



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών
Τομέας Φυσικής

Μελέτη Υλικών με την Θεωρία
του Συναρτησοειδούς της
Πυκνότητας

Συγγραφέας:
Τσατσούλης Θεόδωρος

Επιβλέπων:
Τσέτσερης Λεωνίδας
Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π

Μάρτιος 2012

Ευχαριστίες

Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα, κ. Τσέτσερη Λεωνίδα, Επικ. Καθηγητή Ε.Μ.Π, για την πολύτιμη βοήθειά του στην πραγματοποίησή αυτής και στην αποσαφήνιση ιδιαίτερα δύσκολων επιστημονικών θεμάτων, καθώς και την οικογένειά μου για την στήριξη που μου παρείχε κατά το διάστημα συγγραφής της παρούσας εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον διδακτορικό φοιτητή Καλτσά Δημήτρη για την συνεργασία στα πλαίσια της εργασίας και τα μέλη της επιτροπής κκ. Τσουκαλά Δ., Καθ. Ε.Μ.Π και Ράπτη Ι., Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., για την κριτική ανάλυση και αξιολόγηση.

Περιεχόμενα

Περίληψη	7
Abstract	9
1 Εισαγωγή στην θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας	11
1.1 Η θεωρία Hartree-Fock	12
1.2 Density Functional Theory	15
1.2.1 Λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham	17
1.3 Κώδικες υλοποίησης DFT υπολογισμών	19
2 Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά	23
2.1 Ab-initio μελέτη πυριτίου και GaAs	23
2.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες	28
2.2.1 Πυκνότητα καταστάσεων	30
3 Κρυσταλλικοί μετασχηματισμοί ημιαγωγών υπό πίεση .	33
3.1 Πυρίτιο υπό πίεση	33
3.2 Συνεχείς β -Sn μετασχηματισμοί πυριτίου και γερμανίου	36
3.2.1 Ανάπτυξη πυριτίου σε υπόστρωμα SiGe	42
3.2.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες	47
3.3 β -Sn Μετασχηματισμοί σε ημιαγωγούς III-V	48
3.3.1 GaAs	49
3.3.2 GaSb	50
3.4 Συμπεράσματα	52
4 Δισδιάστατα φύλλα πυριτίου	55
4.1 Εισαγωγή στο γραφένιο και το graphane	55
4.2 Υδρογονοποιημένο πυρίτιο	59
4.2.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες	61
4.3 Silicane υπό συμπίεση	62
4.4 Κενά υδρογόνου	66

4.5 Συμπεράσματα	68
Βιβλιογραφία	69

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η υπολογιστική μελέτη υλικών με την θεωρία του συναρτησιοειδούς της πυκνότητας. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν κρυσταλλικούς μετασχηματισμούς ημιαγωγών υπό πίεση, καθώς και ιδιότητες δισδιάστατων φύλλων πυριτίου.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρία του συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory, ή σε σύντμηση, DFT). Η παρουσίαση ξεκινάει με μία σύντομη εισαγωγή στην θεωρία Hartree - Fock, ακολουθεί η περιγραφή των βασικών αρχών της DFT και δίνονται λεπτομέρειες σχετικά με κώδικες υλοποίησης της DFT. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα DFT υπολογισμών για γνωστά υλικά που μας επιτρέπουν να ελέγξουμε την ακρίβεια της θεωρίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται μελέτες πάνω στο πυρίτιο και το GaAs και συγκρίνονται τα σχετικά αποτελέσματα με αυτά δημοσιευμένων εργασιών.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρίθθενται αποτελέσματα μελέτης συνεχών κρυσταλλικών μετασχηματισμών ημιαγωγών, όπως το πυρίτιο, το γερμάνιο, το GaAs και το GaSb. Η γνώση της συμπεριφοράς των ημιαγωγών αυτών υπό πίεση είναι μεγάλης σημασίας καθώς αποτελούν υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα στην μικροηλεκτρονική και την νανοτεχνολογία. Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν μετασχηματισμοί από την δομή διαμαντιού στην λεγόμενη δομή β -Sn (στο εξής θα τους αποκαλούμε απλά μετασχηματισμούς β -Sn). Εξετάστηκε η συμπεριφορά του πυριτίου όταν αυτό αναπτύσσεται πάνω σε κράμα SiGe, μελετήθηκε η διαφοροποίηση των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων και συζητήθηκαν πιθανές σχετικές εφαρμογές στην τεχνολογία. Για τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, μελετήθηκε ο μετασχηματισμός β -Sn και η σημασία του κατά την ανάπτυξη των ημιαγωγών σε διαφορετικά υποστρώματα.

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα υπολογισμών DFT σχετικά με δισδιάστατα φύλλα πυριτίου. Η ανακάλυψη του γραφηνίου (δισδιάστατα φύλλα άνθρακα) μπορεί να φέρει επανάσταση στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάσαμε ανάλογες κρυσταλλικές μορφές για το πυρίτιο. Συγκεκριμένα, σε αναλογία με το υδρογονοποιημένο γραφένιο, εξετάσαμε το δισδιάστατο υδρογονοποιημένο πυρίτιο, την σταθερότη-

τα σχετικών δομών, την συμπεριφορά αυτών υπό πίεση και τις ιδιότητες εγγενών ατελειών, όπως είναι τα κενά υδρογόνου.

Abstract

The purpose of the current thesis is the computational study of materials, within the Density Functional Theory approach. In this framework we present results involving the study of continuous crystal transformations of semiconducting structures under pressure, and the properties of two dimensional silicon sheets.

In the first chapter we present the fundamentals of the Density Functional Theory (DFT). We make a brief introduction of the Hartree - Fock method, followed by the principles of DFT and the details of the software that we used to derive the calculations. In the next chapter, we show results from DFT calculations for known materials, allowing us to test the validity and accuracy of the theory. The materials we studied are silicon and GaAs, and our results are compared to scientific publications.

In the third chapter we present results from the study of continuous crystal transformations for semiconductors like silicon, germanium, GaAs and GaSb. The knowledge of the former materials behaviour under pressure is of great importance, due to their wide use today in the fields of microelectronics and nanotechnology. In this thesis we examined crystal transformations from the diamond to the β -Sn structure (we will refer to them simply as β -Sn transformations). Moreover, we studied the behaviour of silicon's growth on SiGe alloys, the differentiation of its electronic properties and we discussed possible applications in microelectronics. For the rest of the mentioned semiconductors, we examined the β -Sn transformation and its importance on the growth of these semiconductors on different substrates.

