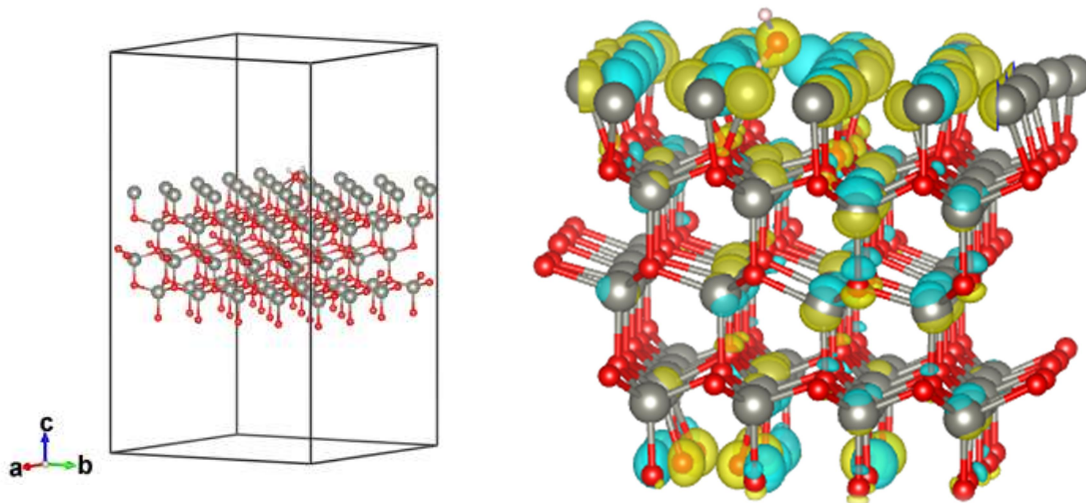
Η δημιουργία της ελεύθερης επιφάνειας (0001) υποβάλλεται σε χαλάρωση (χωρίς αξιοσημείωτες αλλαγές στη κρυσταλλική δομή) και επιφέρει θερμοδυναμική σταθερότητα.



Σχήμα 6-18 - Αναπαράσταση της υπερκυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς αυτής της ενότητας. Η ελεύθερη επιφάνεια (0001) επισημαίνεται με γκρι σκίαση
Μελετήθηκαν οι πιθανές θέσεις προσρόφησης ενός μορίου νερού στην ελεύθερη επιφάνεια και διαπιστώθηκε ότι η θέση που οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης:

1. Βρίσκεται πλησίον ενός υπάρχοντος δεσμού Zn-O επί της ελεύθερης επιφάνειας
2. Βρίσκεται σε απόσταση 1.5 Å κατά τον άξονα c πάνω από το επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας
3. Ο δεσμός O-H του μορίου νερού σχηματίζει απόκλιση 45° με το επίπεδο της ελεύθερης επιφάνειας

Όταν ένα μόριο νερού προσροφάται στην ελεύθερη επιφάνεια του ZnO, σχηματίζεται χημικός δεσμός ανάμεσα στο άτομο οξυγόνου από το μόριο νερού και στο πλησιέστερο άτομο ψευδαργύρου από τον ημιαγωγό. Ο χημικός δεσμός προκαλεί έντονη μεταβολή στην πυκνότητα φορτίου τοπικά, γύρω από το δεσμό, αλλά και ευρύτερα, πάνω στις ελεύθερες επιφάνειες (0001) και (000 $\bar{1}$) (Σχήμα 6-19). Η ευρύτερη μεταβολή στην πυκνότητα φορτίου επεξηγείται από το γεγονός ότι οι ελεύθερες επιφάνειες είναι πολωμένες και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.



Σχήμα 6-19 - Αποτύπωση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στο χαμηλοδιάστατο ZnO εξαιτίας της επιφανειακής προσρόφησης ενός μορίου νερού στην επιφάνεια (0001). Η μεταβολή προκύπτει από την ανακατανομή των ηλεκτρονίων κατά το σχηματισμό δεσμού με το μόριο νερού. (Zn: γκρι σφαίρες, O: κόκκινες σφαίρες, H: λευκές σφαίρες, θετική πυκνότητα φορτίου: θαλασσί, αρνητική πυκνότητα φορτίου: κίτρινο)

Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι πιθανές θέσεις προσρόφησης δεύτερου μορίου νερού στην ελεύθερη επιφάνεια και διαπιστώθηκε ότι η θέση που οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια είναι απομακρυσμένη από την πρώτη ατέλεια (4). Υπό τις συνθήκες (1-4) εισήχθησαν σταδιακά στο πλέγμα έως και 6 μόρια νερού. Για τη μελέτη της προσρόφησης των μορίων νερού στην ελεύθερη επιφάνεια, επιστρατεύθηκαν τα μεγέθη που περιγράφονται στην προηγούμενη υπό-ενότητα:

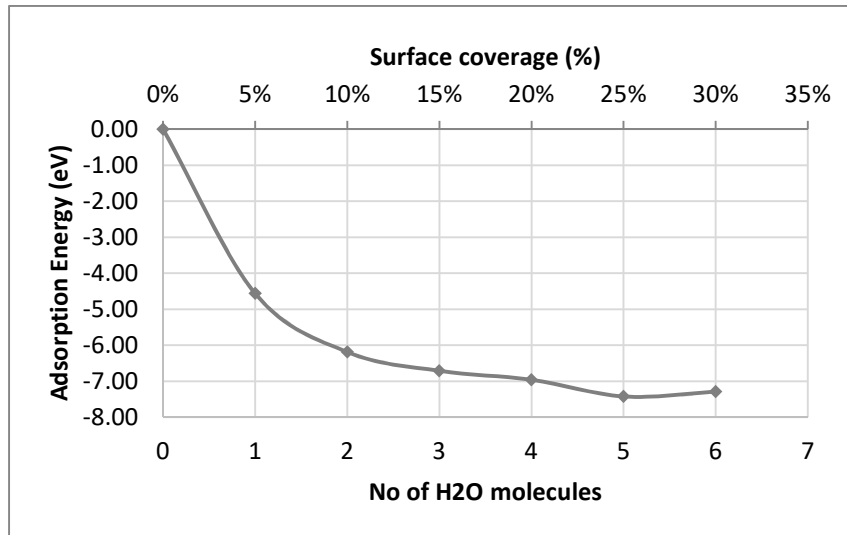
- Η ενέργεια προσρόφησης μορίων νερού στην επιφάνεια του τέλει πλέγματος, και
- Η ενέργεια συνοχής μεταξύ μιας νέας ατέλειας και μίας υπάρχουσας διαμόρφωσης

Η εξέλιξη των ως άνω μεγεθών αποτυπώνεται στον Πίνακα 6-2.

#adsorbed molecules	H ₂ O	Degree of surface coverage	E _{ads} (eV)	E _i (eV)
0		0%		
1		5%	-4.56	0.00
2		10%	-6.19	2.95
3		15%	-6.71	4.08
4		20%	-6.96	4.18
5		25%	-7.42	3.88
6		30%	-7.29	4.39

Πίνακας 6-2 - Εξάρτηση της ενέργειας προσρόφησης, E_{ads}, από τον αριθμό μορίων νερού που αντιδρούν με την ελεύθερη επιφάνεια (0010) του ZnO και εξέλιξη της ενέργειας συνοχής, E_i, ενός μορίου νερού με την υπάρχουσα διαμόρφωση

Αύξων αριθμός μορίων νερού συνεπάγεται χαμηλότερη ενέργεια προσρόφησης στην ελεύθερη επιφάνεια, η οποία σταδιακά συγκλίνει στα 7 eV για βαθμό επιφανειακής επικάλυψης άνω του 15% (Σχήμα 6-20). Η προσρόφηση νερού είναι εξώθερμη διαδικασία (αρνητικό πρόσημο).



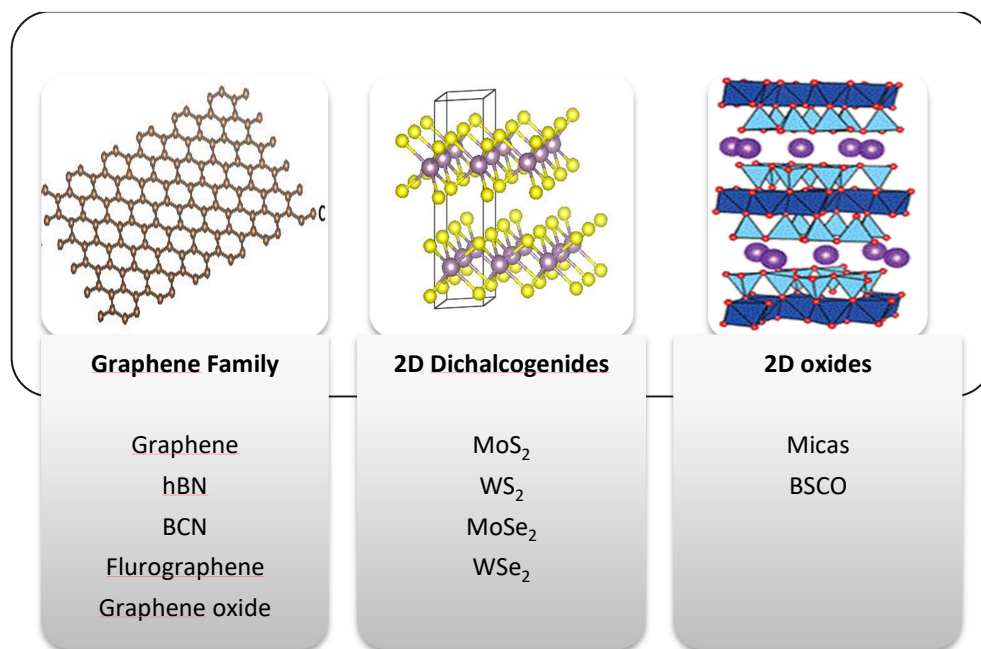
Σχήμα 6-20 - Εξάρτηση από των αριθμό μορίων νερού της ενέργειας προσρόφησης στην ελεύθερη επιφάνεια (0010) του χαμηλοδιάστατου ZnO

7 Ετεροδομές Van der Waals

7.1 Γενικά

Ο συνδυασμός διαφορετικών δισδιάστατων υλικών στις επονομαζόμενες ετεροδομές van der Waals (vdW) είναι ένα πεδίο που συγκεντρώνει το πρόσφατο ερευνητικό ενδιαφέρον με σκοπό την παρασκευή νέων συστημάτων με ποικιλία λειτουργιών. Τα διχαλκογενίδια έχουν πρωτοστατήσει μέχρι τώρα στις σχετικές μελέτες.

Στην ενότητα αυτή εξετάζονται ετεροδομές van der Waals οι οποίες αποτελούν συνδυασμό στρωμάτων από διαφορετικές οικογένειες υλικών, π.χ. πνικτίδια και υλικά με βάση το πυρίτιο. Μελετάται η στοιβαξη δισδιάστατων υλικών, όπως το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (hBN), το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου, τα διχαλκογενίδια, δισδιάστατα οξείδια και φυσικά το γραφένιο με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και ηλεκτρονική συμπεριφορά (Σχήμα 7-1).



Σχήμα 7-1 -Οικογένειες υλικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων ετεροδομών Van der Waals

Στο επίπεδο κάθε υμενίου, αναπτύσσονται ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί. Τα διαφορετικά επίπεδα των υλικών συγκρατούνται μεταξύ τους με σχετικά ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις van der Waals.

Η επιλογή και αλληλουχία των δισδιάστατων υμενίων διαμορφώνει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού, το οποίο μπορεί να είναι κατά βούληση από μονωτής μέχρι ημιαγωγός. Επιπλέον, μπορεί να εμφανίζει μαγνητική συμπεριφορά [144]. Ως αποτέλεσμα,

οι ετεροδομές van der Waals επιστρατεύονται σε μία ευρύτατη γκάμα εφαρμογών, όπως λιπαντικά, καταλύτες, φωτοβολταϊκά στοιχεία και συσσωρευτές ενέργειας [144], [145], [146], [147], [148], [149].

Στον αντίποδα, η θερμοκρασία τήξης των σύνθετων υλικών μειώνεται σημαντικά όταν μειώνεται το πάχος τους, ενώ οι ελεύθερες επιφάνειές τους χρειάζονται συνήθως αδρανοποίηση για να αποφευχθεί η οξείδωση και η επιμόλυνση με προσμίξεις [145]

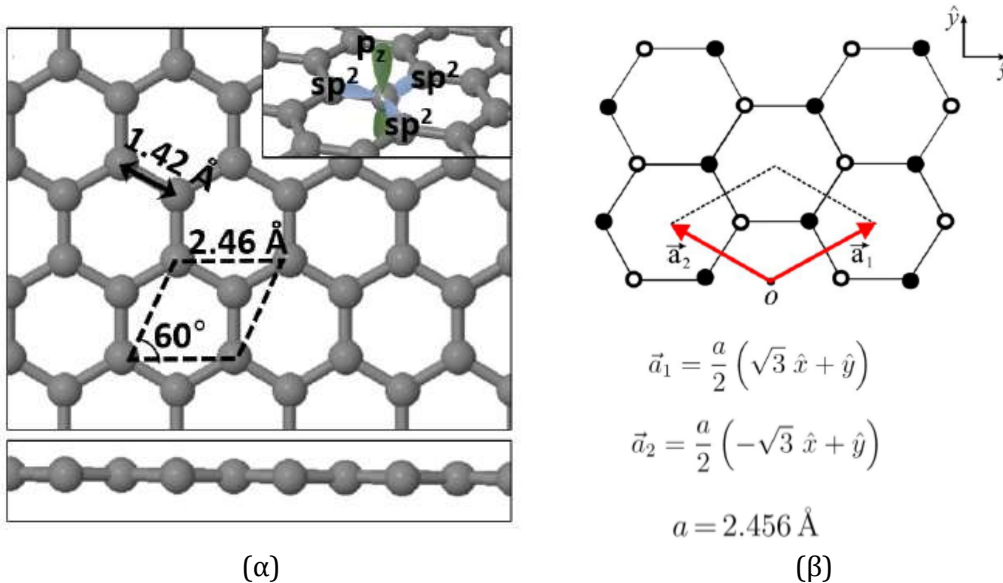
7.1.1 Κρυσταλλική Δομή

Ακολουθώς, αναλύονται πέντε δισδιάστατα υλικά με παρόμοια κρυσταλλική δομή και πλεγματική σταθερά a (Πίνακας 7-1): το γραφένιο, το διθειούχο μολυβδαίνιο, το σιλισάνιο, το γερμανάνιο και ο σεληνιούχος σίδηρος.

Δισδιάστατο υλικό	Πλεγματική σταθερά a (Å)	
	Αριθμητικά αποτελέσματα	Άλλες Εργασίες
Γραφένιο (GIC)	2.46	2.46 [146]
Σιλισάνιο (C-SiH)	3.90	3.90 [147]
Γερμανάνιο (C-GeH)	4.06	4.06 [147]
Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS ₂)	3.20	3.195 [148]
Σεληνιούχος Σίδηρος (a-FeSe)	3.77	3.77 [149]

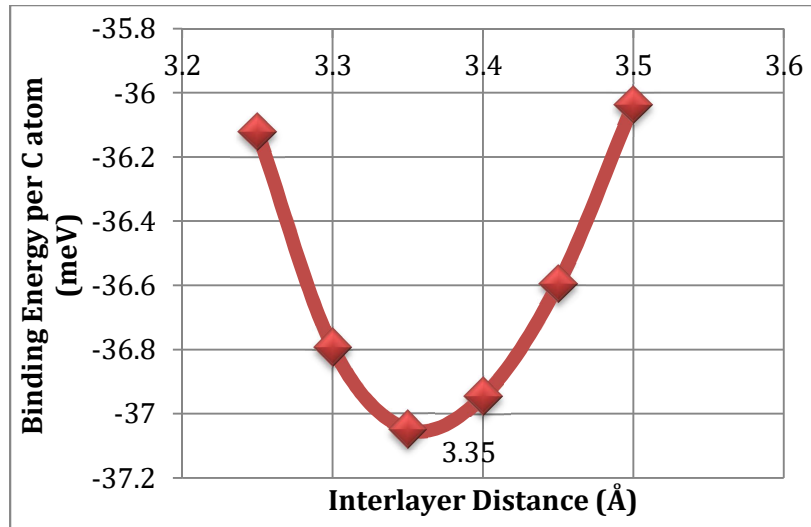
Πίνακας 7-1 - Δισδιάστατα υλικά με παρόμοια πλεγματική σταθερά

Το γραφένιο είναι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, όπου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς σχηματίζοντας ένα πλήρως επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα κηρήθρας (honeycomb) (Σχήμα 7-2).



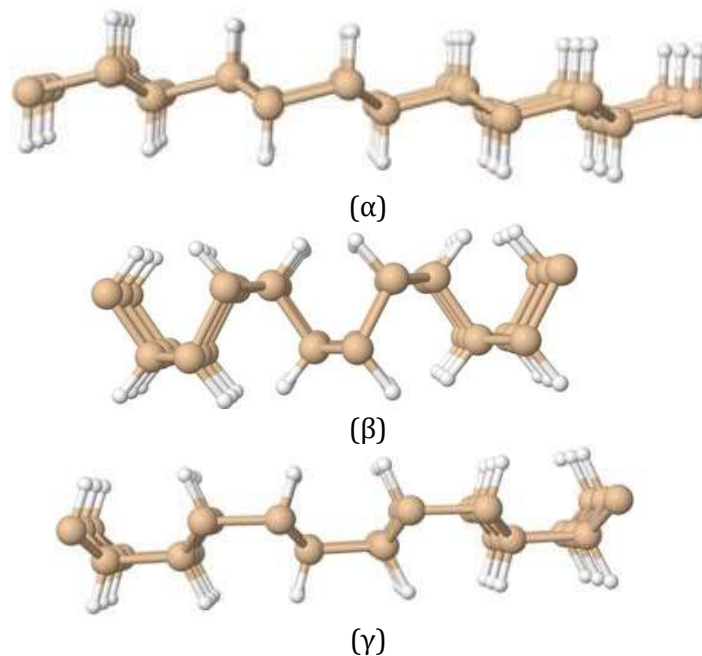
Σχήμα 7-2 - Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου και η αναπαράσταση του sp^2 υβριδισμού που συνδέει τα άτομα του άνθρακα μεταξύ τους (α) και τα θεμελιώδη διανύσματα \vec{a}_1 , \vec{a}_2 της μοναδιαίας κυψελίδας (β) [146].

Πρόκειται στην πραγματικότητα για ένα φύλλο γραφίτη, η απομόνωση του οποίου -αν και είχε μελετηθεί θεωρητικά από το 1947 [150]- πραγματοποιήθηκε πειραματικά το 2004 αποσπώντας Νόμπελ Φυσικής [151]. Αναλυτικότερα, τα φύλλα του γραφιτικού κρυστάλλου συνδέονται μεταξύ της με δυνάμεις van der Waals (Σχήμα 7-3) και είναι εφικτό να απομονωθούν με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης. Έτσι παρασκευάζεται η λεπτότερη δυνατή μεμβράνη (με πάχος μόλις ένα άτομο) με ελάχιστο βάρος και με τη χαρακτηριστική αντοχή του άνθρακα [151].



Σχήμα 7-3 - Θεωρητικός υπολογισμός της ενέργειας συνοχής γειτονικών φύλων γραφίτη. Το ελάχιστο της ενέργειας, 37 meV, επιτυγχάνεται όταν η απόσταση των φύλων γίνει 3.35 Å. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με το πείραμα [152]

Το σιλισάνιο (silicane, SiH) είναι παράγωγο του πυριτίου. Συνίσταται από ένα εξαγωνικό (honeycomb) στρώμα πυριτίου, του οποίου οι ακόρεστοι δεσμοί έχουν καταληφθεί από άτομα υδρογόνου. Το σιλισάνιο κρυσταλλώνεται σε τρεις μορφές: chair (C), washboard (W) και boat (B) (Σχήμα 7-4). Εξ αυτών, η μορφή chair (C-SiH) είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά [147].

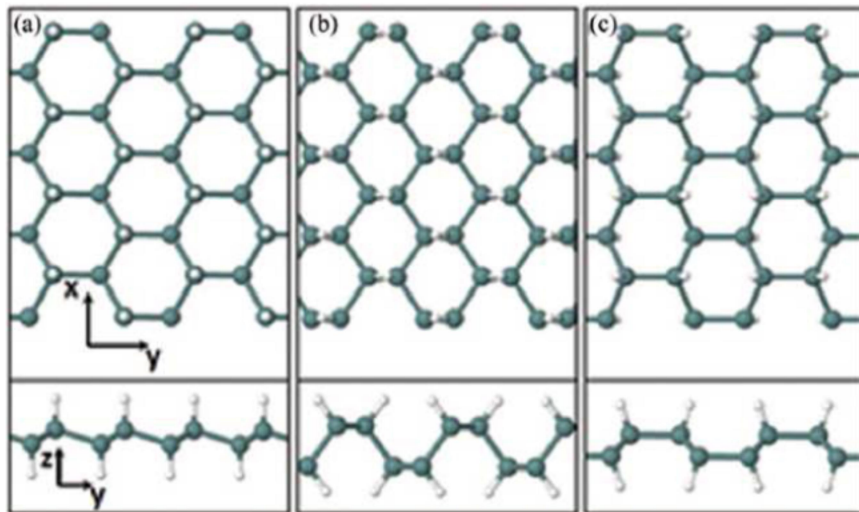


Σχήμα 7-4 - Οι διαμορφώσεις της κρυσταλλικής δομής του σιλισανίου: chair(α), washboard(β) και boat (γ) (Si: καφές σφαίρες, H: λευκές σφαίρες)

Στη διάταξη chair τα άτομα του υδρογόνου εναλλάσσονται σε αντίθετες θέσεις σε σχέση με το επίπεδο της μεμβράνης. Σε μία ενδεικτική εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα τα άτομα καταλαμβάνουν τις πλεγματικές θέσεις $Si_1: (0.667, 0.333, 0.52)$, $Si_2: (0.333, 0.667, 0.48)$, $H_1: (0.6, 0.3, 0.52+z)$, $H_2: (0.3, 0.6, 0.48+z)$ όπου $z=1.5/c$ και c η πλεγματική σταθερά κάθετα στο επίπεδο της διαμόρφωσης.

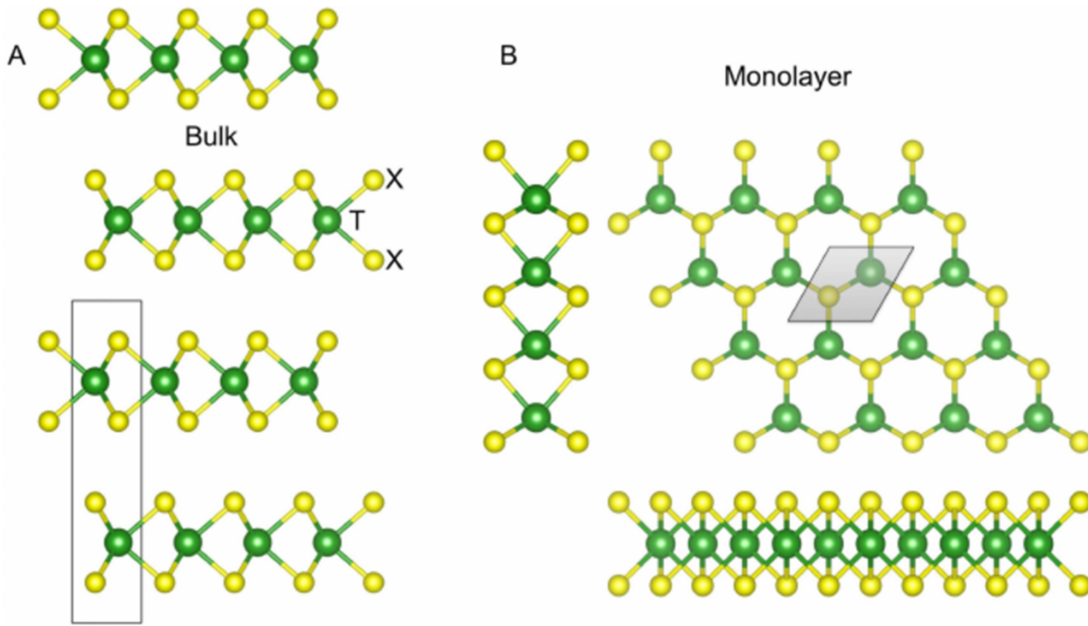
Στη διαμόρφωση washboard η μεμβράνη αποκτά διάταξη zig-zag και τα άτομα υδρογόνου εναλλάσσονται ανά δύο, πάνω και κάτω από το επίπεδο, κατά τον έναν από τους δύο άξονες του επιπέδου.

Στη διαμόρφωση boat η μεμβράνη εμφανίζει παραλλαγή στη διάταξη zig-zag και τα άτομα υδρογόνου εναλλάσσονται ανά, πάνω και κάτω από το επίπεδο, κατά τον έναν από τους δύο άξονες του επιπέδου. Το γερμανάνιο (germanane, GeH) είναι η επέκταση της χημικής τροποποίησης του πυριτίου στο γερμάνιο [147]. Όπως και το σιλισάνιο, κρυσταλλώνεται στις μορφές chair, washboard και boat (Σχήμα 7-5). Εξ αυτών, η μορφή chair είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά [146], [147].



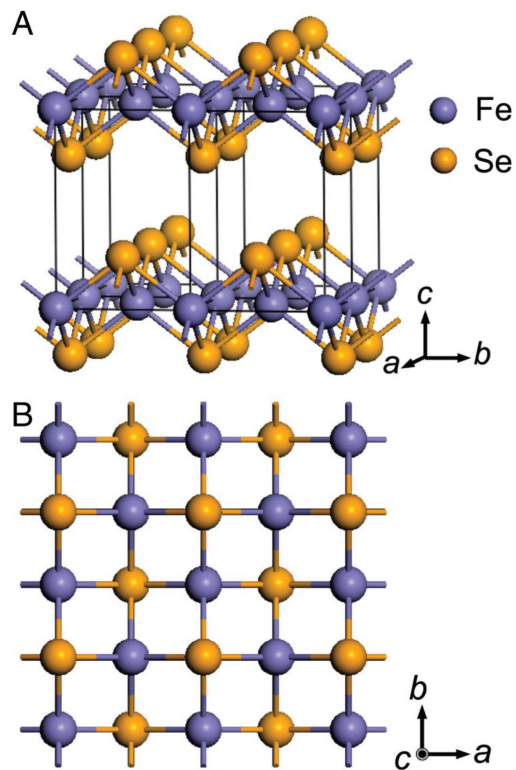
Σχήμα 7-5 - Οι διαμορφώσεις της κρυσταλλικής δομής γερμανανίου: chair(α), washboard(β) και boat (γ) (Ge: πράσινες σφαίρες, H: λευκές σφαίρες) [147]

Το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS_2) είναι τυπικός αντιπρόσωπος της οικογένειας των διχαλκογενιδίων. Τα δι-χαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (Σχήμα 7-6) έχουν εξαγωνική συμμετρία και ανήκουν στην ομάδα $P63/mmc$. Σε κάθε στρώμα το υλικού υπάρχουν τρία ατομικά επίπεδα: Στο κεντρικό επίπεδο βρίσκονται οι πλεγματικές θέσεις του μετάλλου μετάπτωσης (εν προκειμένω Mo) ενώ εκατέρωθεν αναπτύσσονται ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί με τα επίπεδα των χαλκογόνων (εν προκειμένω S). Οι θέσεις Wyckoff που καταλαμβάνουν τα άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα του υλικού σε 3D κρυσταλλική μορφή είναι $Mo:(0,0,0)$, $S:(1/3,2/3,1/2)$, $S:(2/3,1/3,1/2)$.



Σχήμα 7-6 - Η κρυσταλλική δομή διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης (T: μέταλλο μετάπτωσης, X: χαλκογόνο). Η εικόνα αναπαριστά τη μοναδιαία κυψελίδα για το υλικό σε ελεύθερη κρυσταλλική μορφή (A) και σε δισδιάστατη μορφή (B) [153]

Ο σεληνιούχος σίδηρος (α -FeSe) είναι ένα υπεραγώγιμο χαλκογενίδιο του σιδήρου. Κρυσταλλώνεται σε τετραγωνική δομή και ανήκει στην ομάδα $P4/nmm$ (Σχήμα 7-7). Τα άτομα της μοναδιαίας κυψελίδας καταλαμβάνουν τις θέσεις Fe: $(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0)$ και Se: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_{Se})$, όπου z_{Se} είναι η απόσταση του χαλκογόνου από το επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα σιδήρου.

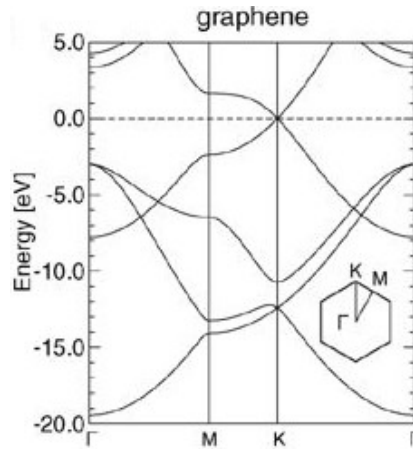


Σχήμα 7-7 - Κρυσταλλική δομή a-FeSe. Αποψη της κυψελίδας του υλικού σε 3D κρυσταλλική μορφή, όπου τα τετραεδρικά επίπεδα συνδέονται με ασθενείς δεσμούς Van der Waals (A) και κάτοψη της κυψελίδας όπου διακρίνεται η τετραγωνική κρυσταλλική δομή (B) [154]

7.1.2 Ηλεκτρονικές και Μαγνητικές Ιδιότητες

Στο γραφένιο, κάθε άτομο άνθρακα (με ηλεκτρονιακή δομή [He] $2s^2 2p^2$) χαρακτηρίζεται από sp^2 υβριδισμό (Σχήμα 7-2α, ένθετο) και προσφέρει στους πλησιέστερους γείτονές του τη δυνατότητα μετωπικής επικάλυψης στο επίπεδο με τρία sp^2 τροχιακά και πλευρικής επικάλυψης κάθετα στο επίπεδο με ένα p_z τροχιακό.

Από τη μετωπική επικάλυψη των sp^2 τροχιακών γειτονικών ατόμων C σχηματίζονται ισχυροί σ δεσμοί που χαρίζουν στο γραφένιο την χαρακτηριστική μηχανική σταθερότητα και αντοχή του. Από την πλευρική επικάλυψη γειτονικών ατόμων C του εναπομείναντος p_z τροχιακού σχηματίζονται ασθενέστεροι π δεσμοί, οι οποίοι χαρίζουν στο γραφένιο ευκινησία φορέων καθώς και τις πολύτιμες ηλεκτρονιακές του ιδιότητες, οι οποίες αποτυπώνονται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ως “κώνος Dirac” (Σχήμα 7-8)

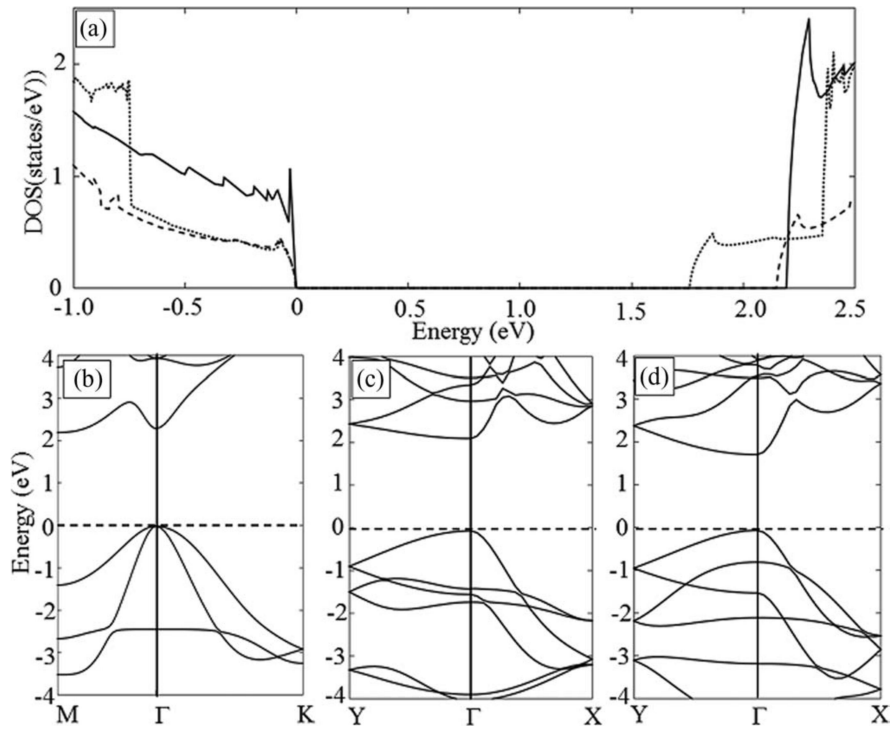


Σχήμα 7-8 - Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γραφενίου [155]

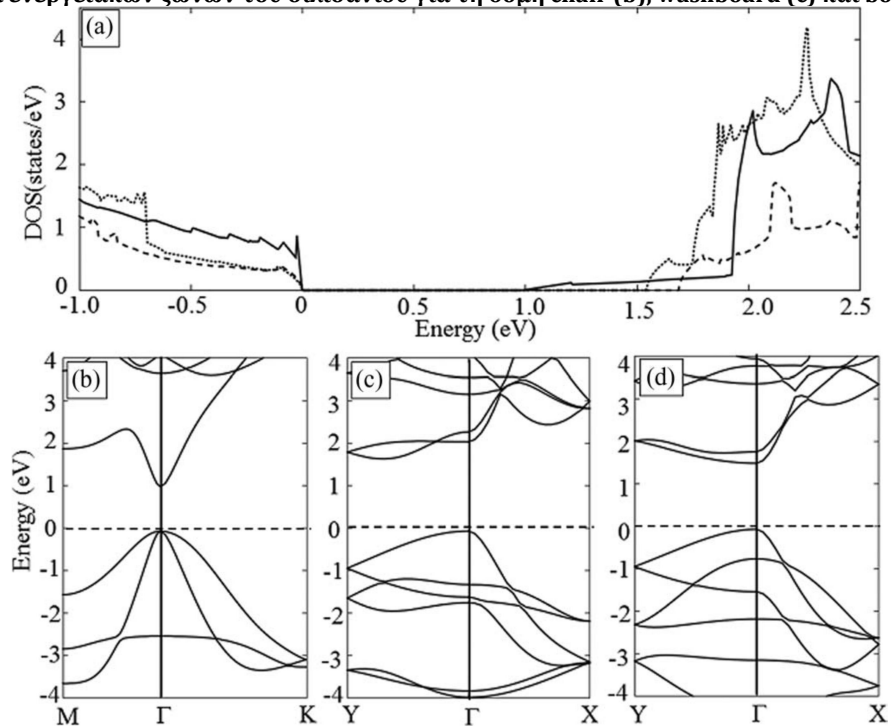
Σημειώνεται ότι ο υβριδισμός sp^2 μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο γραφένιο επιτρέπει την επίπεδη διαμόρφωση και τη δημιουργία εξαιρετικά λεπτών μεμβρανών.

Το πυρίτιο και το γερμάνιο είναι υλικά που χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών. Σχηματίζουν υβριδισμό sp^3 που οδηγεί σε τέσσερα sp τροχιακά, παρατεταμένα τετραεδρικά προς μετωπική επικάλυψη και σχηματισμό σ δεσμών. Σε χαμηλή διάσταση, δημιουργούνται ακόρεστοι δεσμοί στις κορυφές κάθε τετραέδρου. Η υδρογόνωση, προς σχηματισμό σιλισανίου και γερμανανίου αντίστοιχα, σταθεροποιεί τη δομή αυξάνοντας όμως το ελάχιστο δυνατό πάχος της μεμβράνης.

Το σιλισάνιο και το γερμανάνιο είναι εξαιρετικά συμβατά με την υπάρχουσα τεχνολογία του πυριτίου και του γερμανίου. Επιπλέον, είναι ημιαγωγοί με άμεσο ενεργειακό χάσμα (Σχήμα 7-9, Σχήμα 7-10), γεγονός που διευκολύνει την απορρόφηση και εκπομπή του φωτός.