The last chapter deals with DFT calculations, involving two-dimensional silicon sheets. The discovery of graphene (two-dimensional graphite sheets), is a revolution in the field of nanotechnology. In the current thesis, we examined analogous crystal structures for silicon. Furthermore, in comparison with the hydrogenated graphene, we studied the two-dimensional hydrogenated silicon sheet, the stability of the various structures, their behaviour under pressure and the effects of intrinsic defects, like hydrogen vacancies.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στην θεωρία του συναρτησοειδούς της πυκνότητας

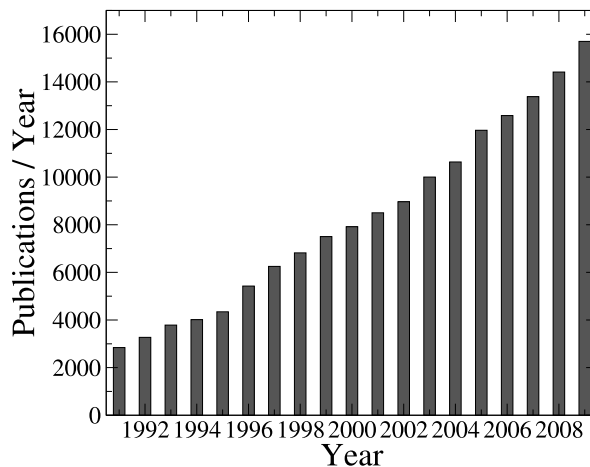
Η ηλεκτρονιακή δομή των υλικών παίζει καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά αυτών και των φυσικών ιδιοτήτων τους. Η κατανόηση και η πρόβλεψη αυτής της δομής είναι κεντρικού ενδιαφέροντος στα πλαίσια της μελέτης των υλικών σήμερα. Για αυτόν τον λόγο, η ανάπτυξη σχετικών θεωριών και πειραματικών μεθόδων είναι ένα δυναμικά αναπτυσσόμενο πεδίο. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την υπολογιστική μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των υλικών στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory ή DFT)¹.

Η DFT θεμελιώθηκε από τους Hohenberg, Kohn και Sham τη δεκαετία του '60. Η σπουδαιότητα της DFT αναγνωρίστηκε, μεταξύ άλλων, με την απονομή του βραβείου Νόμπελ Χημείας το 1998 στον W. Kohn. Σήμερα η DFT θεωρείται η πιο επιτυχημένη και η περισσότερο υποσχόμενη θεωρία για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης. Στο σχήμα 1.1 φαίνονται οι δημοσιεύσεις που αναφέρουν την DFT τα τελευταία χρόνια.

Όπως φανερώνει το όνομά της, κεντρικό ρόλο στην θεωρία αυτή παίζει η πυκνότητα των ηλεκτρονίων για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης ατόμων μορίων και στερεών. Στην αρχή θα παραθέσουμε κάποια βασικά στοιχεία της θεωρίας Hartree-Fock, για να προχωρήσουμε στην ανάλυση της DFT.

¹Γενικές βιβλιογραφικές αναφορές [1, 2]

DFT Publications 1991-2009



Σχήμα 1.1: Δημοσιεύσεις που αναφέρουν την DFT για την περίοδο 1991-2009 από το ISI Web of science.

1.1 Η θεωρία Hartree-Fock

Σκοπός της θεωρίας Hartree-Fock είναι η κβαντομηχανική περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών. Το σύστημα περιγράφεται από την εξίσωση του Schrödinger, η οποία έχει την μορφή

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) \quad (1.1)$$

όπου \mathbf{R}_I οι συντεταγμένες των πυρήνων, ενώ \mathbf{r}_i αυτές των ηλεκτρονίων.

Η χαμιλτονιανή πολλών σωμάτων ενός στερεού μπορεί να γραφτεί ως

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

όπου ο πρώτος όρος

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$$

είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος όρος

$$-\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$$

είναι η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων και ο τρίτος όρος είναι η απωστική αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ

των ηλεκτρονίων

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Στην προσέγγιση αυτή έχει αγνοηθεί ο κινητικός όρος των πυρήνων, καθώς η μάζα αυτών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν των ηλεκτρονίων. Επίσης έχει αγνοηθεί και ο όρος άπωσης μεταξύ των πυρήνων ο οποίος μπορεί να περιγραφεί με την σταθερά του Madelung [1].

Έτσι η κυματοσυνάρτηση του συστήματος Ψ εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων και όχι των πυρήνων. Λόγω της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι αντισυμμετρική σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Έτσι η ολική κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί στην μορφή μίας ορίζουσας Slater ως

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων και ϕ_i οι κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις για τις καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου.

Η ολική ενέργεια δίνεται από την μέση τιμή της χαμιλτονιανής και στην προσέγγιση αυτή θα είναι

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (1.4)$$

όπου $V_{ion}(\mathbf{r}_i) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}$ το ηλεκτροστατικό δυναμικό των πυρήνων.

Εισάγωντας έναν πολλαπλασιαστή Lagrange καταλήγουμε στις εξισώσεις Hartree-Fock

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_i^{HF}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

όπου το δυναμικό Hartree-Fock είναι

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.6)$$

και ορίζεται από την πυκνότητα

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}') | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle$$

και

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')\rangle \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle \langle \phi_j(\mathbf{r}')|}{\langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle}$$

Ο πρώτος όρος στο δυναμικό Hartree-Fock είναι η συνολική άπωση Coulomb των ηλεκτρονίων του συστήματος, ενώ ο δεύτερος όρος, γνωστός και σαν όρος ανταλλαγής (exchange), είναι αποτέλεσμα της φερμιονικής φύσης των ηλεκτρονίων.

Ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής της παραπάνω προσέγγισης, είναι το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, κινούμενων υπό την επίδραση ενός ομογενούς ιοντικού δυναμικού. Το τελευταίο, είναι γνωστό και ως jellium model [1]. Σε αυτήν την περίπτωση, οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις εκφράζονται ως οδεύοντα κύματα

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.7)$$

όπου Ω ο όγκος του συστήματος και \mathbf{k} , το κυματόνισμα που χαρακτηρίζει την κατάσταση ϕ . Η ομογενής πυκνότητα των ηλεκτρονίων, που δίνεται απ' την σχέση $n = N/\Omega$ (N ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος), προκύπτει από την στατιστική φυσική [1]

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (1.8)$$

όπου k_F , είναι η ορμή Fermi και ορίζεται ως το μέγιστο κυματόνισμα κατειλημμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Η ενέργεια Fermi δίνεται αντιστοίχως απ' τον τύπο

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}. \quad (1.9)$$

Η ολική ενέργεια του συστήματος σε αυτήν την περίπτωση υπολογίζεται ως [1]

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi}. \quad (1.10)$$

Ο πρώτος όρος είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων ενώ ο δεύτερος προκύπτει απ' το δυναμικό ανταλλαγής Hartree - Fock. Φαίνεται πως στην περίπτωση της ομογενούς πυκνότητας ηλεκτρονίων, η ολική ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση της τελευταίας. Ο Slater [3] γενίκευσε την παραπάνω έκφραση και για μη ομογενές σύστημα ηλεκτρονίων. Αυτή η εξάρτηση της ενέργειας από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι και η βάση της DFT, την οποία θα αναλύσουμε στην επόμενη ενότητα.

1.2 Density Functional Theory

Η DFT θεμελιώθηκε από τους Hohenberg, Kohn και Sham σε δύο δημοσιεύσεις τους [4, 5] το 1964 και 1965. Η κεντρική ποσότητα στην θεωρία είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, σε αντίθεση με την προσέγγιση Hartree - Fock όπου ήταν η κυματοσυνάρτηση του συστήματος. Το πρώτο θεώρημα των Hohenberg - Kohn [4] αποδεικνύει ότι υπάρχει μία μονοσήμαντη σχέση μεταξύ ενός εξωτερικού προς τα ηλεκτρόνια δυναμικού $V_{ext}(\mathbf{r})$ και της πυκνότητας της βασικής κατάστασης ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων. Αυτή η μονοσήμαντη σχέση σημαίνει ότι η πυκνότητα καθορίζει μέσω ενός συναρτησιοειδούς την ολική ενέργεια του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, αν N αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού δυναμικού $V_{ext}(\mathbf{r})$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης $n_0(\mathbf{r})$ ελαχιστοποιεί την έκφραση που μας δίνει την ολική ενέργεια

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

όπου E και F είναι κάποια συναρτησιοειδή της πυκνότητας. Η δυσκολία επίλυσης ενός προβλήματος έγκυται στον προσδιορισμό του άγνωστου συναρτησιοειδούς της πυκνότητας $F[n]$.

Οι Kohn και Sham [5] χώρισαν το $F[n]$ σε τρία μέρη:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (1.12)$$

όπου $T_s[n(\mathbf{r})]$ είναι η κινητική ενέργεια μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Η $T_s[n(\mathbf{r})]$ δίνεται από την σχέση

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.13)$$

όπου ψ_i είναι τα τροχιακά των ηλεκτρονίων. Ο δεύτερος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb και ο τρίτος όρος το συναρτησιοειδές ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού, για το οποίο θα μιλήσουμε παρακάτω. Έτσι το συναρτησιοειδές της ενέργειας έχει την μορφή

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

Ο όρος $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, εμπεριέχει όλες τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχετισμού, και γράφεται

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n(\mathbf{r})] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_C[n(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

όπου

$$E_C[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.16)$$

Το συναρτησοειδές αυτό εκφράζει την διαφορά της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας αλληλεπίδρασης του πραγματικού συστήματος, με το σύστημα μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων που θεωρήσαμε. Τί πετύχαμε με αυτήν τη θεώρηση; Αντικαταστήσαμε ένα πρόβλημα αλληλεπιδρώντων φερμιονίων με ένα πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων, εισάγοντας όλες τις αλληλεπιδράσεις τους στο συναρτησοειδές $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Με αυτόν τον τρόπο για τον προσδιορισμό της ολικής ενέργειας και άλλων φυσικών ποσοτήτων δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε την ολική εξαιρετικά πολύπλοκη κυματοσυνάρτηση του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, αλλά μόνο την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$.

Για να λύσουμε την εξίσωση Kohn-Sham για την θεμελιώδη κατάσταση πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε το συναρτησοειδές της ενέργειας (1.14). Υποβάλλοντας τον περιορισμό της συνθήκης κανονικοποίησης της πυκνότητας $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων και υπό την συνθήκη ελαχιστοποίησης έχουμε

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(E[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \mu. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (1.18)$$

όπου

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}),$$

με

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_C[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Η εξίσωση (1.18) είναι μια εξίσωση μη αλληλεπιδρώντων φερμιονίων υπό την επίδραση ενός δυναμικού $V_{eff}(\mathbf{r})$. Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης E_0 και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα n_0 βρίσκονται από την λύση της εξίσωσης

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.19)$$

Η παραπάνω εξίσωση λύνεται με αυτοσυνεπή τρόπο (self-consistently) και σύμφωνα με την σχέση

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^2(\mathbf{r})|. \quad (1.20)$$

Οι εξισώσεις (1.18), (1.19) αποτελούν τις εξισώσεις Kohn-Sham και παρέχουν μια ακριβή λύση του προβλήματος για ένα δεδομένο δυναμικό $V_{XC}(\mathbf{r})$.