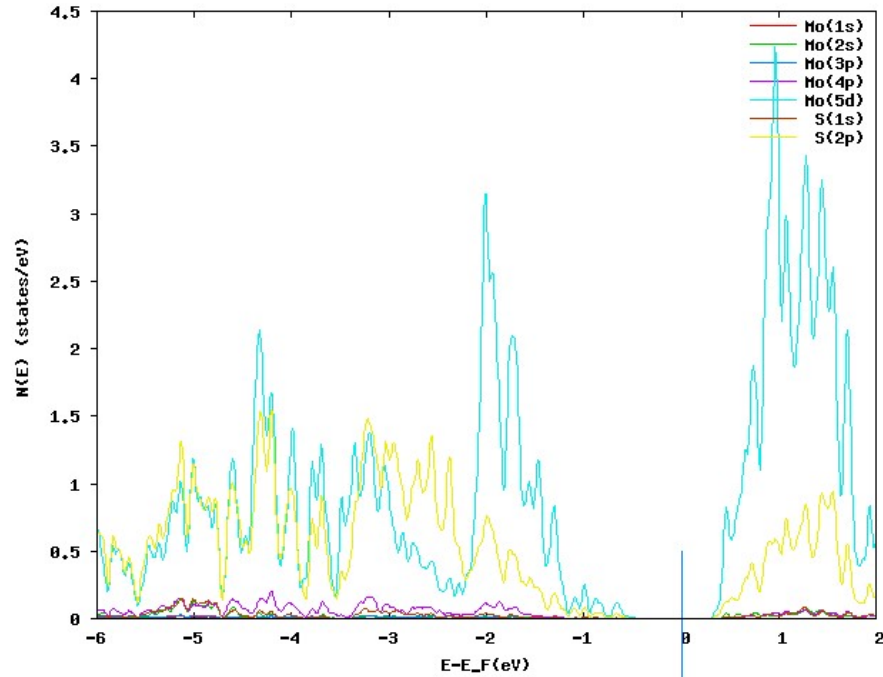


Σχήμα 7-9 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων του σιλισανίου σε διαμόρφωση chair (συνεχής γραμμή), washboard (διακεκομμένη γραμμή) και boat (διάστικτη γραμμή) (a) και διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του σιλισανίου για τη δομή chair (b), washboard (c) και boat (d) [147]

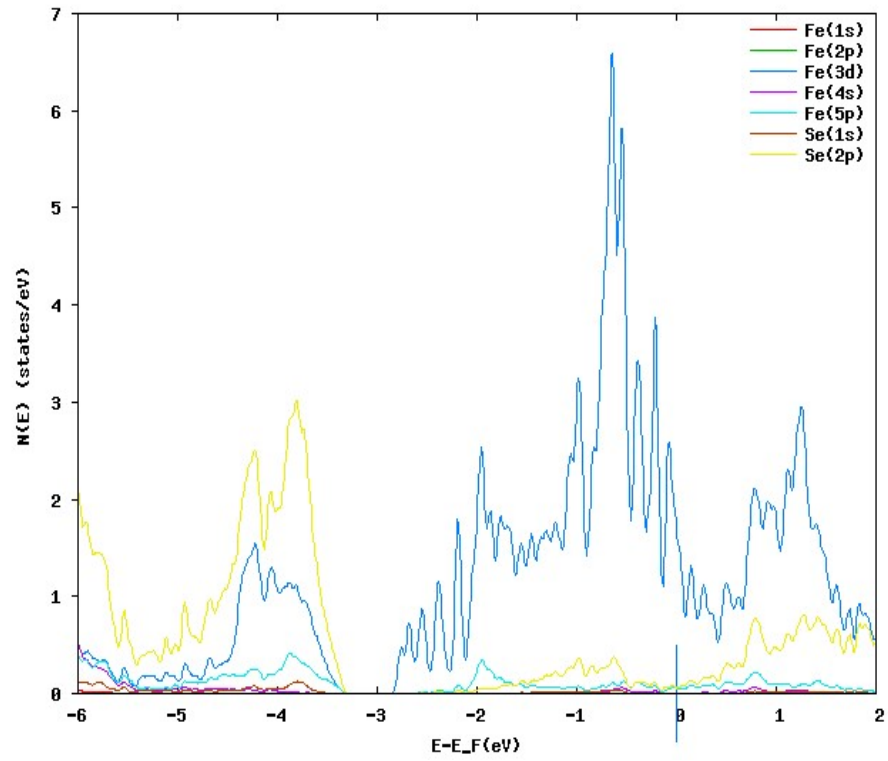


Σχήμα 7-10 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων του γερμανανίου σε διαμόρφωση chair (συνεχής γραμμή), washboard (διακεκομμένη γραμμή) και boat (διάστικτη γραμμή) (a) και διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του γερμανανίου για τη δομή chair (b), washboard (c) και boat (d) [147]

Στα χαλκογενίδια MoS_2 και FeSe ο υβριδισμός συμπεριλαμβάνει d τροχιακά του μετάλλου μετάπτωσης (Mo ή Fe). Αυτά καταλαμβάνουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στη στάθμη Fermi (Σχήμα 7-11, Σχήμα 7-12) και εγείρουν (αντι)σιδηρομαγνητική συμπεριφορά ή και υπεραγωγιμότητα (στην περίπτωση του FeSe)



Σχήμα 7-11 - Διάγραμμα πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων ανά τροχιακό για το τρισδιάστατο MoS_2



Σχήμα 7-12 - Διάγραμμα πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων ανά τροχιακό για το τρισδιάστατο FeSe

7.2 Εξεταζόμενα Προβλήματα σχετικά με τις Ετεροδομές Van der Waals

7.2.1 Θερμοδυναμική Σταθερότητα και Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ετεροδομών Van Der Waals

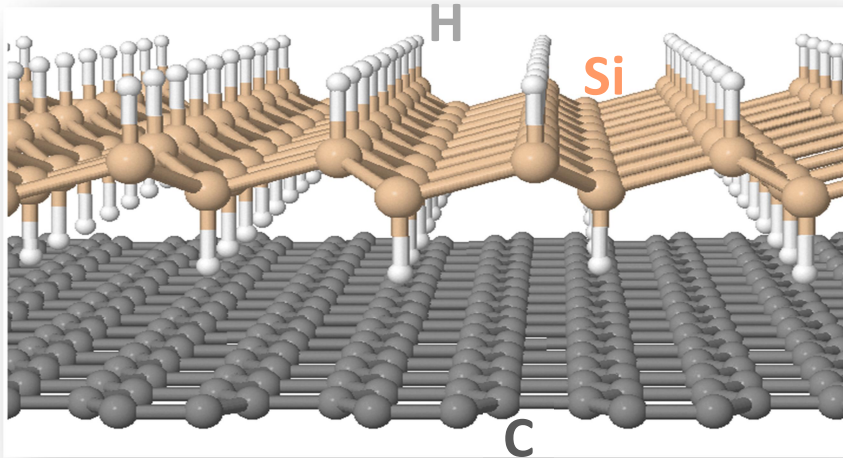
7.2.1.1 Σκοπός

Ο σκοπός είναι η μελέτη ετεροδομών van der Waals, αποτελούμενων από δισδιάστατα υλικά με επιθυμητές ιδιότητες και παρόμοια πλεγματική σταθερά, και συγκεκριμένα η διερεύνηση για την προκύπτουσα διαμόρφωση:

- Της κρυσταλλικής σταθερότητας και των πλεγματικών παραμέτρων, και
- Των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων

7.2.1.2 Μέθοδος και Καθορισμός Παραμέτρων του Προβλήματος

Θεωρήθηκε υπερκυψελίδα από δύο στρώματα διαφορετικού υλικού. Για την κατασκευή της υπερκυψελίδας, πραγματοποιήθηκε μετασχηματισμός της μοναδιαίας κυψελίδας κάθε υλικού σε ορθογωνική (Βλ. Υποενότητα 7.2.1.2.3). Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η πολλαπλότητα της μοναδιαίας κυψελίδας για κάθε στρώμα, ούτως ώστε τα δύο στρώματα να έχουν ίσες διαστάσεις. Το αντίθετο θα προκαλούσε διάταση ή αναδίπλωση του ενός στρώματος σε σχέση με το άλλο. Με βάση αρχική εμπειρική εκτίμηση, τα δύο στρώματα τοποθετήθηκαν σε απόσταση d μεταξύ τους (Σχήμα 7-13). Κάτω από το πρώτο στρώμα και πάνω από το δεύτερο στρώμα εισήχθη κενό 15 \AA .



Σχήμα 7-13 – Πλάγια όψη υπερκυψελίδας GIC (γκρι σφαίρες) με silicane (Si: καφέ σφαίρες, H: λευκές σφαίρες). Η απόσταση d μετράται από τη z συνιστώσα των ατόμων του άνθρακα μέχρι την πλησιέστερη z συνιστώσα των ατόμων του πυριτίου

Η ενέργεια και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες κάθε συστήματος μελετήθηκαν με τη μέθοδο DFT. Δοκιμάστηκε ένας αριθμός ψευδοδυναμικών για ενδεικτικές ετεροδομές van der Waals (Βλ. επόμενη Υποενότητα) και η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια σθένους προσομοιώθηκε με τα λεγόμενα “projected augmented waves” (PAW) ενώ θεωρήθηκε συναρτησιοειδής ανταλλαγής συσχετισμού α) τύπου GGA (PBE) και β) LDA. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals συνυπολογίστηκαν μέσω της ημιεμπειρικής προσέγγισης DFT-D2.

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος σύγκλισης της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης της υπερκυψελίδας ως προς τον αριθμό σημείων αντίστροφου χώρου και ενέργειας αποκοπής. Ελέγχθηκε ότι $6 \times 6 \times 1$ πλέγμα σημείων αντίστροφο χώρου και ενέργεια αποκοπής 47 Ry ήταν ικανή συνθήκη για αξιόπιστα αποτελέσματα (Βλ. Παράρτημα Β για διαγράμματα σύγκλισης). Θεωρήθηκε ότι τα άτομα δεν μετακινούνται κατά τον z άξονα και η υπερκυψελίδα υποβλήθηκε σε χαλάρωση.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη της απόστασης d μεταξύ των δύο στρωμάτων με σκοπό να βρεθεί η τιμή της για την οποία ελαχιστοποιείται η ενέργεια συνοχής του συστήματος,

$$E_b = \{E_{0\text{-stack}} - (E_{0\text{-layer1}} + E_{0\text{-layer2}})\} / \{\text{No. of C atoms}\}$$

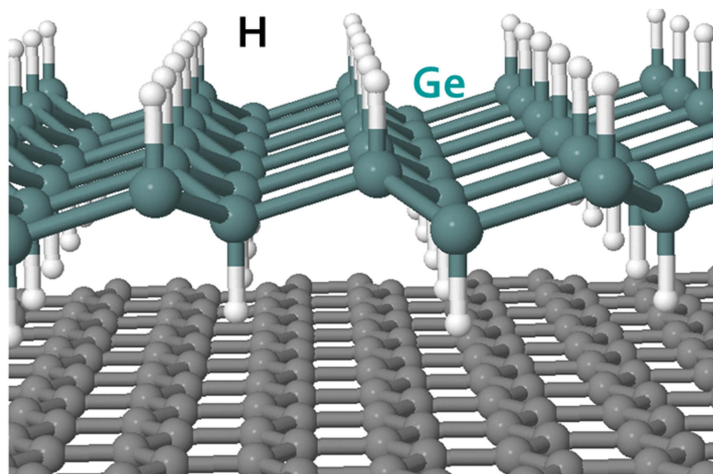
Από τον παραπάνω ορισμό, αρνητική (θετική) τιμή ισοδυναμεί με έλξη (άπωση) των δύο στρωμάτων.

Αναλυτικά αποτελέσματα της ελαχιστοποίησης της ενέργειας E_b ως προς την απόσταση των επιμέρους στρωμάτων των εξεταζόμενων δομών παρατίθενται με διαγράμματα στο Παράρτημα Β.

7.2.1.3 Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

7.2.1.3.1 Ετεροδομή Γραφενίου (GIC) – Γερμανανίου (C-GeH)

Η υπερκυψελίδα που επιστρατεύθηκε για τη μελέτη της δομής γραφενίου-γερμανανίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-14. Το στρώμα του γραφενίου αποτελούνταν από 5×5 μοναδιαίες κυψελίδες και το στρώμα το γερμανανίου από 3×3 μοναδιαίες κυψελίδες. Η διαμόρφωση του γερμανανίου ήταν “chair” καθώς οδηγεί σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.

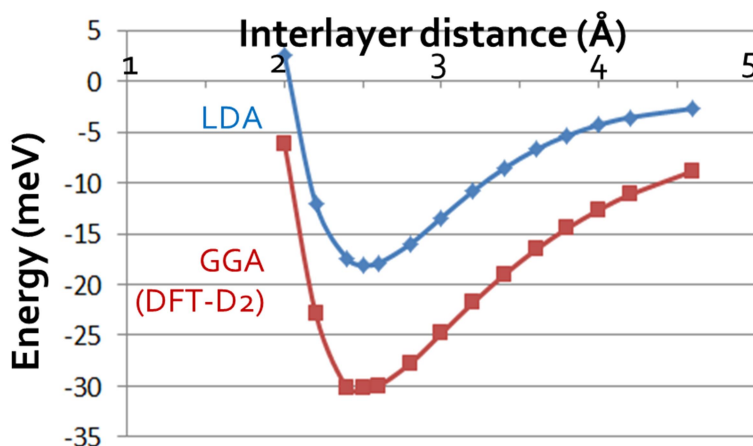


Σχήμα 7-14 - Υπερκυψελίδα της υπό μελέτη δομής GIC - C-GeH

Η παραμετρική μεταβολή της ενδιάμεσης απόστασης των δύο στρωμάτων ως προς την ενέργεια συνοχής ελέγχθηκε με:

- (1) απλό DFT και ψευδοδυναμικά τύπου LDA, καθώς και
- (2) DFT-D2 για την συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων Van der Waals και ψευδοδυναμικά τύπου GGA.

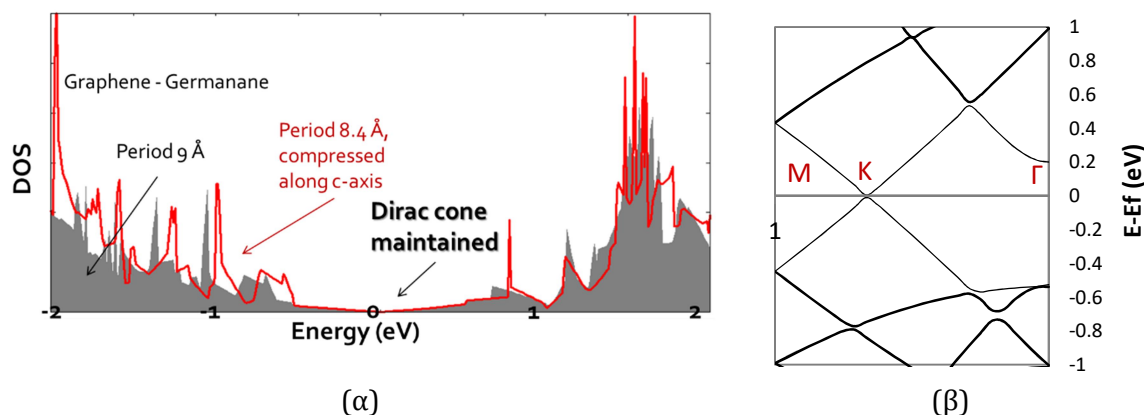
Στην περίπτωση (1) εξήχθη το συμπέρασμα ότι υπάρχει σταθερή κρυσταλλική διαμόρφωση με διαστρωματική απόσταση 2.5 Å και ενέργεια συνοχής ανά άτομο άνθρακα $E_{bind} = 18$ meV. Στην περίπτωση (2) εξήχθη το ίδιο συμπέρασμα αλλά για περίπου διπλάσια ενέργεια συνοχής ανά άτομο άνθρακα, δηλαδή $E_{bind} = 30$ meV (Σχήμα 7-15)



Σχήμα 7-15 - Γραφική παράσταση της ενέργειας συνοχής ανά άτομο άνθρακα σε σχέση με τη διαστρωματική απόσταση για τη δομή GIC - C-GeH

Η διαφορά στον υπολογισμό της ενέργειας συνοχής προκύπτει από τη συμπερίληψη ή μη των δυνάμεων van der Waals και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συνεισφορά τους στην σταθερότητα της δομής είναι πολύ σημαντική. Η δε ενέργεια συνοχής στην οποία οι δυνάμεις van der Waals οδηγούν είναι συγκρίσιμη με αυτήν του γραφένι [156].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-16, ο κώνος Dirac του γραφενίου διατηρείται στο διάγραμμα πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων για τη δομή GIC - C-GeH. Επιπλέον, ο κώνος Dirac διατηρείται για 6% συμπίεση της δομής κατά τον άξονα c (δηλαδή κάθετα στην ελεύθερη επιφάνειά της) [147].



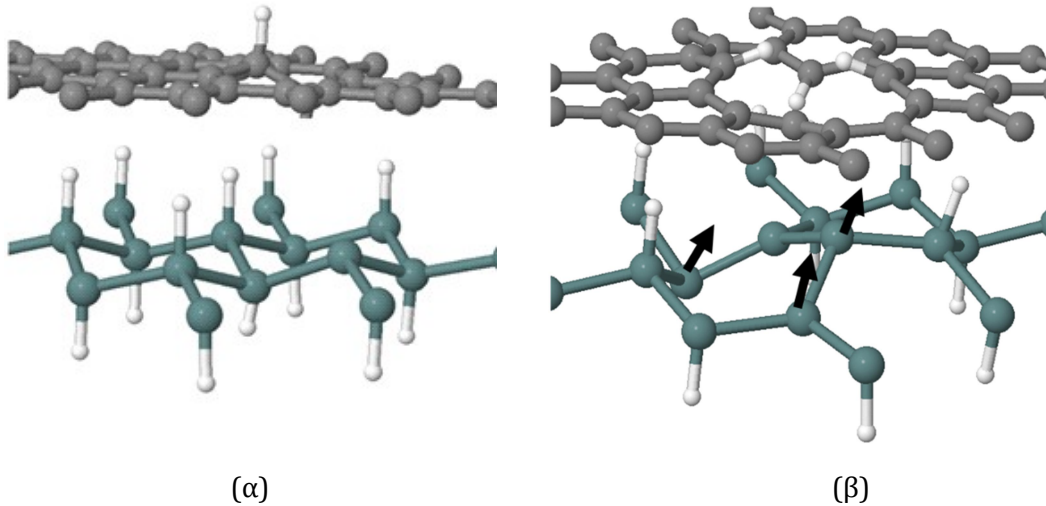
Σχήμα 7-16 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων (α) και διάγραμμα ενεργειακών ζωνών (β) για τη δομή GIC - C-GeH

Συμπεραίνεται ότι η δομή GIC - C-GeH είναι θερμοδυναμικά σταθερή και συνδυάζει την μηχανική αντοχή του γερμανίου με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου.

Τέλος, εξετάστηκε ενδεχόμενη διάχυση ατόμων υδρογόνου από το επίπεδο το γερμανανίου προς το επίπεδο του γραφενίου. Διαπιστώθηκε ότι:

Το σύστημα GIC - C-GeH παραμένει ενεργειακά σταθερό για διάχυση H⁺ προς το επίπεδο του γραφενίου. Η μετακίνηση περισσότερων ατόμων υδρογόνου επισύρει ενεργειακό κόστος (Σχήμα 7-17α)

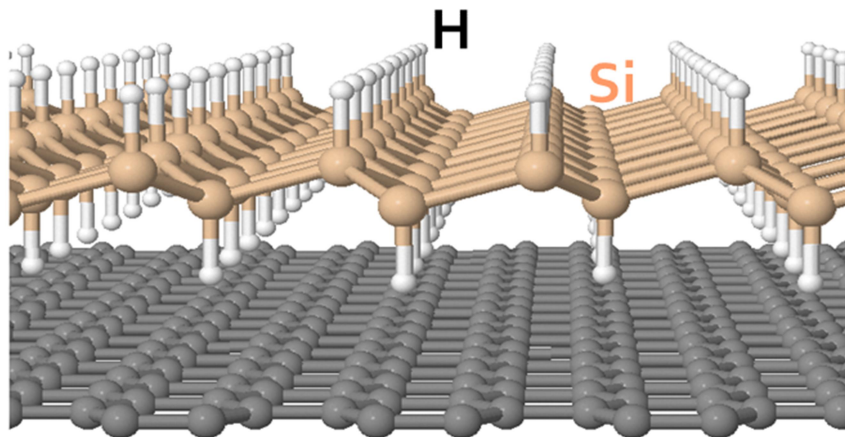
Στην περίπτωση που στο στρώμα του γραφενίου υπάρχουν διπλά κενά άνθρακα, αυτά ευνοούν τη διάχυση δύο ή τεσσάρων ατόμων υδρογόνου προς το στρώμα του γραφενίου με ενεργειακό κέρδος 1.5 και 4 eV. Η διάχυση έκτου ατόμου υδρογόνου ωστόσο, επισύρει ενεργειακό κόστος (Σχήμα 7-17β)



Σχήμα 7-17 - Διάχυση H^{+1} από το στρώμα του γερμανανίου στο στρώμα του γραφενίου (α) και περιορισμένη διάχυση ατόμων υδρογόνου προς τα διπλά κενά άνθρακα στο στρώμα του γραφενίου

7.2.1.3.2 Ετεροδομή Γραφενίου(GIC) - Σιλισανίου (C-SiH)

Η υπερκυψελίδα που επιστρατεύθηκε για τη μελέτη της δομής γραφενίου-σιλισανίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-18. Το στρώμα του γραφενίου αποτελούνταν από 8x8 μοναδιαίες μοναδιαίες κυψελίδες και το στρώμα το σιλισανίου αποτελούνταν από 5x5 μοναδιαίες κυψελίδες. Η διαμόρφωση του σιλισανίου ήταν “chair” καθώς οδηγεί σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.



Σχήμα 7-18 - Υπερκυψελίδα της υπό μελέτη δομής GIC - C-SiH

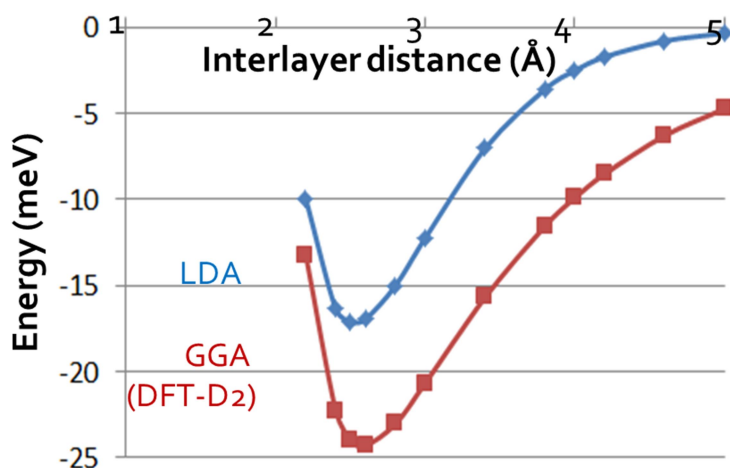
Η παραμετρική μεταβολή της ενδιάμεσης απόστασης των δύο στρωμάτων ως προς την ενέργεια συνοχής ελέγχθηκε με:

(1) απλό DFT και ψευδοδυναμικά τύπου LDA, καθώς και

(2) DFT-D2 για την συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων Van der Waals και ψευδοδυναμικά τύπου GGA.

Στην περίπτωση (1) εξήχθη το συμπέρασμα ότι υπάρχει σταθερή κρυσταλλική διαμόρφωση με διαστρωματική απόσταση 2.5 Å και ενέργεια συνοχής ανά άτομο άνθρακα $E_{\text{bind}} = 17 \text{ meV}$.

Στην περίπτωση (2) εξήχθη το συμπέρασμα ότι υπάρχει σταθερή κρυσταλλική διαμόρφωση με διαστρωματική απόσταση 2.6 Å με ενέργεια συνοχής ανά άτομο άνθρακα, δηλαδή $E_{\text{bind}} = 24 \text{ meV}$ (Σχήμα 7-19)

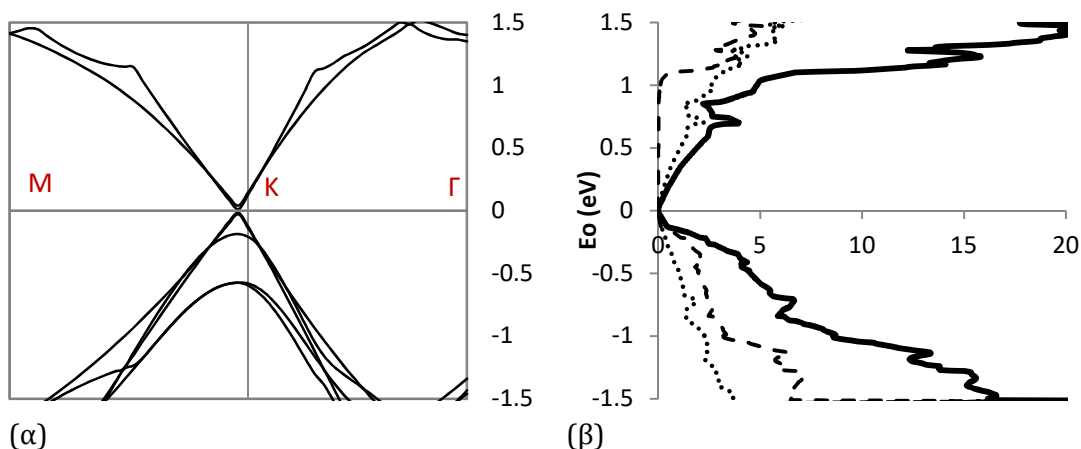


Σχήμα 7-19 - Γραφική παράσταση της ενέργειας συνοχής ανά άτομο άνθρακα σε σχέση με τη διαστρωματική απόσταση για τη δομή GIC - C-SiH

Όπως και στην προηγούμενη υπο-ενότητα, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η ύπαρξη των δυνάμεων van der Waals εξασφαλίζει την σταθερότητα της δομής. Η ενέργεια χάριν στις δυνάμεις van der Waals οδηγούν είναι συγκρίσιμη με αυτήν του γραφίτη.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-20, ο κώνος Dirac του γραφενίου διατηρείται στο διάγραμμα πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων για τη δομή GIC - C-SiH.

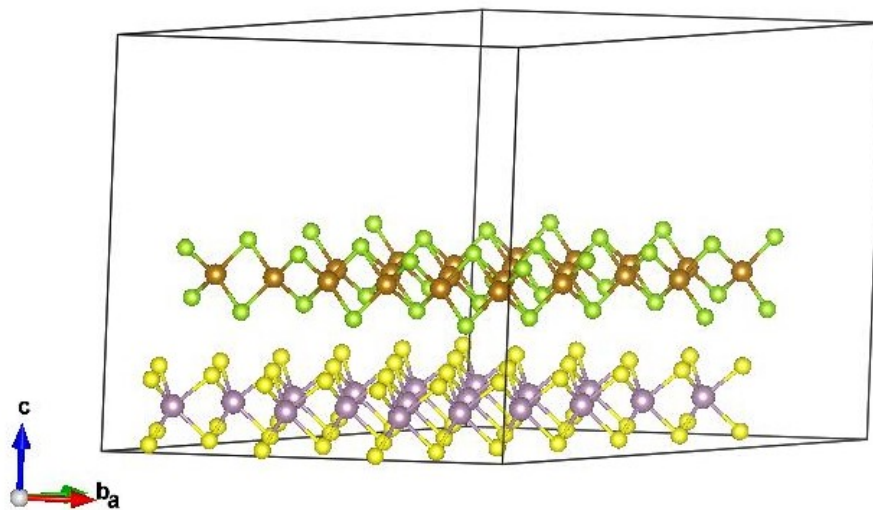
Συμπεραίνεται ότι η δομή GIC - C-SiH είναι θερμοδυναμικά σταθερή και συνδυάζει τις μηχανικές ιδιότητες του πυριτίου με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου.



(α) (β)
 Σχήμα 7-20 - Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών GIC - C-SiH (α) και διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων GIC - C-SiH (συνεχής γραμμή), C-SiH (διακεκομμένη γραμμή) και GIC (διάστικτη γραμμή) (β)

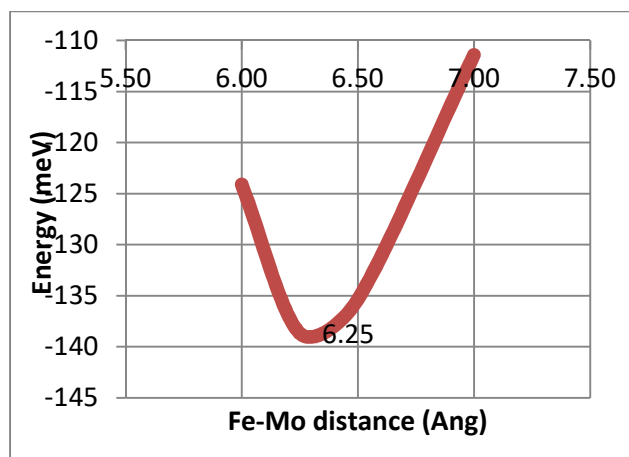
7.2.1.3.3 Ετεροδομή Σεληνιούχου σιδήρου (FeSe) – Διθειούχου μολυβδαινίου (MoS₂)

Η υπερκυψελίδα που επιστρατεύθηκε για τη μελέτη της δομής σεληνιούχου σιδήρου – διθειούχου μολυβδαινίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-14.



Σχήμα 7-21 - Υπερκυψελίδα της υπό μελέτη δομής FeSe-MoS₂

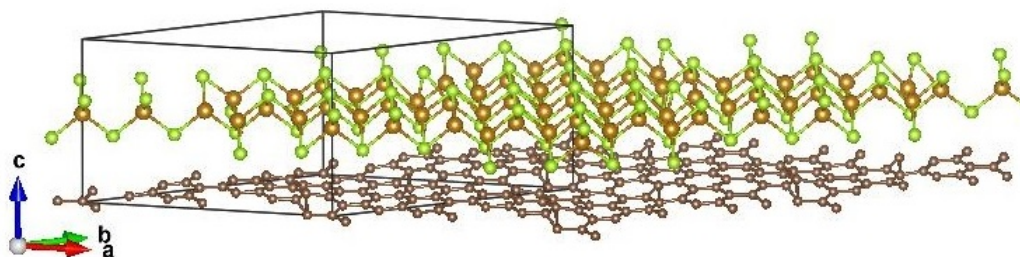
Η παραμετρική μεταβολή της ενδιάμεσης απόστασης των δύο στρωμάτων ως προς την ενέργεια συνοχής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σταθερή κρυσταλλική διαμόρφωση με διαστρωματική απόσταση 6.25 Å και ενέργεια συνοχής ανά άτομο σιδήρου $E_{\text{bind}} = 139$ meV (Σχήμα 7-22). Η τιμή αυτή είναι μία τάξη μεγέθους πιο ισχυρή από την ενέργεια συνοχής του γραφίτη.



Σχήμα 7-22 - Γραφική παράσταση της ενέργειας συνοχής ανά άτομο σιδήρου σε σχέση με τη διαστρωματική απόσταση για τη δομή FeSe-MoS₂

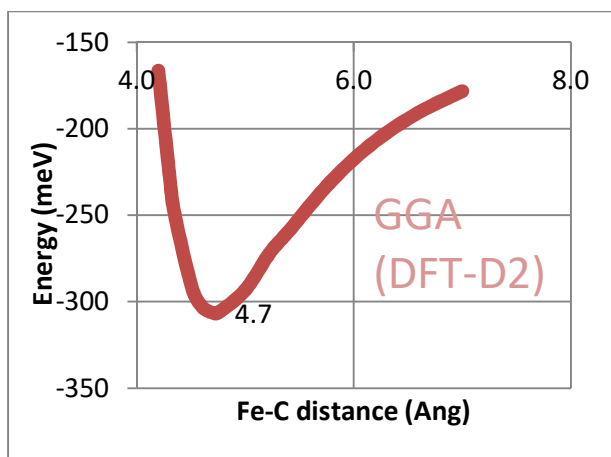
7.2.1.3.4 Ετεροδομή Γραφενίου (GIC) - Σεληνιούχου σιδήρου (FeSe)

Η υπερκυψελίδα που επιστρατεύθηκε για τη μελέτη της δομής γραφενίου - σεληνιούχου σιδήρου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7-23. Το στρώμα GIC περιείχε 6x7 μοναδιαίες κυψελίδες ενώ το στρώμα FeSe περιείχε 4x4 μοναδιαίες κυψελίδες.



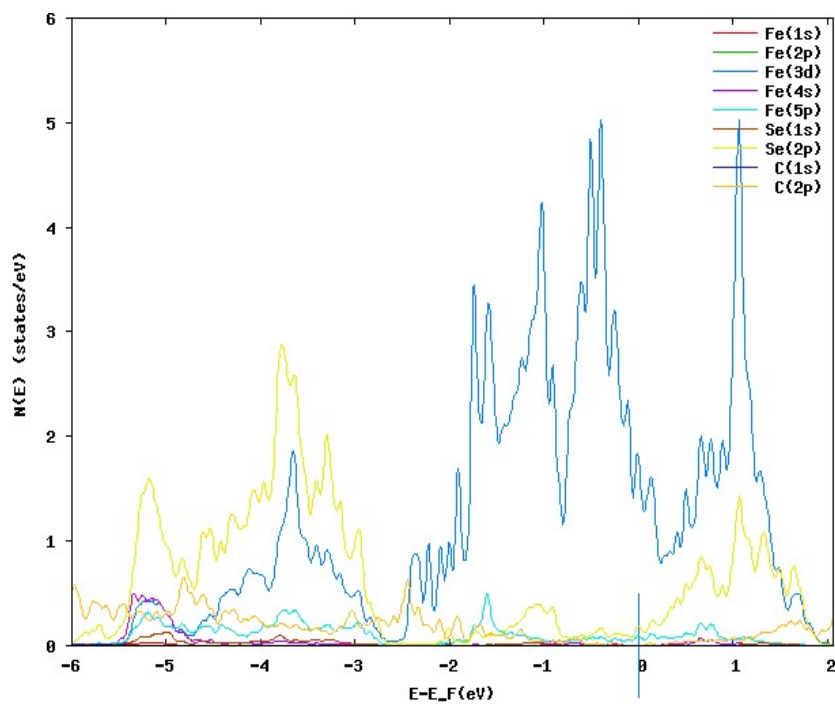
Σχήμα 7-23 - Υπερκυψελίδα της υπό μελέτη δομής GIC-FeSe

Η παραμετρική μεταβολή της διαστρωματικής απόστασης των ως προς την ενέργεια συνοχής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σταθερή κρυσταλλική διαμόρφωση με απόσταση $d=4.7 \text{ \AA}$ και ενέργεια συνοχής ανά άτομο σιδήρου $E_{\text{bind}} = 306 \text{ meV}$ (Σχήμα 7-24). Η τιμή αυτή είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την ενέργεια συνοχής του γραφίτη. Σημειώνεται ότι ο υβριδισμός sp^3 του στρώματος FeSe προσφέρει ελεύθερες ρίζες στο στρώμα του γραφενίου και η αδρανοποίηση των ακόρεστων δεσμών θα ομαλοποιούσε τη διαδικασία της επικάθησης του στρώματος γραφενίου.



Σχήμα 7-24 - Γραφική παράσταση της ενέργειας συνοχής ανά άτομο σιδήρου σε σχέση με τη διαστρωματική απόσταση για τη δομή GIC - FeSe

Τέλος, η αποίκιση της ζώνης αγωγιμότητας από τις ενεργειακές καταστάσεις 3d των ατόμων σιδήρου εξαφανίζει τον κώνο Dirac του γραφενίου. (Σχήμα 7-25)



Σχήμα 7-25 - Διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων της δομής GIC-FeSe

Σύνοψη

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, υλοποιήθηκαν υπολογιστικές προσομοιώσεις για τον προσδιορισμό κβαντομηχανικών ιδιοτήτων σύγχρονων τεχνολογικών υλικών. Προς τον σκοπό αυτό, επιστρατεύτηκε η μέθοδος συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), η οποία επιλύει αριθμητικά το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων.

Το Κεφάλαιο 2 αναφέρεται στα σιδηρο-οξυπνικτίδα, ReOFeAs , (Re: σπάνια γαία), τα οποία υπό συνθήκες εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία, T_c, έως και 53 K (δομή $\text{TbFeAsO}_{0.7}$). Ειδικότερα, μελετάται η επίδραση της παραμετρικής συμπίεσης στις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους, και στις ηλεκτρονικές/μαγνητικές ιδιότητες των υλικών Sm,Nd,Ce-OFeAs. Διαπιστώνεται ότι οι δυνάμεις Van der Waals, που αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ των ατόμων σπάνιας γαίας, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των τετραέδρων του στρώματος $[\text{ReO}]^+$, επηρεάζοντας συνολικά τις πλεγματικές σταθερές του κρυστάλλου. Στις δομές SmOFeAs και NdOFeAs, εξωτερική πίεση 10 GPa προκαλεί μη γραμμική απόκριση των κρυσταλλογραφικών παραμέτρων, τέτοιαν ώστε τα τετράεδρα $[\text{FeAs}]^-$ να αποκτούν τη δομή των υπεραγωγών της οικογένειας ReOFeAs. Στη δομή CeOFeAs, η συμπίεση δεν προκαλεί αντίστοιχη διάταξη των τετραέδρων $[\text{FeAs}]^-$, αλλά μεταβάλλει τη μαγνητική συμπεριφορά του υλικού. Παρά τις μεταβολές που αναφέρθηκαν παραπάνω, δεν προκύπτει αλλαγή τετραγωνικής συμμετρίας για τις υπό μελέτη δομές. Η εξωτερική πίεση μειώνει την απόσταση των στρωμάτων $[\text{ReO}]^+$, $[\text{FeAs}]^-$ επιτρέποντας την αναδιαμόρφωση των δεσμών του ατόμου Re και την αναδιάταξη των τετραέδρων $[\text{FeAs}]^-$. Αν οι ενεργειακές στάθμες που καταλαμβάνονται από τα p τροχιακά του οξυγόνου βρίσκονται κοντά στη στάθμη Fermi (όπως στην περίπτωση του SmOFeAs), τότε ευνοείται η μεταπήδησή τους σε αμέσως υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις και άρα η δημιουργία οπών στο στρώμα $[\text{ReO}]^+$. Η σύζευξη μεταξύ των στρωμάτων του υλικού αντικατοπτρίζεται στην επιφάνεια Fermi ως εξάρτηση της ενέργειας από την κατακόρυφη συνιστώσα του κυματανίσματος, k_z . Η μείωση της απόστασης λόγω πίεσης ανακατατάσσει επίσης την τροχιακή μαγνητική ροπή κάθε ατόμου, λόγω των εγγύς πηγών ηλεκτρικού πεδίου. Ο προσανατολισμός σπιν των ατόμων σιδήρου επηρεάζεται είτε λιγότερο (SmOFeAs) είτε περισσότερο (για τη δομή CeOFeAs).

Το Κεφάλαιο 3 μελετά το υλικό La_2CuO_4 , το οποίο κρυσταλλώνεται στη μετασταθή τετραγωνική φάση (LTT), την τετραγωνική φάση (HTT) με μορφή K_2NiF_4 και την ορθορομβική φάση (LTO). Προσομοιώνεται η παραμετρική συμπίεση του υλικού και, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας, αναζητούνται οι συνθήκες υπό τις οποίες μεταβαίνει στην ορθορομβική φάση. Διαπιστώνεται ότι η φάση LTT μεταπίπτει στην φάση LTO όταν η πίεση του κρυστάλλου γίνει 6 GPa. Η μετάβαση φάσης συνοδεύεται από εκτόνωση της εσωτερικής πίεσης. Όταν ο όγκος του κρυστάλλου ανά μοναδιαία κυψελίδα μειωθεί τόσο ώστε η εσωτερική πίεση του κρυστάλλου θα αυξηθεί άνω των 20 GPa, τότε η τετραγωνική φάση HTT ανταγωνίζεται την ορθορομβική φάση LTO. Η μετάβαση δεν συνοδεύεται από εξίσου απότομη αλλαγή στην πίεση και την ελεύθερη ενέργεια.