Η πιο απλή προσέγγιση για το συναρτησιοειδές συσχέτισης - ανταλλαγής είναι η Local Density Approximation (LDA). Το συναρτησιοειδές σε αυτήν την περίπτωση προσεγγίζεται με την ενέργεια συσχέτισης - ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Σε αυτήν την περίπτωση το συναρτησιοειδές έχει την μορφή

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.21)$$

Με την παραπάνω έκφραση του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής - συσχετισμού μπορούμε να λύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham με αυτοσυνεπή τρόπο. Καταρχήν διαλέγουμε μια αρχική ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ και με βάση αυτήν υπολογίζουμε το ενεργό δυναμικό $V_{eff}(\mathbf{r})$. Κατόπιν λύνουμε την εξίσωση (1.19) και βρίσκουμε την καινούρια πυκνότητα $n(\mathbf{r})$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η αρχική πυκνότητα γίνει ίδια με την τελική. Η μέθοδος LDA χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, μαζί με την μέθοδο GGA. Στην τελευταία, για την έκφραση του συναρτησιοειδούς λαμβάνεται υπ' όψιν και η κλίση της πυκνότητας και το συναρτησιοειδές έχει την μορφή

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int F_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r}. \quad (1.22)$$

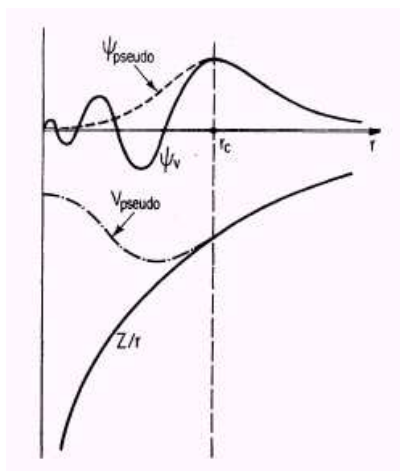
1.2.1 Λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham

Για να λύσουμε την εξίσωση (1.19) χρειαζόμαστε μια βάση τροχιακών ψ_i . Στην παρούσα εργασία θα συζητήσουμε την βάση οδεύοντων (ή αλλιώς, επίπεδων) κυμάτων. Οι ιδιοκαταστάσεις Kohn-Sham γράφονται

$$\psi_{\mathbf{k}}^j = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}^j(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (1.23)$$

όπου \mathbf{G} είναι διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος. Για να αποκόψουμε την βάση θα περιορίσουμε το άθροισμα αυτό σε μια βάση διανυσμάτων του αντίστροφου πλέγματος που περιέχονται σε μια σφαίρα που ορίζεται από την ενέργεια αποκοπής E_{cut}

$$\frac{\hbar^2|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut}. \quad (1.24)$$



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός ψευδοδυναμικού και της αντίστοιχης κυματοσυνάρτησης που προκύπτει από την εξίσωση Kohn-Sham.

Έτσι η βάση ορίζεται από την ενέργεια αποκοπής E_{cut} . Οι διάφορες ποσότητες που μελετώνται με την DFT συγκλίνουν συστηματικά με την αύξηση της ενέργειας αποκοπής. Σε αυτήν τη βάση των επίπεδων κυμάτων η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί με ένα ολοκλήρωμα πάνω στην ζώνη Brillouin της μορφής

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j \int_{V_{BZ}} |\psi^j(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \frac{d^3\mathbf{k}}{V_{BZ}}. \quad (1.25)$$

Ένα πλεονέκτημα της επιλογής των επίπεδων κυμάτων για βάση των τροχιακών, είναι η χρήση ενός μετασχηματισμού Fourier για την εναλλαγή μεταξύ του πραγματικού και του αντίστροφου χώρου. Έτσι ολοκληρώματα όπως το (1.25) μπορούν να προσεγγιστούν με αθροίσματα πάνω σε ειδικά σημεία της ζώνης Brillouin. Μια ιδιαίτερα αποδοτική δειγματοληψία των \mathbf{k} σημείων στην ζώνη Brillouin είναι το πλέγμα Monkhorst - Pack [6].

Σημαντική παράμετρος για την δυναμική των ηλεκτρονίων είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό που αυτά αντιλαμβάνονται λόγω των πυρήνων. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων στα στερεά οφείλονται κυρίως στα ηλεκτρόνια σθένους μπορούμε να προσεγγίσουμε το δυναμικό μεταξύ του πυρήνα και των ηλεκτρονίων που είναι στενά δεμένα με αυτόν με ένα ομαλό δυναμικό το οποίο ονομάζεται ψευδοδυναμικό. Μια σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού ψευδοδυναμικού δίνεται στο σχήμα 1.2. Θα πρέπει να σημειώσουμε πως σε αυτήν την προσέγγιση, για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής λαμβάνονται υπό όψιν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους, και κατά συνέπεια η χρήση ψευδοδυναμικών είναι μια προσέγγιση για την δυναμική των ηλεκτρονίων σθένους και όχι όλων

των ηλεκτρονίων. Η μέθοδος που χρησιμοποιεί επίπεδα κύματα (Plane waves) για βάση τροχιακών και ψευδοδυναμικά αναφέρεται ως pseudopotential plane wave method (PPW) [7] στην βιβλιογραφία.

1.3 Κώδικες υλοποίησης DFT υπολογισμών

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο προγράμματα λογισμικού που υλοποιούν υπολογισμούς από πρώτες αρχές (ab-initio). Χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας του Abinit[8, 9, 10] και ο κώδικας του VASP (Vienna Ab-initio Simulation Program)[11, 12, 13, 14].

Το Abinit είναι ελεύθερος κώδικας λογισμικού ο οποίος στα πλαίσια της DFT, επιτρέπει τον προσδιορισμό της ολικής ενέργειας και της ηλεκτρονιακής δομής διαφόρων συστημάτων, για παράδειγμα, ατόμων, μορίων, και περιοδικών κρυστάλλων. Το Abinit χρησιμοποιεί ψευδοδυναμικά και επίπεδα κύματα για βάση τροχιακών, και επιτρέπει, μεταξύ άλλων, την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του συστήματος (όγκος, σχήμα κυψελίδας), τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και τον προσδιορισμό ηλεκτρονικών ιδιοτήτων (όπως πυκνότητα καταστάσεων). Τα αποτελέσματα με την χρήση του Abinit πραγματοποιήθηκαν σε συμβατό υπολογιστή 2.2 GHz. Ως αντιπροσωπευτικός χρόνος για την εκτέλεση του προγράμματος αναφέρεται το ένα λεπτό που χρειάστηκε η βελτιστοποίηση της ενδοατομικής απόστασης του μορίου του υδρογόνου με χρήση ψευδοδυναμικού, συναρτησιοειδούς συσχέτισης-ανταλλαγής LDA, βάση επίπεδων κυμάτων και ενέργεια αποκοπής 270 eV.

Το Abinit λαμβάνει από τον χρήστη κάποιες παραμέτρους, όπως την συμμετρία του συστήματος που μελετάται, τους τύπους των ατόμων, την ενέργεια αποκοπής και άλλα, και εκτελεί τους απαραίτητους υπολογισμούς στα πλαίσια της DFT. Η χρήση του Abinit απαιτεί τον ορισμό δύο αρχείων από τον χρήστη, τα οποία θα ονομάσουμε files και input. Στο πρώτο αρχείο, ορίζονται το input, το output και το ή τα ψευδοδυναμικά που θα χρησιμοποιηθούν. Ένα παράδειγμα input αρχείου για έναν απλό υπολογισμό της βασικής κατάστασης του πυριτίου, παρουσιάζεται παρακάτω.

```
#Crystalline silicon : computation of the total energy
```

```
#Definition of the k-point grids
```

```
kptopt          1
nshiftk         4
shiftk          5.00000000E-01  5.00000000E-01  5.00000000E-01
                5.00000000E-01  0.00000000E-01  0.00000000E-01
                0.00000000E-01  5.00000000E-01  0.00000000E-01
```

```

          0.00000000E-01  0.00000000E-01  5.00000000E-01
ngkpt      4  4  4

#Definition of the unit cell
acell      1.0199331238E+01  1.0199331238E+01  1.0199331238E+01 Bohr
rprim      0.0000000000E+00  5.0000000000E-01  5.0000000000E-01
          5.0000000000E-01  0.0000000000E+00  5.0000000000E-01
          5.0000000000E-01  5.0000000000E-01  0.0000000000E+00

#Definition of the atom types
ntypat      1
znucl      14.00000

#Definition of the atoms
natom      2
typat      1  1
xred      -1.2500000000E-01 -1.2500000000E-01 -1.2500000000E-01
          1.2500000000E-01  1.2500000000E-01  1.2500000000E-01

#Definition of the planewave basis set
ecut      1.80000000E+01 Hartree

#Definition of the SCF procedure
nstep      10
toldfe      1.00000000E-06 Hartree
diemac      1.20000000E+01

```

Στην αρχή ορίζεται η δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου, η οποία στην συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται με την μέθοδο Monkhorst - Pack που προαναφέρθηκε. Στην συνέχεια δίνονται τα μοναδιαία διανύσματα (primitive vectors), τα οποία στην περίπτωση του πυριτίου σχηματίζουν ένα κυβικά εδρωκεντρωμένο πλέγμα (FCC) [15] και η πλεγματική σταθερά του πυριτίου (10.2 Bohr) [16]. Παρακάτω ορίζονται τα άτομα που θα χρησιμοποιηθούν, το φορτίο τους και οι θέσεις τους συναρτήσει των primitive vectors. Τέλος, δίνονται η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων (18 Hartree στην συγκεκριμένη περίπτωση), καθώς και παράμετροι που αφορούν τον αυτοσυνεπή κύκλο επίλυσης των Kohn - Sham εξισώσεων, όπως ο μέγιστος αριθμός βημάτων και η ανοχή στην διαφορά της ενέργειας μεταξύ δύο κύκλων, ώστε ο κώδικας να σταματήσει.

Το VASP είναι επίσης ένας κώδικας λογισμικού για τον υπολογισμό ηλεκτρονιακών δομών από πρώτες αρχές (ab-initio), δηλαδή με χρήση της DFT. Όπως και το Abinit, το VASP χρησιμοποιεί βάση επίπεδων κυμάτων και ψευ-

δοδυναμικά. Επιτρέπει τον υπολογισμό της ενέργειας της βασικής κατάστασης του συστήματος, της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και πολλών άλλων φυσικών ποσοτήτων. Για την χρήση του VASP χρησιμοποιήθηκε η Ελληνική Εθνική πλεγματική υποδομή HellasGrid. Το HellasGrid είναι ένα πλέγμα υπολογιστών συνδεδεμένων μεταξύ τους, το οποίο χρησιμοποιεί ένα παράλληλο σύστημα για την εκτέλεση υπολογισμών. Η πρόσβαση σε αυτήν την πλεγματική υποδομή είναι ελεύθερη για ακαδημαϊκούς σκοπούς. Το HellasGrid είναι η μεγαλύτερη και μια από τις πιο ενεργές πλεγματικές υποδομές στην περιοχή της νοτιοανατολικής Ευρώπης.

Η διαδικασία εκτέλεσης του προγράμματος VASP, είναι παρόμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε για το Abinit. Ο χρήστης παρέχει στο πρόγραμμα τέσσερα βασικά αρχεία. Το INCAR, στο οποίο δηλώνεται ο τύπος του υπολογισμού που θα πραγματοποιηθεί, η ενέργεια αποκοπής, ο μέγιστος αριθμός βημάτων κατά τον αυτοσυνεπή κύκλο των Kohn - Sham εξισώσεων και άλλα. Το POSCAR, στο οποίο ο χρήστης εισάγει τα primitive vectors καθώς και τις θέσεις και τον τύπο των ατόμων. Τέλος το αρχείο KPOINTS, το οποίο περιέχει τις πληροφορίες για την δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου, και το POTCAR με το ή τα ψευδοδυναμικά.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πήραμε με την χρήση των δύο αυτών προγραμμάτων. Συγκεκριμένα στο 2ο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποιοι βασικοί υπολογισμοί με το Abinit ενώ στο 3ο αποτελέσματα από την μελέτη ημιαγωγικών δομών υπό πίεση. Στο 4ο κεφάλαιο μελετώνται με το VASP δισδιάστατα φύλλα πυριτίου και η συμπεριφορά τους υπό πίεση.