Το Κεφάλαιο 4 διερευνά την αξιοποίηση σε τεχνολογικές εφαρμογές των εξαιρετικών μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι δομές της μορφής AlB_2 . Αρχικά, επιστρατεύοντας ως κριτήριο την θερμοδυναμικά σταθερή ενέργεια συνοχής, μελετάται η δυνατότητα συγκρότησης κενών τιτανίου στο υλικό TiB_2 , για πιθανή χρήση ως συσσωρευτή. Διαπιστώνεται ότι είναι η εφικτή η περιορισμένη δημιουργία και συσπείρωση συνδυασμένων κενών τιτανίου και προσμίξεων βορίου, οδηγώντας συνολικά σε υπερστοιχειομετρία βορίου. Στο ίδιο Κεφάλαιο εξετάζεται αν σύνθετη δομή, αποτελούμενη από μαγνητικά στρώματα MnB_2 με ενδιάμεσο στρώμα TiB_2 , μπορεί να βρει εφαρμογή ως ηλεκτρονική μνήμη. Για παραμετρική μεταβολή του πάχους είτε στο μαγνητικό είτε στο ενδιάμεσο στρώμα, προσδιορίζεται η μαγνητική κατάσταση που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια του συστήματος και υπολογίζεται ο παράγοντας ανταλλαγής σπιν. Διαπιστώνεται ασθενής αλληλεπίδραση λόγω ανταλλαγής σπιν και εξάρτηση του παράγοντα ανταλλαγής από τις πεπερασμένες διαστάσεις της διάταξης. Τέλος, επιβεβαιώνεται η θερμοδυναμική σταθερότητα των ετεροδομών $CaAuAs - SrAuP$, $CaAuP - SrAuP$ και $CaAuP - SrPdAs$, με αγωγή συμπεριφορά. Ειδικότερα, τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για τις σταθερότερες φάσεις των υλικών $CaAuAs$, $CaZnSi$, $SrAuP$, $CaAuP$ και $SrPdAs$ αποκαλύπτουν σημεία Dirac αλλά και ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά μήκος του κατακόρυφου κύριου άξονα. Η κατανομή του φορτίου Lowdin και τα διαγράμματα πυκνότητας ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά τροχιακό μαρτυρούν ότι το μεταλλικό στρώμα των υλικών (Ca/Sr) λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και συνεισφέρει στην αντοχή (μέσω ομοιοπολικών δεσμών) αλλά και στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου (μέσω αντιδεσμικών καταστάσεων των d τροχιακών). Το ψευδοχάσμα που εμφανίζεται στα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων γύρω από το επίπεδο Fermi (το οποίο συνδέεται με την εξαιρετική τους μηχανική και θερμική αντοχή) εξαφανίζεται στην περίπτωση των υλικών $SrPdAs$ και $CaAuP$.

Το Κεφάλαιο 5 πραγματεύεται μία από τις αιτίες της πτώσης απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνθήκες περιβάλλοντος. Διαπιστώνεται ότι, αύξουσα της υποστοιχειομετρίας οξυγόνου, το έργο εξόδου (η ελάχιστη ενέργεια για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου) μειώνεται και η προσρόφηση υγρασίας ευνοείται. Διαπιστώνεται επίσης, ότι με προσρόφηση κατάλληλων μορίων, είναι δυνατή η απομάκρυνση του νερού και η διατήρηση του έργου εξόδου σε επιθυμητά επίπεδα.

Στο Κεφάλαιο 6 διερευνάται ο μηχανισμός προσρόφησης νερού στις ελεύθερες επιφάνειες του δισδιάστατου ZnO . Συνάγεται το συμπέρασμα ότι η δυνατότητα προσρόφησης νερού εξαρτάται από την κατεύθυνση ή/και την πόλωση της ελεύθερης επιφάνειας και αποκτά βαθμό επικάλυψης άνω του 50%.

Το Κεφάλαιο 7 δράττεται των πρόσφατων πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν αναδείξει τη δυνατότητα συνδυασμού διαφορετικών δισδιάστατων υλικών σε ετεροδομές van der Waals προς τη διαμόρφωση μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Επιβεβαιώνεται η θερμοδυναμική σταθερότητα ετεροδομών ανάμεσα σε υλικά με βάση το πυρίτιο και επιλεγμένα πνυκτίδια. Συμπεραίνεται ότι αφενός η συνοχή τους είναι συγκρίσιμη με αυτή του γραφίτη, αφετέρου διατηρούν τις ευεργετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες των επιμέρους υλικών.

Παράρτημα

Ένθετο για τη Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας - Αριθμητική Επίλυση της Εξίσωσης Schrödinger για πολυηλεκτρονικά Άτομα

Όπως κάθε κβαντομηχανικό σύστημα, τα σύγχρονα τεχνολογικά υλικά περιγράφονται από την εξίσωση του Schrödinger με χρονοανεξάρτητη μορφή [157], [158]:

$$\hat{H}\Psi(\{\bar{\mathbf{R}}_I; \bar{\mathbf{r}}_i\}) = \mathcal{E} \Psi(\{\bar{\mathbf{R}}_I; \bar{\mathbf{r}}_i\}) \quad (1), \text{ όπου:}$$

- \mathcal{E} : η ολική ενέργεια του συστήματος,
- $\Psi(\{\bar{\mathbf{R}}_I; \bar{\mathbf{r}}_i\})$: η ολική χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίων i και ιόντων I ,
- $\{\bar{\mathbf{R}}_I; \bar{\mathbf{r}}_i\}$: Οι θέσεις των ιόντων και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα,
- $\hat{H} =$

$$\underbrace{-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2}_{\text{κινητική ενέργεια των ιόντων}} \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{\text{κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων, } T} \underbrace{-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\bar{\mathbf{R}}_I - \bar{\mathbf{r}}_i|}}_{\text{ελκτικό δυναμικό ιόντων-ηλεκτρονίων, } V_{\text{ion}}(\bar{\mathbf{r}})} \underbrace{+\sum_{i \neq j} \frac{e^2/2}{|\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j|}}_{\text{απωστικό δυναμικό ηλεκτρονίων, } W} \underbrace{+\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2/2}{|\bar{\mathbf{R}}_I - \bar{\mathbf{R}}_J|}}_{\text{απωστικό δυναμικό ιόντων (Madelung constant)}}$$

$$\hat{E}(\bar{\mathbf{R}})$$

η χαμιλτονιανή του συστήματος

- M_I και m_e η μάζα του ιόντος I και του ηλεκτρονίου αντίστοιχα,
- Z_I ο ατομικός αριθμός του ιόντος I , και
- \hbar η σταθερά του Planck

Για τους όρους της χαμιλτονιανής του συστήματος ισχύουν οι εξής παραδοχές:

- Δεδομένου ότι τα ιόντα έχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα από τα ηλεκτρόνια ($M_I \approx 1836 m_e$), η κίνησή τους είναι κατά πολύ βραδύτερη και άρα η κινητική τους ενέργεια, $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \ll -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$, αμελητέα. Επιπλέον, εάν τα άτομα απομακρυνθούν από τη θέση ισορροπίας τους, τα ηλεκτρόνια υιοθετούν ακαριαία μια νέα κατανομή με μεγαλύτερη ολική ενέργεια.
- Εφόσον τα ιόντα θεωρούνται κλασσικά σωματίδια με σταθερή θέση, το δυναμικό της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης δε μεταβάλλεται (δυναμικό Madeling) και μπορεί να προστεθεί στο τέλος των υπολογισμών.

Με εξαίρεση τα «ελαφριά» άτομα (H, He), που εμφανίζουν έντονα τα χαρακτηριστικά των κβαντομηχανικών σωματιδίων, οι παραδοχές (α-β) απλοποιούν την (1) στη μορφή $\hat{E}(\{\bar{\mathbf{R}}\})\Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) = \mathcal{E} \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) \Rightarrow \mathcal{E} = \langle \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) | \hat{E}(\bar{\mathbf{R}}) | \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) \rangle \Rightarrow$

$$\mathcal{E} = \langle \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) | \hat{T} + W + V_{\text{ion}}(\{\bar{\mathbf{r}}\}) | \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) \rangle \Rightarrow$$

$$\mathcal{E} = \langle \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) | T + W | \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) \rangle + \langle \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) | V_{\text{ion}}(\bar{\mathbf{r}}) | \Psi(\{\bar{\mathbf{r}}\}) \rangle \quad (2)$$

Ο Hartree, και αργότερα οι Hartree-Fock, πρότειναν για την κυματοσυνάρτηση του συστήματος τις προσεγγιστικές μορφές $\Psi^H(\bar{\mathbf{r}}) = \varphi_1(\bar{\mathbf{r}}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\bar{\mathbf{r}}_N)$ και $\Psi^{H-F}(\bar{\mathbf{r}}) =$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \text{αντίστοιχα, όπου } 2N \text{ ο αριθμός των ηλεκτρονίων και } \varphi_i(\vec{r}) \text{ τα}$$

ατομικά τροχιακά των ηλεκτρονίων. Η απευθείας αντικατάστασή τους στη (2), οδηγεί στην αναλυτική περιγραφή του συστήματος (Παράρτημα Α). Ωστόσο, η χρήση της $\Psi^H(\vec{r})$ ή της $\Psi^{H-F}(\vec{r})$ δεν λαμβάνει υπόψιν την πραγματική σύνθετη αλληλεπίδραση πολλών σωμάτων.

Η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) αποτελεί ίσως την πιο αποδοτική και συνάμα αξιόπιστη επιλογή στην φαρέτρα των αριθμητικών μεθόδων επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger για πολυηλεκτρονιακά συστήματα, η οποία τιμήθηκε με Nobel το 1998 [159], [160], [161].

Η DFT παρακάμπτει τον σκόπελο της αναλυτικής έκφρασης σύζευξης των ηλεκτρονίων εισάγοντας για την περιγραφή του πολυηλεκτρονιακού συστήματος την έννοια της πυκνότητας φορτίου $n(\vec{r})$. Έτσι, ένα πρόβλημα $3N$ χωρικών μεταβλητών ανάγεται στην εύρεση της ποσότητας $n(\vec{r})$ που είναι συνάρτηση μόνο τριών χωρικών μεταβλητών και που περιλαμβάνει τη συσχέτιση ηλεκτρονίων με έμμεσο τρόπο εξαρχής. Προς το σκοπό αυτό η DFT βασίζεται σε δύο θεωρήματα των Kohn και Hohenberg (1964).

Το 1^ο θεώρημα των Kohn-Hohenberg αποδεικνύει (βλ. παρακάτω) ότι για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων (π.χ. ηλεκτρονίων) το εξωτερικό δυναμικό $V(\vec{r})$ ορίζεται αμφοιμοσήμαντα από την πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ της θεμελιώδους κατάστασης, εκτός από μία σταθερά [161], [162]. Επειδή η μορφή της κυματοσυνάρτησης $\Psi(\vec{r})$ καθορίζεται από το εξωτερικό δυναμικό $V_{\text{ion}}(\vec{r})$, θα είναι και αυτή συναρτησιοειδής της πυκνότητας φορτίου. Δηλαδή, η πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης καθορίζει μοναδικά την κυματοσυνάρτηση και επομένως όλες τις ιδιότητες θεμελιώδους κατάστασης ενός πολύ-ηλεκτρονικού συστήματος.

Οι όροι της χαμιλτονιανής που περιγράφουν την κινητική ενέργεια και ηλεκτρική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων είναι κοινοί σε όλα τα στερεά. Η επίδρασή τους στο εκάστοτε σύστημα εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση, η οποία είναι συναρτησιοειδής της πυκνότητας φορτίου. Ο 1^{ος} όρος της (2) παίρνει τη μορφή $\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{T} + W(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = F(n(\vec{r}))$. Επίσης, ο 2^{ος} όρος της (2) μπορεί να πάρει τη μορφή $\langle \Psi(\vec{r}) | V_{\text{ion}}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = \int V_{\text{ion}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$

Άρα, η συνολική ενέργεια του συστήματος, θα είναι συναρτησιοειδής της πυκνότητας φορτίου:

$$\mathcal{E} = F(n(\vec{r})) + \int V_{\text{ion}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$$

Σύμφωνα με το 2^ο θεώρημα των Kohn-Hohenberg, υπάρχει μια γενική έκφραση για την ενέργεια ενός συστήματος, ως συναρτησιοειδούς της πυκνότητας φορτίου των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, ανεξάρτητη από το εξωτερικό δυναμικό. *Για δεδομένο σύστημα/εξωτερικό δυναμικό, το συναρτησιοειδές ελαχιστοποιείται τοπικά στην ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης αυτού του συστήματος, ενώ η πυκνότητα που ελαχιστοποιεί το συναρτησιοειδές είναι η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης* [161], [162].

$$\varepsilon_0 = \min \left\{ F(n(\vec{r})) + \int V_{\text{ion}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \right\} (3)$$

Εφόσον προσδιοριστεί η πυκνότητα φορτίου ενός συστήματος στη θεμελιώδη του κατάσταση, το συναρτησιοειδές της ενέργειας θα ελαχιστοποιείται (variational principle).

Τα θεωρήματα Kohn-Hohenberg οδηγούν σε προσδιορισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας και της ενέργειας στη θεμελιώδη κατάσταση.

Απόδειξη 1^{ου} θεωρήματος Kohn-Hohenmber

Για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων (π.χ. ηλεκτρονίων) το εξωτερικό δυναμικό $V(\vec{r})$ ορίζεται αμφιμονοσήμαντα από την πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ της θεμελιώδους κατάστασης, εκτός από μία σταθερά.

Έστω ότι δύο διαφορετικά εξωτερικά δυναμικά, $V(\vec{r})$ και $V'(\vec{r})$, επάγουν την ίδια πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$. Θα καταλήξουμε σε άτοπο.

Θεωρούμε ότι τα εξωτερικά δυναμικά διαφέρουν μεταξύ τους μόνο κατά μία σταθερά. Έστω ότι:

- ε και Ψ η ολική ενέργεια και κυματοσυνάρτηση του συστήματος με χαμιλτονιανή H (που περιέχει το εξωτερικό δυναμικό $V(\vec{r})$)
- ε' και Ψ' η ολική ενέργεια και κυματοσυνάρτηση του συστήματος με χαμιλτονιανή H' (που περιέχει το εξωτερικό δυναμικό $V'(\vec{r})$)

Τότε θα έχουμε:

- $\varepsilon = \langle \Psi(\vec{r}) | H | \Psi(\vec{r}) \rangle$
- $\varepsilon' = \langle \Psi'(\vec{r}) | H | \Psi'(\vec{r}) \rangle$

Σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών:

$$\begin{aligned} \varepsilon < \langle \Psi'(\vec{r}) | H | \Psi'(\vec{r}) \rangle &= \langle \Psi'(\vec{r}) | H + V'(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi'(\vec{r}) | H + V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}) \rangle \\ &= \langle \Psi'(\vec{r}) | H | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}) \rangle \\ &= \varepsilon' + \langle \Psi'(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}) \rangle \end{aligned}$$

Ομοίως έχουμε:

$$\varepsilon' < \varepsilon + \langle \Psi(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle$$

Αν προσθέσουμε κατά μέλη τις δύο ανισώσεις:

$$\varepsilon + \varepsilon' < \varepsilon + \varepsilon' + \langle \Psi'(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}) \rangle - \langle \Psi(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle$$

Επειδή θεωρήσαμε $n(\vec{r}) = n'(\vec{r})$ οι δύο τελευταίοι όροι της παραπάνω ανίσωσης αλληλοανιρούνται και προκύπτει:

$$\varepsilon + \varepsilon' < \varepsilon + \varepsilon', \text{ που είναι άτοπο.}$$

Επιπλέον, επειδή το εξωτερικό δυναμικό προσδιορίζει τις κυματοσυναρτήσεις, τότε και αυτές είναι ορισμένες από το συναρτησιοειδές της πυκνότητας κατά μοναδικό τρόπο.

Τελικά, σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, για να περιγράψουμε ένα σύστημα αρκεί να γνωρίζουμε την πυκνότητα ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης.

Τα τροχιακά Kohn – Sham

Το υπολογιστικό πλεονέκτημα της θεωρίας συναρτησιοειδούς-πυκνότητας (DFT) συνίσταται στο γεγονός ότι οι μεταβολές της ενέργειας του συστήματος υπολογίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια όταν, αντί του αναλυτικού προσδιορισμού της κυματοσυνάρτησης $\Psi(\vec{r})$, θεωρηθούν μονοσωματιδιακές συναρτήσεις $\varphi_i(\vec{r})$, κατάλληλες ώστε να συνθέσουν επακριβώς την πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ στη θεμελιώδη κατάσταση [160], [162]. Οι συναρτήσεις αυτές ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham.

Στα πλαίσια της θεωρήσης αυτής, η πυκνότητα φορτίου υπολογίζεται ως:

$$n(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \dots \cdot d\vec{r}_N = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

Η δε ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται ως:

$$\mathcal{E} = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right| \varphi_i \right\rangle + \underbrace{\frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'}_{\text{δυναμικό Hartree}} + \underbrace{E^{XC}(n(\vec{r}))}_{\text{όρος ανταλλαγής-συσχέτισης}} + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

Στην εξίσωση (4) το δυναμικό των ηλεκτρονίων εκφράζεται ως επαλληλία του δυναμικού Hartree και του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης που περιγράφει την πραγματική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων.

γ. Ο όρος ανταλλαγής – συσχέτισης προσδιορίζεται ως:

$$E^{XC}(n(\vec{r})) = \int \varepsilon^{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} = \int \left(\varepsilon^X(n(\vec{r})) + \varepsilon^{cor}(n(\vec{r})) \right) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5)$$

Στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος, μία μικρή διαταραχή της κυματοσυνάρτησης $\Psi(\vec{r})$ δεν επηρεάζει την συνολική ενέργεια του συστήματος. Επιπλέον, παρά τη μικρή διαταραχή, το ολοκλήρωμα της μεταβολής πυκνότητας στο χώρο είναι μηδενικό. Εφαρμόζοντας λοιπόν την αρχή των μεταβολών προκύπτουν οι εξισώσεις Kohn-Sham:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} [\mathcal{E}(n(\vec{r})) - \varepsilon_i \int n(\vec{r}) d\vec{r}] = 0, \text{ όπου } \varepsilon_i \text{ λανγκραζιανοί συντελεστές} \stackrel{(3,4)}{\implies}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) + \left[V(\vec{r}) + \frac{\delta E^{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \Rightarrow$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + \underbrace{V^{ps}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V^{XC}(n(\vec{r}))}_{V_{\text{eff}}(\vec{r}, n(\vec{r}))} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (6)$$

Προσεγγίσεις για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger –

Οι ακριβείς ιδιοσυναρτήσεις δεν είναι γνωστές εκτός από το αέριο ελεύθερου ηλεκτρονίου. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις που επιτρέπουν τον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων σε διάφορα επίπεδα ακρίβειας.