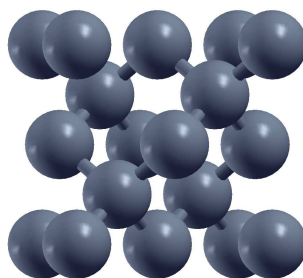
Κεφάλαιο 2

Υπολογισμοί DFT σε γνωστά υλικά

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε *ab-initio* υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν για να πιστοποιηθεί η εγκυρότητα και η ακρίβεια της DFT. Στην αρχή θα εξετάσουμε το πυρίτιο (Si) και την θεμελιώδη του κατάσταση, ενώ στη συνέχεια θα δούμε αντίστοιχους υπολογισμούς για το Αρσενίδιο του Γαλλίου (GaAs). Πιο συγκεκριμένα θα μελετήσουμε την ακρίβεια της DFT στην πρόβλεψη της πλεγματικής σταθεράς του πυριτίου και την σύγκλιση των αποτελεσμάτων συναρτήσε παραμέτρων όπως η ενέργεια αποκοπής και ο αριθμός των σημείων k στο αντίστροφο πλέγμα. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τις προβλέψεις για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των παραπάνω δύο υλικών, παραθέτοντας τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων. Τέλος θα σχολιάσουμε τα όρια της ακρίβειας της DFT, η οποία όπως θα φανεί παρακάτω, ενώ μπορεί να προβλέψει με μεγάλη ακρίβεια αρκετές βασικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης των υλικών, αποτυγχάνει όσον αφορά την περιγραφή του ενεργειακού χάσματος στην περίπτωση των ημιαγωγών.

2.1 Ab-initio μελέτη πυριτίου και GaAs

Το πυρίτιο είναι ένας ημιαγωγός τύπου IV που κρυσταλλώνεται στην δομή διαμαντιού (βλέπε σχήμα 2.1). Η ηλεκτρονιακή δομή του είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ με 4 ηλεκτρόνια σθένους. Στην βασική κατάσταση του διαμαντιού, το πυρίτιο παρουσιάζει sp^3 υβριδισμό, με τα ηλεκτρόνια σθένους να δημιουργούν τροχιακά που προκύπτουν από γραμμικό συνδυασμό των $2s$ και $2p$. Αυτό επιτρέπει στα άτομα του πυριτίου, να δημιουργούν τετράεδρα, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς και ελαχιστοποιώντας έτσι την ενέργειά τους. Στα πλαίσια των DFT υπολογισμών, λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους για το



Σχήμα 2.1: Η δομή διαμαντιού. Κάθε άτομο πυριτίου έχει τέσσερις γείτονες, σχηματίζοντας τετράεδρα.

	LDA	GGA	Experimental [16]
Lattice constant α (\AA)	5.41	5.47	5.43
$\delta(\alpha)$	0.45%	0.69%	-
Volume V ($\text{\AA}^3/\text{atom}$)	19.75	20.44	20.02
$\delta(V)$	1.35%	2.08%	-

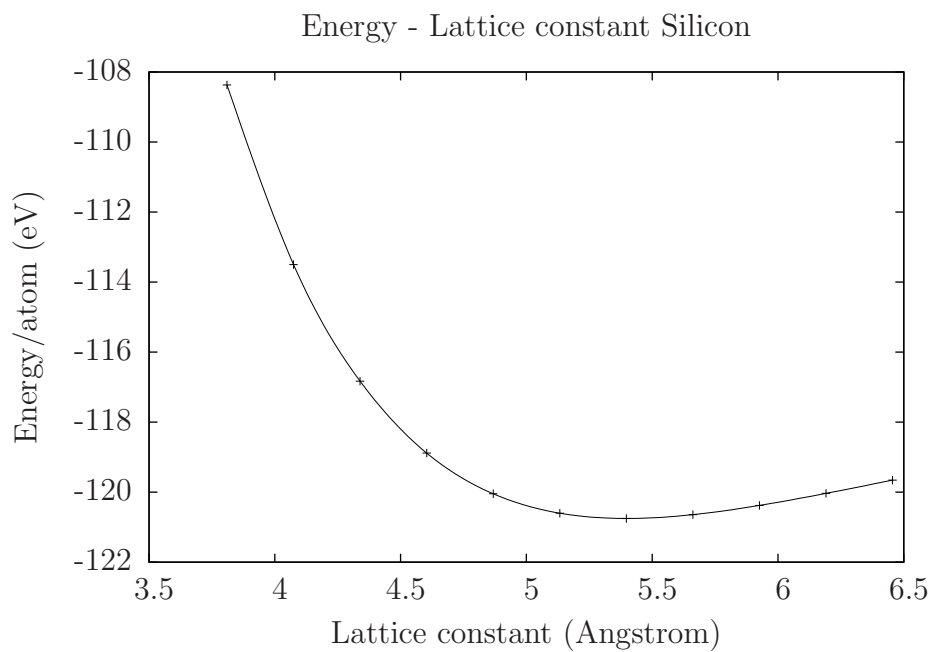
Πίνακας 2.1: Η πλεγματική σταθερά και ο όγκος ανά άτομο για την βασική κατάσταση του πυριτίου, με τις μεθόδους LDA και GGA.

πυρίτιο, ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια μαζί με τον πυρήνα προσομοιώνονται με ένα ψευδοδυναμικό.

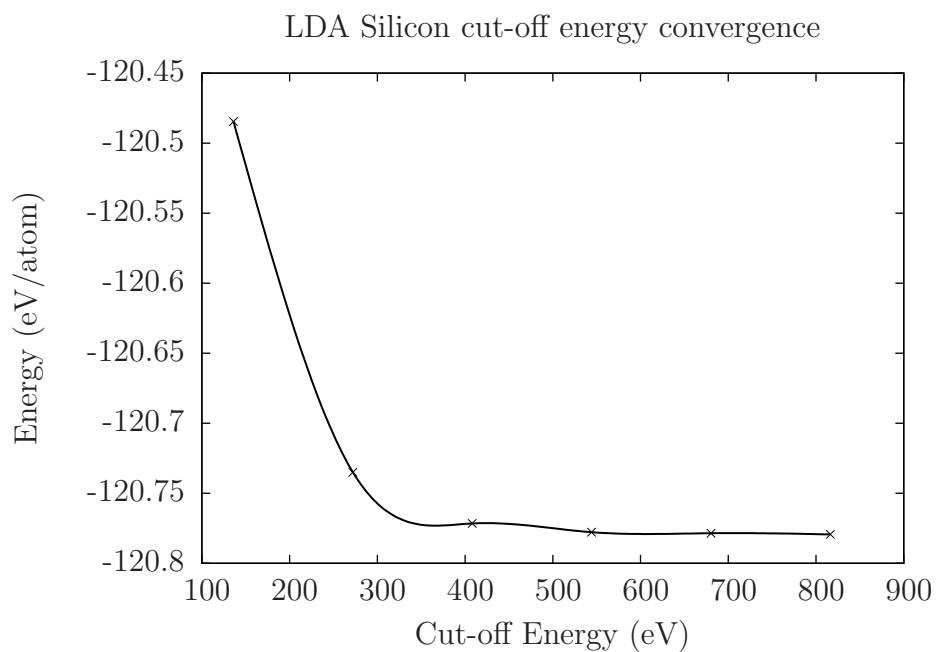
Η δομή διαμαντιού είναι κυβική με ομάδα συμμετρίας χώρου την $Fd\bar{3}m$ [17, 18]. Τα μοναδιαία διανύσματα (primitive vectors) της δομής είναι τα $a = (0, 0.5, 0.5)$, $b = (0.5, 0, 0.5)$ και $c = (0.5, 0.5, 0)$, ενώ η βάση του πλέγματος αποτελείται από δύο άτομα πυριτίου, έχοντας 8 ηλεκτρόνια σθένους στην μοναδιαία κυψελίδα. Η σταθερά πλέγματος για το πυρίτιο είναι 5.43\AA [16].