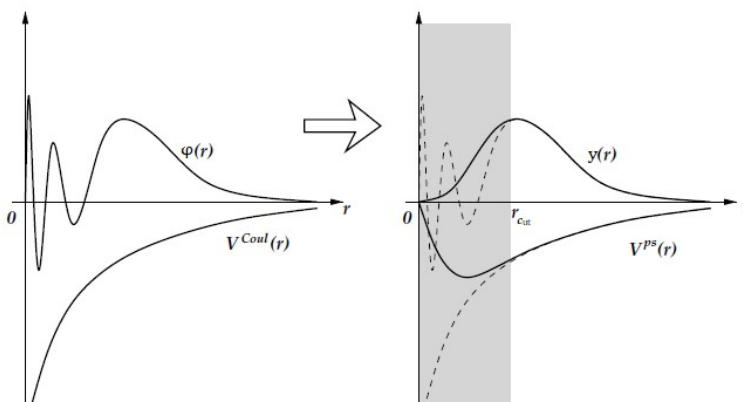
Για τον σκοπό της αριθμητικής προσέγγισης χρησιμοποιούνται ψευδοσυναρτήσεις στη θέση των τροχιακών Kohn Sham, που επιλέγονται με κριτήριο:

- δ. Να είναι κανονικοποιημένες και ομαλά παντού στο χώρο, να περιγράφουν επακριβώς τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους (δηλαδή σε απόσταση από τον πυρήνα $r > r_{\text{cut}}$) αλλά χωρίς απαιτήσεις ακρίβειας (χωρίς κόμβους) κοντά στην περιοχή του πυρήνα και των δέσμιων ηλεκτρονίων

Οι ψευδοσυναρτήσεις δεν περιγράφουν ηλεκτρόνια αλλά οιωνοί σωματίδια για τα οποία:

- ε. Το εξωτερικό δυναμικό είναι το ψευδο-δυναμικό $V^{ps}(\vec{r})$, το οποίο υποκαθιστά το δυναμικό των ιόντων $V_{\text{ion}}(\vec{r})$ και των δέσμιων ηλεκτρονίων που τα θωρακίζουν

Στο Σχήμα 1-1 αναπαρίσταται σχηματικά η κατασκευή των $y_i(\vec{r})$, $V^{ps}(\vec{r})$ ξεκινώντας από τα πραγματικά τροχιακά σθένους και το δυναμικό Coulomb



Σχήμα 0-1 - Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής $y_i(\vec{r})$, $V^{ps}(\vec{r})$ ξεκινώντας από τα τροχιακά σθένους και το δυναμικό Coulomb [157]

Σύμφωνα με την παραδοχή (δ), η κατασκευή του κατάλληλου ψευδο-δυναμικού οφείλει να οδηγεί με ικανοποιητική ακρίβεια στις μονοσωματιδιακές ιδιοτιμές της ενέργειας $\epsilon^{\text{valence}}$, για $r > r_{\text{cut}}$ όπου $y_{\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow y^{\text{valence}}(\vec{r})$.

Το τμήμα αυτό της κυματοσυνάρτησης ($r > r_{\text{cut}}$) είναι πολύ ουσιαστικό γιατί είναι αυτό που συνεισφέρει στη δημιουργία δεσμού με γειτονικά άτομα. Αντίθετα, για ακτίνες μικρότερες της ακτίνας αποκοπής ($r < r_{\text{cut}}$) βρισκόμαστε στην περιοχή του πυρήνα και των δέσμιων ηλεκτρονίων που δεν επηρεάζουν τη χημική συμπεριφορά του ατόμου.

Οι εν λόγω ιδιοτιμές $\epsilon^{\text{valence}}$ προέρχονται από την επίλυση της εξίσωσης:

$$[\hat{F} + V_{\text{ion}}(\vec{r})]y^{\text{valence}}(\vec{r}) = \epsilon^{\text{valence}}y^{\text{valence}}(\vec{r}) \quad (7),$$

όπου \hat{F} ο τελεστής που περιέχει τους όρους της κινητικής ενέργειας, του δυναμικού Hartree και του δυναμικού συσχέτισης-ανταλλαγής

Με δεδομένες τις ιδιοτιμές $\varepsilon^{valence}$, το ψευδοδυναμικό προσδιορίζεται από την εξίσωση:

$$[\hat{F} + V^{ps}(\vec{r})]y_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon^{valence}y_{\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow V^{ps}(\vec{r}) = \varepsilon^{valence} - \frac{[\hat{F}y_{\vec{k}}(\vec{r})]}{y_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (8)$$

Τα ψευδοδυναμικά αυτού του τύπου ονομάζονται norm-conversing και η εφαρμογή τους στη DFT προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Hamann, Schluter και Chiang το 1979 [163].

Τα ψευδοδυναμικά που κατασκευάζονται με τον παραπάνω τρόπο χρειάζονται, παρά την απλοποίηση, απαιτούν μεγάλη υπολογιστική μνήμη και ισχύ.

Με την κατάλληλη μετατόπιση της ακτίνας αποκοπής προς μεγαλύτερες τιμές, μειώνεται το υπολογιστικό κόστος χωρίς να μειωθεί η αξιοπιστία του ψευδοδυναμικού. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται προς τον σκοπό αυτό απαιτούν μια ελαστικότητα ως προς τη διατήρηση της πυκνότητας φορτίου, συνθήκη ανεκτή για στοιχεία της πρώτης γραμμής του περιοδικού πίνακα και στοιχεία μετάπτωσης. Η μέθοδος αυτή εισήχθη από τον Vanderbilt και τα ψευδοδυναμικά που παράγονται είναι τύπου ultrasoft [164]

Σε ότι αφορά τον υπολογισμό του τελεστή F και τον όρο ανταλλαγής συσχέτισης,

- Σύμφωνα με την απλούστερη μέθοδο, Local Spin Density Approximation (LSDA), οι δύο όροι της εξίσωσης (5) προκύπτουν από ομογενές (*hom*) ηλεκτρονιακό νέφος [162]:

$$E^{XC,LSDA}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) = \int (\varepsilon^{X,hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + \varepsilon^{cor,hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})))n(\vec{r}) d\vec{r}, \text{ όπου } n^\uparrow \text{ και } n^\downarrow \text{ οι πυκνότητα ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και σπιν κάτω αντίστοιχα.}$$

Η μέθοδος αυτή αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση σε συστήματα όπου η συσχέτιση των ηλεκτρονίων είναι ασθενής

- Σύμφωνα με την ακριβέστερη μέθοδο Generalized Gradient Approximation (GGA), περιλαμβάνεται τόσο η τιμή της πυκνότητας σε κάθε θέση όσο και την τιμή παραγώγων της [162]

$$E^{XC,GGA}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) = \int \varepsilon^{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), |\Delta n^\uparrow(\vec{r})|, |\Delta n^\downarrow(\vec{r})|)n(\vec{r}) d\vec{r} =$$

$$\int \varepsilon^{X,hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) \left(\frac{F_x + F_c}{F_{xc}} \right) n(\vec{r}) d\vec{r}, \text{ όπου}$$

$$F_x = \sum_m a_m s_m^2, \quad F_c = \frac{\epsilon^{\text{cor,LSDA}}}{\epsilon^{\text{X,LSDA}}} (1 - a_1 s_1^2 + \dots + a_m s_m^{m-1}) \text{ και η διορθωμένη πυκνότητα} \\ \text{δίνεται από τον τύπο } s_m = \frac{\nabla^m n}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{1+m/3}}$$

Ανάλογα με τους συντελεστές που επιλέγονται για το συναρτησιοειδές F_{xc} διαφοροποιείται η μέθοδος GGA. Στις δημοφιλέστερες περιπτώσεις GGA-PBE και GGA-PW, χρησιμοποιούνται οι παράγωγοι πρώτης τάξης ($s = s_1$). Η μέθοδος GGA δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στις περιπτώσεις όπου η συσχέτιση των ηλεκτρονίων είναι ισχυρή.

- Σύμφωνα με τη μέθοδο των υβριδικών συναρτησιοειδών (Hybrid Functionals), ο όρος ανταλλαγής προκύπτει από τις εξισώσεις Hartree-Fock [157]:

$$E^{XC,hybr} (n(\vec{r})) \int (\epsilon^X(n(\vec{r})) + \epsilon^{\text{cor}}(n(\vec{r}))) n(\vec{r}) d\vec{r} \\ = \underbrace{-\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3}}_{\text{γενίκευση των εξισώσεων Hartree-Fock για τον όρο ανταλλαγής}} + \underbrace{\epsilon^{\text{cor}}(n(\vec{r}))}_{\text{όρος συσχέτισης- προσεγγίζεται εμπειρικά (Πίνακας 1)}}$$

Model	$\epsilon^{\text{cor}}[n(\mathbf{r})]$	$V^{XC}[n(\mathbf{r})]$
Exchange	0	$\frac{4}{3}\epsilon^X$
Slater	$(\frac{3}{2}\alpha - 1)\epsilon^X$	$2\alpha\epsilon^X$
Wigner	$A(B + r_s)^{-1}$ $A = 0.884, \quad B = 7.8$	
H-L		$\frac{4}{3}\epsilon^X [1 + Br_s \ln(1 + Ar_s^{-1})]$ $A = 21, \quad B = 0.0368$
P-Z: $r_s < 1$	$A_1 + A_2 r_s + [A_3 + A_4 r_s] \ln(r_s)$ $A_1 = -0.096, \quad A_2 = -0.0232$ $A_3 = 0.0622, \quad A_4 = 0.004$	
$r_s \geq 1$	$B_1 [1 + B_2 \sqrt{r_s} + B_3 r_s]^{-1}$ $B_1 = -0.2846, \quad B_2 = 1.0529$ $B_3 = 0.3334$	

Πίνακας 0-2 - Μοντέλα συναρτησιοειδών συσχέτισης $\epsilon^{\text{cor}}(n(\vec{r}))$ και ανταλλαγής-συσχέτισης $V^{XC}(n(\vec{r}))$. H-L: Hedin-Lundqvist, P-Z: Perdew-Zunger, ϵ^X το δυναμικό ανταλλαγής (εξίσωση 6), r_s μετράται σε Bohr και η ενέργεια δίνεται σε Ry [157]

Τέλος, αναφέρονται και τα υβριδικά τροχιακά B3LYP (Becke 1988; Lee et al. 1988).

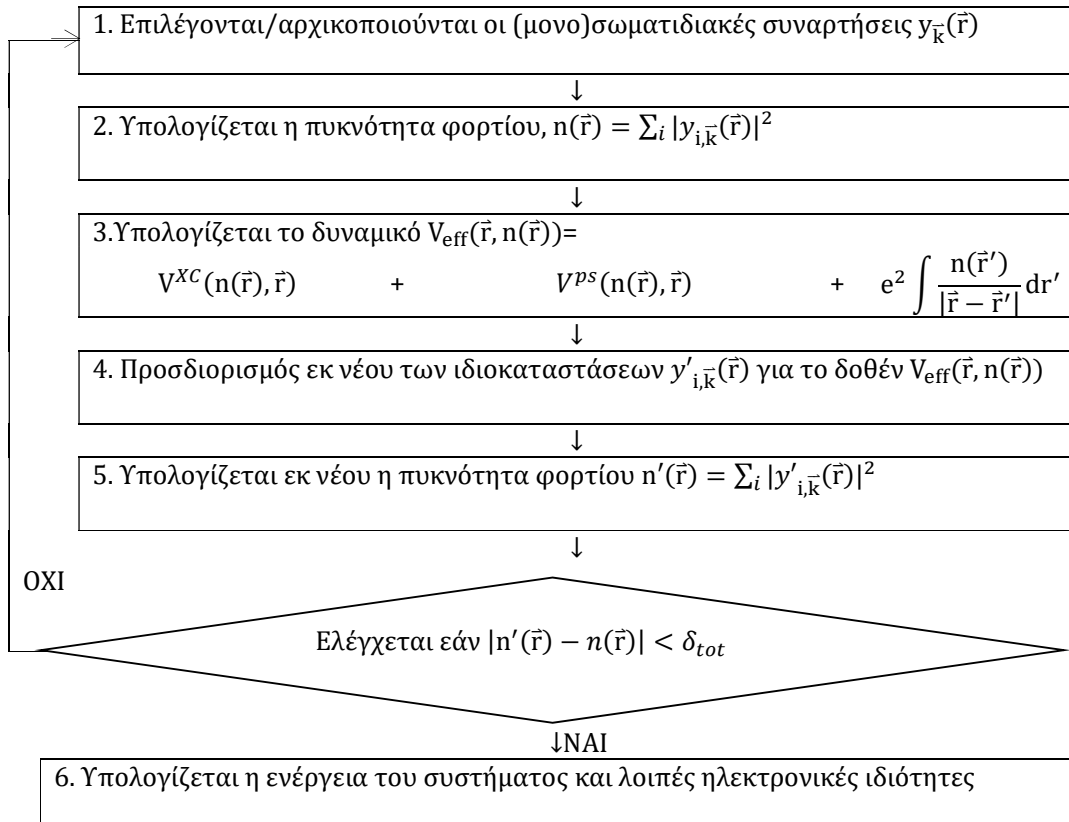
- Οι πιο πρόσφατες θεωρητικές και μεθοδολογικές εξελίξεις περιλαμβάνουν τις συναρτήσεις «μετα-GGA», οι οποίες επεκτείνονται σε υψηλότερες παραγώγους, και τις «διπλές υβριδικές» συναρτήσεις (Grimme, Neese), οι οποίες περιέχουν επιπλέον έναν όρο συσχέτισης που προκύπτει από δεύτερης τάξης θεωρία διαταραχών (όπως το B2PLYP). Η απόδοση των εν λόγω συναρτησιοειδών εξετάζεται στον προσδιορισμό φασματοσκοπικών ιδιοτήτων.

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω, συντίθενται για τα κρυσταλλικά υλικά κατάλληλες προσεγγίσεις για τα τροχιακά Kohn-Sham προς επίλυση της εξίσωσης (6). Ενδεικτικές προσεγγίσεις αναφέρονται στον Πίνακα 1-2 [157]:

Μέθοδος	$y_{\vec{k}}(\vec{r})$
Linear Combination Orbitals (LCAO) [157]	$\sum_{l,i} \frac{c_{kli}}{\sqrt{n}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\vec{R}'} \varphi_l(\vec{r} - \vec{t}_i - \vec{R}')$ <p>n: ο αριθμός των θεωρούμενων μοναδιαίων κυψελίδων \vec{R}': το διάνυσμα θέσης κάθε μοναδιαίας κυψελίδας \vec{t}_i: το διάνυσμα θέσης του υπ' αριθμόν i ατόμου στη θεμελιώδη κυψελίδα φ_l: ατομικό τροχιακό l: γωνιακή στροφορμή (s, p, d, f...)</p>
Cellular or Muffin-Tin (LMTO) [165]	$\sum_{l,m} a_{\vec{k}lm} Y_{lm}(\hat{r}) \rho_{\vec{k}l}(r)$ <p>$Y_{lm}(\hat{r})$: σφαιρικές αρμονικές $\rho_{\vec{k}l}(r)$: ακτινικό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης</p>
Augmented Plane Waves (APW) & Orthogonalized Plane Waves (OPW) [166] [167]	$\frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \sum_c \beta^c \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi^c(\vec{r} - \vec{R})$ <p>$\frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}\vec{r}}$: επίπεδο κύμα μακριά από τον πυρήνα (λύση της χαμιλτονιανής ελεύθερου e-) $\sum_c \beta^c \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi^c(\vec{r} - \vec{R})$: Ιδιοκαταστάσεις Bloch κοντά στον πυρήνα c</p> <p>Ω: ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας \vec{R}': το διάνυσμα θέσης κάθε μοναδιαίας κυψελίδας $\varphi^c(\vec{r} - \vec{R})$: ατομικό τροχιακό β^c: Λαγκρανζιανοί τελεστές των ατομικών τροχιακών</p>

Πίνακας 1-2 - Μέθοδοι επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham

Ανακεφαλαιώνοντας, η αριθμητική επίλυση πολυηλεκτρονικού συστήματος μέσω της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας, απαρτίζεται από τα ακόλουθα βήματα:



Αρχικά επιλέγεται η μέθοδος με την οποία θα προσεγγιστεί η επίλυση της εξίσωσης Kohn-Sham. Αυτό περιλαμβάνει το είδος των ψευδοσυναρτήσεων και το ανάλογο ψευδοδυναμικό, καθώς και το είδος του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης. Σε αυτή τη βάση, υπολογίζεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια, υπολογίζεται το εξωτερικό δυναμικό του συστήματος. Το αποτέλεσμα του δυναμικού εισάγεται στις εξισώσεις Kohn-Sham οι οποίες επιλύονται και εξάγονται οι κυματοσυναρτήσεις. Με βάση τις κυματοσυναρτήσεις υπολογίζεται εκ νέου η πυκνότητα ηλεκτρονίων η οποία συγκρίνεται με την αρχική. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί η σύγκλιση που έχουμε ορίσει. Προφανώς η εύρεση των κατάλληλων $y_{\vec{k}}(\vec{r})$ συνεπάγεται συνδυασμό μονοσωματιδιακών κυματοσυναρτήσεων που η κάθε μία εξαρτάται από τις υπόλοιπες $N-1$ συναρτήσεις και όλες μαζί ικανοποιούν τις εξισώσεις Kohn Sham. Για το λόγο αυτό καλούνται αυτοσυνεπείς

Αλληλεπιδράσεις van der Waals

Οι δυνάμεις van der Waals αποτελούν αλληλεπίδραση μεταξύ πολωμένων σωματιδίων και αντικατοπτρίζονται σε διακυμάνσεις της πυκνότητας ηλεκτρονίων, αντίστοιχες του φορτίου της πόλωσης. Η προέλευσή τους είναι προφανώς διαφορετική από την εντοπισμένη εμβέλεια ενός χημικού δεσμού. Ως εκ τούτου, οι επικρατέστερες μέθοδοι που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις συσχέτισης-ανταλλαγής των ηλεκτρονίων σε τοπική κλίμακα, LDA και GGA, αδυνατούν να αποτυπώσουν τα φαινόμενα van der Waals.

Για την αντιμετώπιση αυτού του μειονεκτήματος αξιολογείται η αξιοπιστία νέων μη εντοπισμένων (non local) συναρτησιοειδών, με το επιπλέον υπολογιστικό κόστος που αυτό συνεπάγεται [168]. Εναλλακτικά, επιστρατεύονται οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι DFT-D2/3 [169] οι οποίες ενώ έχουν μικρό υπολογιστικό κόστος παράγουν αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι μέθοδοι αυτές επιστρατεύονται και στην παρούσα διατριβή.

Οι μέθοδοι DFT-D2/3 συνιστούν έναν διορθωτικό όρο E_{disp} ο οποίος προστίθεται στη θεμελιώδη ενέργεια E_0 όπως αυτή εξάγεται από τους υπολογισμούς DFT. Οι παράμετροι (σταθερές) του όρου E_{disp} εξαρτάται από το συναρτησιοειδές και το είδος των ατόμων και αρχικοποιούνται σε σχετικά αξιόπιστες τιμές μετά από αλληπάλληλες δοκιμές και βαθμονόμηση. Η έκφρασή του, είναι τέτοια ώστε να έχει αμελητέα συνεισφορά κοντά στον πυρήνα των ατόμων και υπολογίσιμη συνεισφορά μακριά από αυτόν.

Στα πλαίσια της θεωρήσης DFT-D2, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, έχει τη μορφή:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6i} \left[\sum_{\vec{R}} |\vec{r}_{ij} + \vec{R}|^{-6} f_{dmap}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) \right], \text{ όπου}$$

$$f_{dmap}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) = s_6 \cdot \left\{ 1 + \exp \left[-d \cdot \left(\frac{|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1} \text{ και}$$

$\vec{r}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ είναι διάνυσμα που συνδέει δύο άτομα στις θέσεις \vec{r}_i και \vec{r}_j , \vec{R} είναι τα διανύσματα πλέγματος, s_6 είναι παράμετρος κανονικοποίησης που εξαρτάται από την επιλογή του συναρτησιοειδούς, $C_{6ij} = \sqrt{C_{6i} C_{6j}}$ είναι ο γεωμετρικός μέσος των ατομικών όρων C_6 και $r_0 = r_{0i} + r_{0j}$ είναι το άθροισμα των ακτινών van der Waals για τα άτομα που βρίσκονται στις θέσεις i και j [49].