Στον πίνακα 2.1 βλέπουμε τα αποτελέσματα από την βελτιστοποίηση της πλεγματικής σταθεράς του πυριτίου για την κρυσταλλική δομή διαμαντιού, ενώ στο σχήμα 2.2 φαίνεται η εξάρτηση της ενέργειας από την πλεγματική σταθερά. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν με τη μέθοδο Troullier - Martins [19]. Τόσο το συναρτησοειδές της LDA [20], όσο και αυτό της GGA [21] προσέγγισης, δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για την βασική κατάσταση με σφάλμα μικρότερο του 1%. Στη συνέχεια της εργασίας χρησιμοποιήθηκε το συναρτησοειδές LDA δεδομένης της καλύτερης προσέγγισης για την πλεγματική σταθερά.

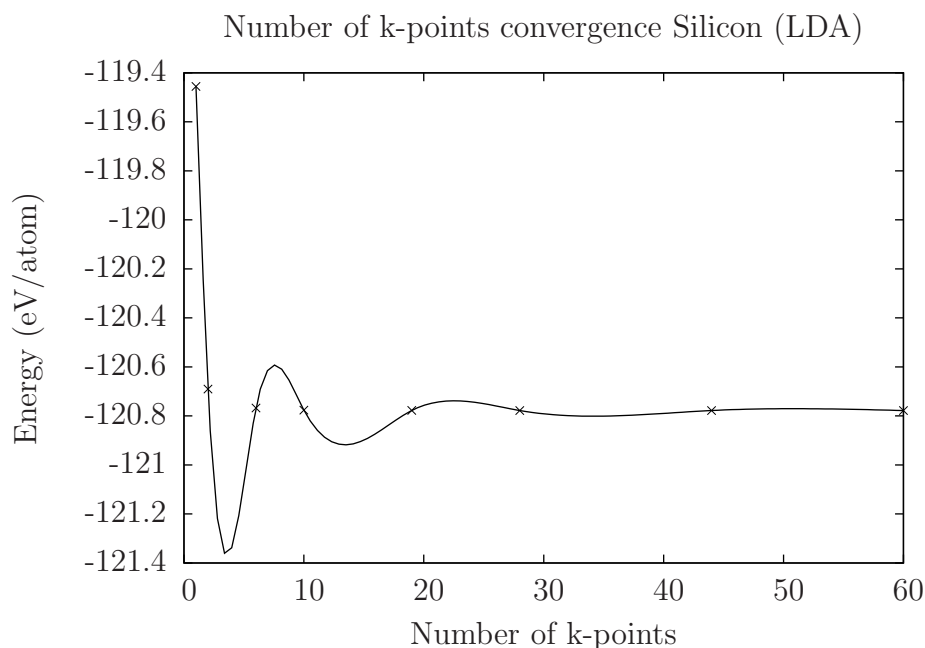
Η μελέτη σύγκλισης της ενέργειας του συστήματος, ως προς την ενέργεια αποκοπής για την μέθοδο LDA φαίνεται στο διάγραμμα 2.3. Η ενέργεια αποκοπής είναι αυτή που καθορίζει την βάση των επίπεδων κυμάτων, και όπως ανα-



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα της ενέργειας συναρτήσει της σταθεράς πλέγματος για το πυρίτιο.



Σχήμα 2.3: Μελέτη σύγκλισης της ενέργειας ως προς την ενέργεια αποκοπής.

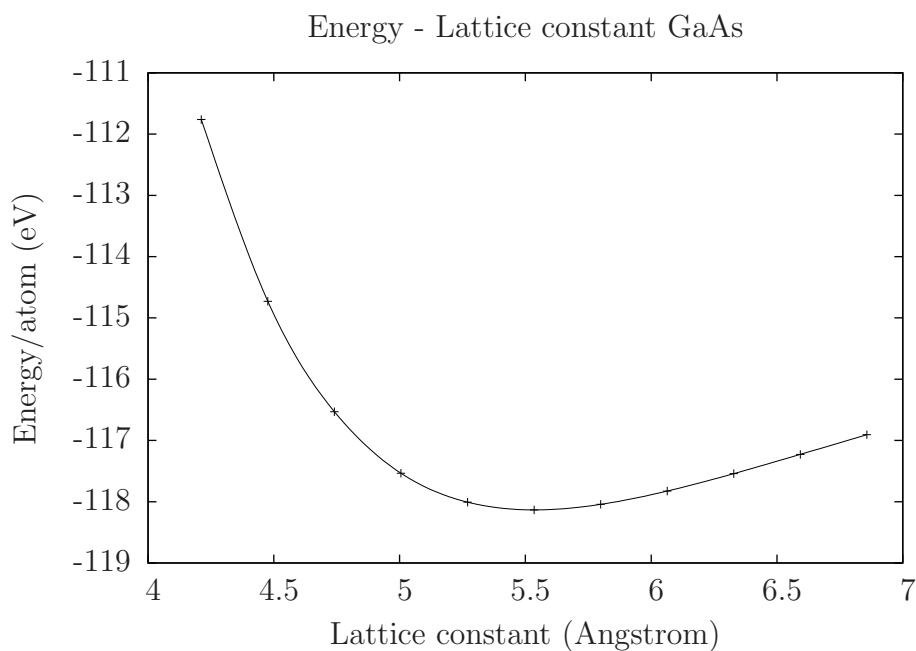


Σχήμα 2.4: Μελέτη σύγκλισης της ενέργειας ως προς τον αριθμό των k-points.