Οι θέσεις ισορροπίας των ιόντων

Οι θέσεις ισορροπίας των ιόντων βρίσκονται επιστρατεύοντας έναν ξεχωριστό κύκλο αυτοσυνεπούς επίλυσης των εξισώσεων κίνησης των ιόντων.

Το δυναμικό πεδίο υπό το οποίο κινούνται τα ιόντα προκύπτει από τη συνολική αλληλεπίδραση με τα γειτονικά ιόντα και τα ηλεκτρόνια του συστήματος. Σύμφωνα με το θεώρημα Hellman-Feynman, σε ένα ιόν στη θέση I ασκείται δύναμη:

$$F_{\vec{R}_I} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I} = -\int \frac{\partial V_{nucl}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \vec{R}_I}$$

Όπου $E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ιόντων μεταξύ τους και V_{nucl} το δυναμικό του πηρύνα.

Σύμφωνα με το παραπάνω θεώρημα, οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα σε κατάσταση ισορροπίας προκύπτουν από τη μέση τιμή της συνολικής ενέργειας όπως έχει προκύψει από τους υπολογισμούς DFT για το σύστημα των ηλεκτρονίων αν λάβουμε υπόψιν και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ιόντων.

Τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν κλασσικά σωματίδια λόγω της μεγάλης μάζας τους και ως εκ τούτου υπακούν στο 2^ο νόμο του Νεύτωνα:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = \vec{F}_I = - \frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I}$$

Οι θέσεις ισορροπίας προκύπτουν από την επίλυση του μη γραμμικού προβλήματος μηδενισμού των δυνάμεων.

Το μοντέλο Hubbard για αντισιδηρομαγνητικά υλικά

Η επέκταση του μοντέλου του Heisenberg στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά είναι εφικτή με την ταυτόχρονη χρήση του μοντέλου του Hubbard. Σύμφωνα με το δεύτερο, κάθε ηλεκτρόνιο του συστήματος αντιμετωπίζεται ως οιονεί σωματίδιο που θωρακίζεται από τους πυρήνες των ατόμων/ιόντων στις πλεγματικές θέσεις \vec{R} . Κάθε οιονεί σωματίδιο εντοπίζεται σε μία θέση, $|\psi_{\vec{R}}\rangle$, από την οποία μπορεί να μεταπηδήσει σε επόμενη, $|\psi_{\vec{R}\pm\vec{a}_i}\rangle$, \vec{a}_i οποιοδήποτε από τα τρία primitive vectors.

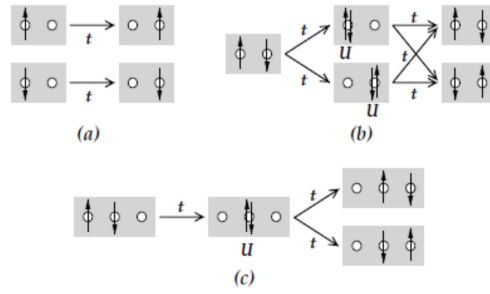
Το μοντέλο Hubbard λαμβάνει υπόψιν:

- το ενεργειακό κέρδος από τη μεταπήδηση, που αναπαριστά την κινητική ενέργεια $t \equiv - \langle \psi_{\vec{R}} | \hat{T} | \psi_{\vec{R}\pm\vec{a}_i} \rangle$, \hat{T} ο τελεστής κινητικής ενέργειας, και
- το ενεργειακό κόστος να παραμείνουν δύο ηλεκτρόνια/οιονεί σωματίδια στην ίδια θέση, που αναπαριστά άπωση Coulomb $U \equiv e^2 \langle \psi_{\vec{R}} \psi_{\vec{R}} | \frac{\exp(-k|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_{\vec{R}} \psi_{\vec{R}} \rangle$.

Επειδή εν γένει $t \ll U$, μπορεί να ο όρος της κινητικής ενέργειας να θεωρηθεί ως διαταραχή στον όρο της δυναμικής ενέργειας. Σύμφωνα με τη θεωρία διαταραχών, η χαμιλτονιανή του παραπάνω συστήματος, $H = \hat{T} + U$, θα πάρει τότε τη μορφή:

$$H_{eff} = H_1 + H_2 + H_3, \text{ όπου}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_1 \propto t, \text{ όρος μεταπήδησης ηλεκτρονίου σε μη κατειλημμένη θέση} \\ H_2 \propto \frac{t^2}{U}, \text{ όρος ανταλλαγής σπιν γειτονικών ηλεκτρονίων με αντίθετο σπιν} \\ H_3 \propto \frac{t^2}{U}, \text{ όρος μεταπήδησης ζεύγους ηλεκτρονίων κατά μία πλεγματική σταθερά με ή χωρίς ανταλλαγή σπιν} \end{array} \right.$$



Σχήμα 3 - Μοντέλο Hubbard για την περιγραφή (a) μεταπήδησης ηλεκτρονίου σε μη κατειλημμένη θέση, (b) ανταλλαγής σπιν γειτονικών ηλεκτρονίων που υπακούουν στην απαγορευτική αρχή Pauli και (c) μεταπήδησης ζεύγους ηλεκτρονίων κατά μία πλεγματική σταθερά [116]

Στην απλή περίπτωση ενός κρυσταλλικού μονωτή με ένα ηλεκτρόνιο ανά θέση, ο δεύτερος όρος της διαταραγμένης χαμιλτονιανής εκφράζεται ως:

$$H_2 = -\frac{8t^2}{U} \sum_{i,j} S(\vec{R}_i) S(\vec{R}_j), \text{ όπου } i,j \text{ πλησιέστεροι γείτονες.}$$

Εάν ορίσουμε $J \equiv -\frac{8t^2}{U}$, μεταβαίνουμε στο μοντέλο Heisenberg για αντισιδηρομαγνητικά υλικά, με $H_2 = J \sum_{i,j} S(\vec{R}_i) S(\vec{R}_j)$

Βιβλιογραφία

- [1] J. Bednorz και K. Muller, «Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system,» *Z. Phys.*, τόμ. B64, p. 189, 1986.
- [2] M. Akhtar, C. Catlow, S. Clark και W. Temmerman, «The pressure dependence of the crystal structure of La_2CuO_4 ,» *J. Phys. C: Solid State Phys.*, τόμ. 21, αρ. 25, 1998.
- [3] C.-W. Cheong και J. F. Z. Thompson, «Properties of La_2CuO_4 and related compounds,» *Physica C*, τόμ. 158, pp. 109-126, 1989.
- [4] J. Longo και P. Raccach, «The Structure of La_2CuO_4 and La SrVO_4 ,» *Journal of Solid State Chemistry*, τόμ. 6, pp. 526-531, 1973.
- [5] Z. A. Ren και Z. X. Zhao, «Research and Prospects of Iron-Based Superconductors,» *Adv. Mater.*, τόμ. 21, pp. 4548-4592, 2009.
- [6] Y. Izyumov και E. Kurmaev, «Compounds of the ReOFeAs Type,» σε *High T_c superconductors based on FeAs compounds*, Verlag Berlin Heidelberg, Springer, 2010, p. 278.
- [7] R. Hord, G. Cordier, K. Hofmann, B. A. G. Pascua, H. Luetkens, L. Alff και B. Albert, «Transitions Between Lanthanum Cuprates: Crystal Structures of T' , Orthorhombic, and K_2NiF_4 -type La_2CuO_4 ,» *ZAAC*, τόμ. 63, αρ. 9, pp. 1114-1117, 2011.
- [8] M. Gasch, D. Ellerby και S. Johnson, «Ultra High Temperature Ceramic Composites,» σε *Handbook of Ceramic Composites*, Springer, 2005.
- [9] W. S. Williams, *JOM*, pp. 38-42, 1997.
- [10] J. S. Stephens και D. W. J. Cruickshank, «The crystal structure of (CrO_3) ,» *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, τόμ. 26, αρ. 3, pp. 222-226, 1970.
- [11] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts και P. Heremans, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, τόμ. 95, p. 1303, 2011.
- [12] B. Chandrasekhar και J. Hulm, «The electrical resistivity and super-conductivity of some uranium alloys and compounds,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, τόμ. 7, αρ. 2-3, pp. 259-267, 1958.
- [13] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya και H. Hosono, «Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP ,» *JACS*, τόμ. 28, p. 10012, 2006.
- [14] C. Xinhui, D. Pengcheng, F. Donglai, T. Xiang και Z. Fu-Chun, «Iron-based high transition temperature superconductors,» *National Science Review*, τόμ. 1, pp. 371-395, 2014.
- [15] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden και K. Yamada, «Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$),» *J. Phys. Soc. Jpn.*, τόμ. 77, p. 083704, 2008.
- [16] J. Karpinski και e. al., *Physica C*, τόμ. 469, p. 370–380, 2009.

- [17] H. Takahashi, H. Okada, Y. Kamihara, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi και Y. Uwatoko, «Pressure effect of superconducting oxypnictide $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and related materials,» *Journal of Physics: Conference Series*, τόμ. 215, p. 012037, 2010.
- [18] K. Koboyashi και e. al., «Pressure effect on iron-based superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$: Peculiar response of 1111-type structure,» *Sci. Rep.*, τόμ. 6, p. 39646, 2016.
- [19] G. Stewart, «Superconductivity in iron compounds,» *Rev. Mod. Phys.*, τόμ. 83, p. 1589, 2011.
- [20] E. Liarokapis, M. Calamiotou, Z. N. D., S. Katrych και K. Karpinski, «pressure, Non-linear lattice response of Sm oxypnictides to hydrostatic,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, τόμ. 74, p. 1465–1469, 2013.
- [21] M. Calamiotou, D. Lampakis, E. Siranidi, J. Karpinski, N. Zhigadlo και E. Liarokapis, «Pressure and doping dependent anisotropic compressibility of the $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.0-0.17$) system,» *Physica C*, τόμ. 483, pp. 136-139, 2012.
- [22] P. Quebe, L. Terbochte και W. Jeitschko, «Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO ($T=\text{Fe, Ru, Co}$) with ZrCuSiAs type structure,» *J. Alloys Comp.*, τόμ. 302, pp. 70-74, 2000.
- [23] K. Momma και F. Izumi, «VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis,» *J. Appl. Crystallogr.*, τόμ. 41, pp. 653-658, 2008.
- [24] F. Fukuda, A. Baron, S. Shamoto, M. Ishikado, H. Nakamura, M. Machida, H. Uchiyama, S. Tsutsui, A. Iyo, H. Kito, J. Mizuki, M. Arai, E. Eisaki και H. Hosono, «Lattice Dynamics of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and PrFeAsO_{1-y} via Inelastic X-Ray Scattering and First-Principles Calculation,» *J. Phys. Soc. Jpn.*, τόμ. 77, p. 103715, 2008.
- [25] H. Fisher και H. Giustino, «Modeling the role of the fluorine dopant in the magnetic phase diagram of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductors,» *Phys. Rev. B* 85, τόμ. 85, p. 174519, 2012.
- [26] S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono και M. Seto, «Spin Ordering in LaFeAsO and Its Suppression in Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Probed by Mössbauer Spectroscopy,» *J. Phys. Soc. Jpn.*, τόμ. 77, p. 103706, 2008.
- [27] C. Rotundu, D. T. Keane, B. Freelon, S. Wilson, A. Kim, P. Valdivia, E. Courchesne και R. J. Birgeneau, «Phase diagram of the $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductor,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 80, p. 144517, 2009.
- [28] N. Katayama και e. al., «Investigation of the Spin-Glass Regime between the Antiferromagnetic and Superconducting Phases in $\text{Fe}_{1+y}\text{SexTe}_{1-x}$,» *J. Phys. Soc. Japan*, τόμ. 79, p. 113702, 2010.
- [29] Qiu και e. al., «Crystal Structure and Antiferromagnetic Order in $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.0$ and 0.2) Superconducting Compounds from Neutron Diffraction Measurements,» *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 101, p. 257002, 2008.
- [30] H. Ibach και H. Luth, *Solid-State Physics*, Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [31] P. Aswathy, J. Anooja, P. Sarun και S. M., «An overview on iron based superconductors,» *Superconductor Science and Technology*, τόμ. 23, αρ. 7, p. 07300, 2010.
- [32] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano και H. Hosono, «Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$,» *Nature*, τόμ. 453, pp. 376-378, 2008.
- [33] S. Vonsovsky, Y. Izyumov και E. Kurmaev, *Superconductivity of Transition Metals: Their Alloys and*

Compounds, Berlin, Heidelberg: Springer, 2011.

- [34] Z. A. Ren και e. al, «Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re = rare-earth metal) without fluorine doping,» *EPL*, τόμ. 83, p. 17002, 2008.
- [35] H. Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y. Kamihara, M. Hirano και H. Hosono, «Pressure studies of $(\text{La,Sm})\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and LaFePO_4 ,» *Physica C*, τόμ. 469, p. 413–417, 2009.
- [36] C. Haijie, Z. Ming, A. F., Y. Jianhua, H. Fuqiang, X. Xiaoming και M. J., «Enhanced superconductivity of SmFeAsO co-doped by Scandium and Fluorine to increase chemical inner pressure,» *Journal of Solid State Chemistry*, τόμ. 194, pp. 59-64, 2012.
- [37] T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, N. Igawa, K. Kodama, S. Shamoto και H. Hosono, «Hydrogen in layered iron arsenides: Indirect electron doping to induce superconductivity,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 84, p. 024521, 2011.
- [38] S. S.-l. Y. Yi-ming, «Chemical bonding and elastic properties of quaternary arsenide oxides YZnAsO and LaZnAsO investigated by first principles,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, τόμ. 21, αρ. 6, pp. 1378-1382, 2011.
- [39] T. Katsura και Y. Tange, «A Simple Derivation of the Birch–Murnaghan Equations of State (EOSs) and Comparison with EOSs Derived from Other Definitions of Finite Strain,» *Minerals*, τόμ. 9, p. 745, 2019.
- [40] S. I.R. και I. A.L., *J Phys Condens Matter*, τόμ. 20, p. 415218, 2008.
- [41] F. Mouhat και F. Coudert, «Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems,» *PHYSICAL REVIEW B*, τόμ. 90, p. 224104, 2014.
- [42] J. Zhao, H. Liu, L. Ehm, D. Dong, Z. Chen, L. Q., Q. Hu, N. Wang και J. C., «Pressure-Induced Phase Transitions and Correlation between Structure and Superconductivity in Iron-Based Superconductor $\text{Ce}(\text{O}_{0.84}\text{F}_{0.16})\text{FeAs}$,» *Inorg. Chem.*, τόμ. 52, p. 8067–8079, 2013.
- [43] K. Haule, J. H. Shim και G. Kotliar, «Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$,» *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 100, αρ. 22, p. 226402, 2008.
- [44] L. Zhang, T. Fujita, F. Chen, D. L. Feng, S. Maekawa και M. W. Chen, «Doping and temperature dependence of Raman scattering from $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.2$) superconductor,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 79, αρ. 5, p. 052507, 2009.
- [45] A. a. T. I. Togo, «First principles phonon calculations in materials science,» *Scr. Mater.*, τόμ. 108, pp. 1-5, 2015.
- [46] P. Gianozzi και e. al., «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,» *J. Phys.:Condens. Matter*, τόμ. 21, p. 395502, 2009.
- [47] J. P. Perdew, M. Ernzerhof και K. Burke, «Generalized gradient approximation made simple,» *J. Chem. Phys.*, τόμ. 105, p. 9982, 1996.
- [48] N. Troullier και J. Martins, «Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 43, pp. 1993-2006, 1993.
- [49] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambri και A. Vittadini, «Role and effective treatment of

- dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases.» *J Comput Chem*, τόμ. 30, p. 934–939, 2009.
- [50] G. Sciauzero και A. Dal Corso, «Efficient DFT+U calculations of ballistic electron transport: Application to Au monatomic chains with a CO impurity,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 87, p. 085108, 2013.
- [51] S. Lebegue, Z. Yin και P. W.E., «The delicate electronic and magnetic structure of the LaFePnO system (Pn=pnictogen),» *New Journal of Physics*, τόμ. 11, p. 025004, 2009.
- [52] H. Monkhorst και J. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 13, p. 5188, 1976.
- [53] P. Blöchl, O. Jepsen και O. Andersen, «Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 49, p. 16223, 1994.
- [54] Kaltakm, «Energy vs volume Volume relaxations and Pulay stress,» Vaspwiki, 07 04 2022. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Energy_vs_volume_Volume_relaxations_and_Pulay_stress.
- [55] H. Takahashi, H. Okada, K. Igawa, Y. Kamihara, M. Hirano, H. H. K. Matsubayashi και Y. Uwatoko, «High-Pressure Studies on Superconductivity in LaFeAsO_{1-x}Fx and SmFeAsO_{1-x}Fx,» *J Supercond Nov Magn*, τόμ. 22, pp. 595-598, 2009.
- [56] A. Kokalj, «Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale,» *Comp. Mater. Sci.*, τόμ. 28, pp. 155-168, 2003.
- [57] M. Foex, A. Mancheron και M. Line, *C.R. Acad. Sci.*, τόμ. 250, p. 3027, 1960.
- [58] M. Calamiotou, P. Parisiades, E. Siranidi, D. Lampakis, K. Conder και E. Liarokapis, «Pressure induced lattice effects in pure and near optimally doped La_{2-x}Sr_xCuO₄,» *Physica C: Superconductivity and its applications*, τόμ. 565, p. 1353516, 2019.
- [59] J. Shu, A. Jagannadham, I. Liu, K. H. M. και L. Finger, «High pressure DAC studies on undoped La₂CuO₄,» *Physica C: Superconductivity*, τόμ. 176, αρ. 4-6, pp. 503-506, 1991.
- [60] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan και J. D. Jorgensen, «Structural and superconducting properties of La_{2-x}Sr_xCuO₄ as a function of Sr content,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 49, p. 4163, 1994.
- [61] P. Shiyou, J. Jorgensen, D. Hinks, B. Dabrowski, P. Lightfoot και D. Richards, «Pressure-induced structural changes in La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄,» *Physica C: Superconductivity*, τόμ. 169, αρ. 1-2, pp. 179-183, 1990.
- [62] A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Escudero και L. Daza, *Solid State Ionics*, τόμ. 179, pp. 393-400, 2008.
- [63] J. Schilling, *Handbook of High-Temperature Superconductivity: Theory and Experiment*, New York: Springer, 2007.
- [64] M. Aronson, S. Dierker, B. Deniss, S. Cheong και Z. Fisk, *Phys. Rev. B*, τόμ. 44, p. 4657, 1991.
- [65] M. Eremets, A. Lomsadze, V. Struzhkin, A. Maksimov, A. Puchkov και I. Trtakovskii, *JETP Lett.*, τόμ. 54, p. 372, 1991.

- [66] A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, L. Manske, L. Alff και M. Naito, *Solid State Commun.*, τόμ. 133, pp. 427-431, 2005.
- [67] Y. Ohta, T. Tohyama και S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, τόμ. 43, p. 2968, 1991.
- [68] L. Feiner, J. Jefferson και R. Raimondi, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 76, p. 4939, 1996.
- [69] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen και O. Andersen, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 87, p. 047003, 2001.
- [70] H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita και D. A. H. Scalapino, *Phys. Rev. B*, τόμ. 86, p. 134520, 2012.
- [71] M. Gupta και R. Gupta, *Physica C*, τόμ. 173, p. 381, 1991.
- [72] A. Passerone, F. Valenza και M. Muolo, *J Mater Sci*, τόμ. 47, αρ. 24, p. 8275–8289, 2012.
- [73] A. S. Dehlinger, J. F. Pierson, A. Roman και P. Bauer, *Surface and Coatings Technology*, Τόμ. %1 από %2174-175, pp. 331-337, 2003.
- [74] N. Kalfagiannis, G. Volonakis, L. Tsetseris και S. Logothetidis, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, τόμ. 44, p. 385402, 2011.
- [75] C. Mroz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, τόμ. 74, pp. 165-166, 1995.
- [76] K. Kuwabara, S. Sakamoto, O. Kida, T. Ishino, T. Kodama, H. Nakajima, T. Ito και Y. Hirakawa, «The 8th biennial worldwide conference of refractoris,» σε *Proceedings of UNITECR*, Osaka, Japan, 2003.
- [77] W. A.M., *Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing*, New York: Chapman & Hall, 1997.
- [78] Z. Jin, M. Zhang, D. Guo και R. Kang, *Key Eng Mater*, τόμ. 537, pp. 291-292, 2005.
- [79] J. Sung, D. Goedde, G. Girolami και J. Abelson, *J Appl Phys*, τόμ. 91, p. 3904, 2002.
- [80] K. Upadhyya, J. M. Yang και W. Hoffmann, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, τόμ. 58, pp. 51-56, 1997.
- [81] F. Monteverde, A. Bellosi και S. Guicciardi, *J. Europ. Ceram. Soc.*, τόμ. 22, pp. 279-288, 2002.
- [82] I. M. Low και R. McPherson, *J. Mat. Sci. Lett.*, τόμ. 8, pp. 1281-1283, 1989.
- [83] K. E. Spear, *J. Less-Common Metals*, τόμ. 47, pp. 195-201, 1976.
- [84] T. Mori, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [85] R. Cutler, «Vol. 4 – Ceramics and Glasses,» σε *Engineered Materials Handbook*, ASTM, 1991, pp. 787-803.
- [86] P. T. B. Shaffer, «Vol.4 - Ceramics and Glasses,» σε *Engineered Materials Handbook*, ASTM, 1991, pp. 804-811.
- [87] J. K. Burdett, E. Canadell και G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, τόμ. 108, pp. 6561-6568, 1986.

- [88] L. Tsetseris, «Ca- and Sc-based ternary AlB₂-like crystals: a first-principles study,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, τόμ. 29, p. 045701, 2017.
- [89] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi και A. Asokamani, *Phys. Rev. B*, τόμ. 63, p. 045115, 2001.
- [90] G. V. Samsonov και I. M. Vinitskii, *Handbook of Refractory Compounds*, Plenum Press, 1980.
- [91] W. Xiao-Bing, T. De-Cheng και W. Li-Long, «The electronic structure and chemical stability of the AlB₂-type transition-metal diborides,» *J.Phys.: Condens. Matter*, τόμ. 6, pp. 10185-10192, 1994.
- [92] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky και H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 57, p. 2442, 1986.
- [93] C. Majkrzak, J. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. McWhan, Y. Yafet, J. Waszcak και C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 56, p. 2700, 1986.
- [94] M. B. Salamon, S. Sinha, J. Rhyne, J. E. Cunningham, R. Erwin, J. Borchers και C. Flynn, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 56, p. 259, 1986.
- [95] G. Binash, P. Grunberg, F. Saurenbach και W. Zinn, *Phys. Rev. B*, τόμ. 39, p. 4828, 1989.
- [96] M. Kasaya και T. Hihara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, τόμ. 29, p. 336, 1970.
- [97] P. Biswas, H. Luetkens, T. Neupert, T. Stürzer, C. Baines, G. Pascua, A. P. Schnyder, M. K. Fischer, J. Goryo, R. M. Lees, H. Maeter, F. Brückner, H.-H. Klauss, M. Nicklas, P. J. Baker, H. A. D., S. M., A. A. και J. D., «Evidence for superconductivity with broken time-reversal symmetry in locally noncentrosymmetric SrPtAs,» *Physical Review B*, τόμ. 87, p. 180503, 2013.
- [98] I. Motoharu, N. Kenji, K. Takashi και H. A., «Superconductivity of Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})₂, a ternary silicide with the AlB₂-type structure,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 80, αρ. 6, pp. 1019-1021, 2002.
- [99] M. F. H., T. Neupert, C. Platt, A. Schnyder, W. Hanke, J. Goryo, R. Thomale και M. Sigrist, «Chiral d-wave superconductivity in SrPtAs,» *Physical Review B*, τόμ. 89, p. 020509, 2014.
- [100] S. Sumanta, M. Gutmann και S. Peter, «Crystal structure and physical properties of indium flux grown RE₂AuSi₃ (RE = Eu, Yb),» *CrystEngComm*, τόμ. 39, 2013.
- [101] S. Sarkara, D. Mumbaraddia, P. Halappaa, D. Kalsia, S. Rayaprolb και S. Peter, «Structure and physical properties of RE₂AgGe₃ (RE=Ce, Pr, Nd) compounds,» *Journal of Soli State Chemistry*, τόμ. 229, pp. 287-295, 2015.
- [102] S. Peter, S. Sarkar και M. Kanatzidis, «Metallic Yb₂AuGe₃: An Ordered Superstructure in the AlB₂-Type Family with Mixed-Valent Yb and a High-Temperature Phase Transition,» *Inorganic Chemistry*, τόμ. 51, αρ. 20, p. 10793-10799, 2012.
- [103] J. Gangler, *High Temp. High Press.*, τόμ. 3, pp. 487-502, 1971.
- [104] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus και H. Fjellvag, *Phys Rev B*, τόμ. 64, p. 224509, 2001.
- [105] V. Milman και M. Warren, *J Phys Condens Matter*, τόμ. 13, p. 5585-95, 2001.
- [106] C. Perottoni, A. Pereira και J. da Jornada, *J Phys Condens Matter*, τόμ. 12, p. 7205-22, 2000.

- [107] K. Panda και K. Ravi Chandran, *Comput Mater Sci*, τόμ. 35, pp. 134-50, 2006.
- [108] X. Zhang, X. Luo, J. Li, P. Hu και J. Han, *Scripta Mater*, τόμ. 62, pp. 625-8, 2010.
- [109] N. Okamoto, M. Kusakari, K. Tanaka, H. Inui και S. Otani, *Acta Mater*, τόμ. 58, pp. 76-84, 2010.
- [110] G. Levchenko, A. Lyashchenko, V. Baumer, A. Evdokimova, V. Filippov, Y. Paderno και e. al., *J Sol Stat Chem*, τόμ. 179, p. 2949-56, 2006.
- [111] W. Gust, A. Holt και E. Royce, *J Appl Phys*, τόμ. 44, pp. 550-9, 1973.
- [112] A. Cutler, «Engineered materials handbook,» 1991.
- [113] R. Munro, *J Res Nat Inst Standards Technol*, τόμ. 105, pp. 709-14, 2000.
- [114] S. Dodd, M. Cankurtaran, G. Saunders και B. James, *J Mater Sci*, τόμ. 36, p. 3989-96, 2001.
- [115] C. Wolverton, *Acta Materialia*, τόμ. 55, pp. 5867-5872, 2007.
- [116] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [117] R. Kumar και etal, *Computational Materials Science*, τόμ. 61, pp. 150-157, 2012.
- [118] D. Johrendt, R. Miericke και A. Mewis, «New pnictides with modified AlB₂-like structures,» *Z Naturforsch.*, τόμ. 51b, pp. 905-906, 1996.
- [119] F. Merlo, M. Pani και M. L. Fornasini, «RMX compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium II: Ternary phases with M=Zn, Cd and X=Si, Ge, Sn, Pb,» *Journal of less-common metals*, τόμ. 171, pp. 329-336, 1991.
- [120] L. Tsetseris, «Ca- and Sc-based ternary AlB₂-like crystals: a first-principles study,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, τόμ. 29, p. 045701, 2017.
- [121] A. F. Guillermet και G. Grimvall, *J. Less-Common Metals*, τόμ. 169, pp. 257-298, 1991.
- [122] W. Xiao-Bing και etal, «The electronic structure and chemical stability of the AlB₂-type transition-metal diborides,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, τόμ. 6, p. 10185, 1994.
- [123] L. Wang, M. C. Li, G. H. Zhang και Z. L. Xue, «Morphology evolution and quantitative analysis of β-MoO₃ and α-MoO₃,» *High Temperature Materials and Processes*, τόμ. 39, αρ. 1, pp. 620-626, 2020.
- [124] L. Kihlberg, «Least squares refinement of crystal structure of molybdenum trioxide,» *Arkiv for Kemi*, τόμ. 21, αρ. 4, p. 357, 1963.
- [125] H. A. Tahini, X. Tan, S. N. Lou, J. Scott, R. Amal, Y. H. Ng και S. C. Smith, «Mobile polaronic states in α-MoO₃: an ab initio investigation of the role of oxygen vacancies and alkali ions,» *ACS applied materials & interfaces*, τόμ. 8, αρ. 17, pp. 10911-1091, 2016.
- [126] X. Sha, L. Chen, A. C. Cooper, G. P. Pez και H. Cheng, «Hydrogen absorption and diffusion in bulk α-MoO₃,» *The Journal of Physical Chemistry C*, τόμ. 113, αρ. 26, pp. 11399-11407, 2009.
- [127] S. Apergi, *Υπολογιστικές Μελέτες Υλικών για Εφαρμογές σε Φωτοβολταϊκά Στοιχεία*, Athens, Greece:

- [128] T. Mizushima, Y. Moriya, N. H. H. Phuc, H. Ohkita και N. Kakuta, «Soft chemical transformation of α -MoO₃ to β -MoO₃ as a catalyst for vapor-phase oxidation of methanol,» *Catalysis Communications*, τόμ. 13, αρ. 1, pp. 10-13, 2011.
- [129] T. Mizushima, K. Fukushima, T. M. Huong, H. Ohkita και N. Kakuta, «Synthesis of β -MoO₃ by simple evaporation of molybdic acid solution containing nitric acid,» *Chemistry Letters*, τόμ. 34, αρ. 7, pp. 986-987, 2005.
- [130] T. M. McEvoy, K. J. Stevenson, J. T. Hupp και X. Dang, «Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties,» *Langmuir*, τόμ. 19, αρ. 10, pp. 4316-4326, 2003.
- [131] J. Parise, E. McCarron, R. Dreele και J. Goldstone, « β -MoO₃ produced from a novel freeze drying route,» *Journal of Solid State Chemistry*, τόμ. 93, pp. 193-201, 1991.
- [132] L. Wang, M. Li, G. Zhang και Z. Xue, «Morphology evolution and quantitative analysis of β -MoO₃ and α -MoO₃,» *High Temperature Materials and Processes*, τόμ. 39, αρ. 1, pp. 620-626, 2020.
- [133] A. J. Molina-Mendoza, J. L. Lado, J. O. Island, M. A. Niño, L. Abelle, M. Foerster, F. Y. Bruno, A. López-Moreno, L. Vaquero-Garzon, H. S. J. van der Zant, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, E. M. Pérez, J. Fernández-Rossier και A. Castellanos, *Chem. Mater.*, τόμ. 28, pp. 4042-4051, 2016.
- [134] R. Coquet και W. D. J., «The (010) surface of α -MoO₃, a DFT + U study,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, τόμ. 7, pp. 3819-3828, 2005.
- [135] V. Wang, N. Xu, J. Liu, G. Tang και W. Geng, «VASPKIT: A User friendly interface facilitating high throughput computing and analysis using Vasp,» *Computer Physics Communications*, τόμ. 267, p. 108033, 2021.
- [136] Y. Lin, Y. Zhang, A. Magomedov, E. Gkogkosi, J. Zhang, X. Zheng, A. El-Labban, S. Barlow, V. Getautis, E. Wang, L. Tsetseris, S. Marder, I. McCulloch και T. Anthopoulos, «18.73% efficient and stable inverted organic photovoltaics featuring a hybrid hole-extraction layer,» *Mater. Horiz.*, τόμ. 10, pp. 1292-1300, 2023.
- [137] I. Irfan, A. J. Turinske, Z. Bao και Y. Gao, «Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films,» *Appl. Phys. Lett.*, τόμ. 101, p. 093305, 2012.
- [138] H. Morkoç και Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [139] A. Mang, K. Reimann και S. Rübenacke, «Band Gaps, Crystal-Field Splitting, Spin-Orbit Coupling, and Exciton Binding Energies in ZnO under Hydrostatic Pressure,» *Solid State Communications*, τόμ. 94, αρ. 4, pp. 251-254, 1995.
- [140] D. Vogel, P. Krüger και J. Pollmann, «Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 52, p. R14316(R), 1995.
- [141] O. Dulub, B. Meyer και U. Diebold, «Observation of the Dynamical Change in a Water Monolayer Adsorbed on a ZnO Surface,» *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 95, p. 136101, 2005.
- [142] Y. Wang και C. Duke, «Surface reconstructions of ZnO cleavage faces,» *Surface Science*, τόμ. 192, pp. 309-

- [143] M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu και S. Ciraci, «First-principles study of zinc oxide honeycomb structures,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 80, p. 235119, 2009.
- [144] A. K. Geim και I. V. Grigorieva, «Van der Waals heterostructures,» *Nature*, τόμ. 499, p. 419–425, 2013.
- [145] S. Ross και S. A., «Surface oxidation of molybdenum disulfide,» *J. Phys. Chem.*, τόμ. 59, p. 889–892, 1955.
- [146] Κ. Δ., Διδακτορική Διατριβή: Θεωρητική μελέτη της ανάπτυξης και των ιδιοτήτων του γραφενίου, χαλκογενιδίων μετάλλων και συναφών υπέρλεπτων νανοϋλικών, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2021.
- [147] D. Kaltsas, T. Tsatsoulis, O. G. Ziogos και L. Tsetseris, «Response of silicane and germanane to uni-axial compression: Superstructures, polymorph nano-ribbons, and extreme bending,» *J. Chem. Phys.*, τόμ. 139, p. 124709, 2013.
- [148] S. Ahmad και S. Mukherjee, «A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer,» *Graphene*, τόμ. 3, pp. 52-59, 2014.
- [149] L. Zhang, D. Singh και M. Du, «Density functional study of FeS, FeSe and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons and superconductivity,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 78, p. 134514, 2008.
- [150] P. Wallace, «The band theory of graphite,» *Phys. Rev.*, τόμ. 71, pp. 622-634, 1947.
- [151] K. S. Nolesov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva και A. A. Firsov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,» *Science*, τόμ. 306, αρ. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [152] L. Benedict, G. C. Nasreen, M. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie και V. H. Crespi, «Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite,» *ChemPhysLet*, τόμ. 286, pp. 490-496, 1998.
- [153] A. Kuc και T. Heine, «On the Stability and Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayer Alloys Mo_{1-x}XxS_{2-y}Se_y with X = W, Nb,» *Electronics*, τόμ. 5, p. 1, 2016.
- [154] 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 και M. K. Wu, «Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe,» *PNAS*, τόμ. 105, pp. 14262-14264, 2008.
- [155] S. Latil και L. Henrard, «Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films,» *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 97, p. 036803, 2006.
- [156] E. Gkogkosi, A. Atsalakis και L. Tsetseris, «Stacks of graphene with silicane or germanane: a first-principles study,» *J. Phys.: Condens. Matter*, τόμ. 28, p. 035304, 2016.
- [157] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, New York: Cambridge University Press, 2003.
- [158] N. Ashcroft και N. Mermin, Solid State Physics, Orlando: Harcourt College Publishers, 1976.
- [159] P. Honenberg και W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Physical Review*, τόμ. 136, αρ. 3B, pp. 864-871, 1964.

- [160] W. Kohn και L. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Physical Review*, τόμ. 140, αρ. 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- [161] R. Dreizler και E. Gross, *Density Functional Theory - An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlang, 1990.
- [162] R. Martin, *Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [163] R. Hamann, M. Schluter και C. Chiang, «Norm-Conserving Pseudopotentials,» *Physical Review Letters*, τόμ. 43, pp. 1494-1497, 1979.
- [164] D. Vanderbilt, «Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a generalized Eigenvalue Formalism,» *Physical Review B*, τόμ. 41, αρ. 11, pp. 7892-7895, 1990.
- [165] K. Weyrich, «Full-Potential linear Muffin-Tin Orbital Method,» *Physical Review B*, τόμ. 37, αρ. 17, pp. 10269-10282, 1998.
- [166] J. Slater, «An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem,» *Physical Review*, τόμ. 92, αρ. 3, pp. 603-608, 1953.
- [167] P. Bloch, «Projector Augmented-Wave Method,» *Physical Review B*, τόμ. 50, αρ. 24, pp. 17953-17979, 1994.
- [168] M. Dion, H. Rydberg, E. Sroder, L. D. και B. I. Lundqvist, «Van der Waals density functional for general geometries,» *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 92, p. 246401, 2004.
- [169] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich και 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*, τόμ. 132, αρ. 15, p. 154104, 2010.
- [170] P. Bruno, *J. Phys.: Condens. Matter*, τόμ. 11, p. 9403, 1999.
- [171] M. Stiles, «Topological Insulators,» σε *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, Elsevier, 2013, pp. 1-324.
- [172] A. Pisoni και e. al, «Single crystals of superconducting SmFeAsOHx: Structure and properties,» *Phys. Rev. B*, τόμ. 94, p. 024525, 2016.
- [173] P. J. W. Moll, N. L. Nair, T. Helm, A. C. Potter, I. Kimchi, A. Vishwanath και J. G. Analytis, «Transport evidence for Fermi-arc-mediated chirality transfer in the Dirac semimetal Cd₃As₂,» *Nature*, τόμ. 535, p. 266-270, 2016.
- [174] N. Ashcroft και N. Mermin, *Solid State Physics*, United States of America: Saunders College Publishing, 1976.
- [175] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. van Dau, F. Petroff, P. Ettienne, G. Creuzet, A. Friedrich και H. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 61, p. 2472, 1988.
- [176] A. Paul, M. Buchmeier, D. Burgler και P. Grunberg, *J. Appl. Phys.*, τόμ. 97, p. 023910, 2005.
- [177] J. Slonczewski, *Phys. Rev. B*, τόμ. 39, p. 6995, 1989.

- [178] J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mat.*, τόμ. 159, p. L1, 1996.
- [179] L. Berger, *Phys. Rev. B*, τόμ. 54, p. 9353, 1996.
- [180] Γ. Ι. Θεοδώνης, Ροπή Μεταφοράς Σπιν σε Μαγνητικές Διεπαφές Σύραγγας, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2014.
- [181] E. Myers, D. Ralph, J. Katine, F. Albert και R. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, τόμ. 87, p. 5502, 2000.
- [182] N.-l. l. r. o. S. o. t. h. pressure, «Liarokapis, E; Calamiotou, M; Zigadlo N. D.; Katrych, S; Karpinski, K.»
Journal of Physics and Chemistry of Solids, τόμ. 74, p. 1465–1469, 2013.