φέραμε στο πρώτο κεφάλαιο, η αύξησή της συνεπάγεται συστηματική σύγκλιση της ενέργειας του συστήματος. Στους υπολογισμούς μας επιλέχθηκε ενέργεια αποκοπής 545 eV, η τιμή της οποίας οδηγεί σε ικανοποιητική σύγκλιση της ενέργειας όπως φαίνεται και από το σχήμα 2.3. Αυτή ακριβώς η συστηματική σύγκλιση των παραμέτρων με την αύξηση της ενέργειας αποκοπής είναι ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της χρήσης επίπεδων κυμάτων και ψευδοδυναμικών.

Η δειγματοληψία των σημείων k του αντίστροφου χώρου έγινε με την μέθοδο Monkhorst - Pack [6]. Στο σχήμα 2.4, φαίνεται η συμπεριφορά της ενέργειας για διαφορετικά Monkhorst - Pack πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των σημείων k στον αντίστροφο χώρο παρατηρούμε μια βαθμιαία σύγκλιση της ενέργειας. Η συμπεριφορά αυτή βέβαια δεν είναι μονοτονική καθώς δεν προκύπτει από κάποια αρχή ελαχιστοποίησης, όπως στην περίπτωση της ενέργειας αποκοπής. Για τους υπολογισμούς, επιλέχθηκε πλέγμα $6 \times 6 \times 6$, το οποίο αντιστοιχεί σε 28 σημεία στην ζώνη Brillouin, παρότι και με $4 \times 4 \times 4$ υπάρχει ικανοποιητική σύγκλιση.

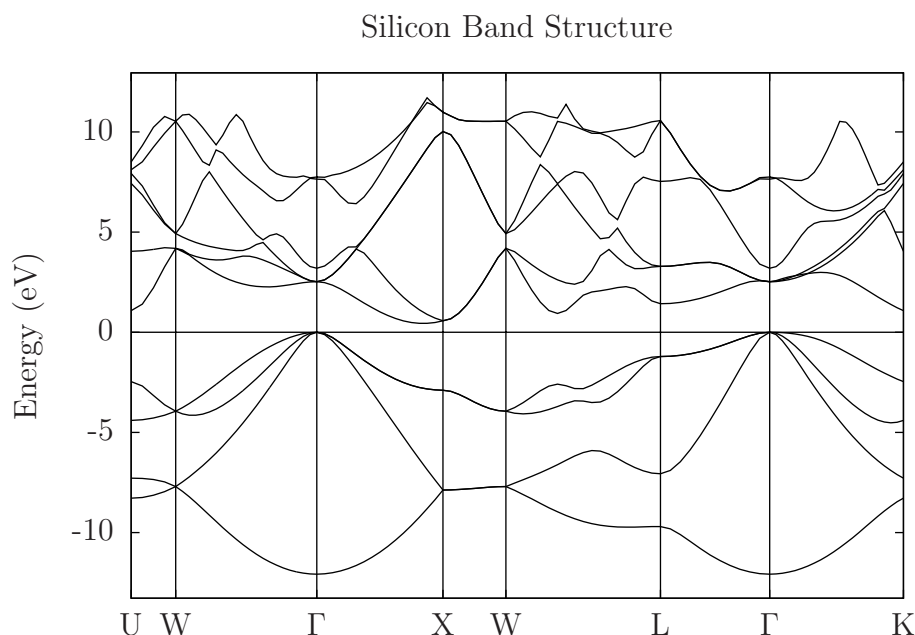
Τέλος έχουμε να παρατηρήσουμε, ότι και με ελάχιστα σημεία k , πετυχαίνουμε εξαιρετική σύγκλιση στην ενέργεια. Αυτό συμβαίνει διότι το πυρίτιο είναι ημιαγωγός, και έτσι η ολοκλήρωση στην ζώνη Brillouin λαμβάνει χώρα μόνο σε πλήρως κατειλημένες ζώνες, σε αντίθεση με τα μέταλλα τα οποία έχουν και μερικώς κατειλημένες ζώνες.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα της ενέργειας συναρτήσει της σταθεράς πλέγματος για το GaAs. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος προκύπτει για 5.53 Å.

Ένας δεύτερος ημιαγωγός που μελετήθηκε στην εργασία είναι το Αρσενίδιο του Γαλλίου (GaAs). Το GaAs, είναι ένας ημιαγωγός τύπου III-V, προκύπτει δηλαδή από συνδυασμό στοιχείων της ομάδας III και V του περιοδικού πίνακα. Η βασική δομή του GaAs είναι η Zincblende. Η δομή αυτή, η οποία είναι η πιο συχνά συναντούμενη στους ημιαγωγούς τύπου III-V, είναι ίδια με την δομή διαμαντιού, αλλά αντί για βάση δύο ίδιων ατόμων, όπως στην περίπτωση του πυριτίου, έχει βάση με δύο διαφορετικά άτομα, εδώ το Ga και το As. Τα ηλεκτρόνια σθένους για το Ga είναι τα $4s^2 4p^1$, ενώ για το As τα $4s^2 4p^3$, με την δομή του GaAs να έχει 8 ηλεκτρόνια σθένους στην μοναδιαία κυψελίδα. Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου, έτσι και εδώ μόνο αυτά τα ηλεκτρόνια σθένους λαμβάνονται υπό όψιν στους υπολογισμούς, ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και ο πυρήνας του καθέ ατόμου προσομοιώνονται με ένα ψευδοδυναμικό.

Για τους υπολογισμούς του GaAs χρησιμοποιήθηκε Monkhorst - Pack πλέγμα [6] $6 \times 6 \times 6$, ενέργεια αποκοπής 600 eV και ψευδοδυναμικό LDA [22], τύπου Troullier - Martins [19]. Το διάγραμμα ενέργειας - πλεγματικής σταθεράς για το GaAs φαίνεται στο σχήμα 2.5. Η πειραματική τιμή της σταθεράς αυτής είναι 5.65 Å. Στο διάγραμμα η βέλτιστη σταθερά πλέγματος προκύπτει 5.53 Å. Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου, έτσι και εδώ υπάρχει καλή



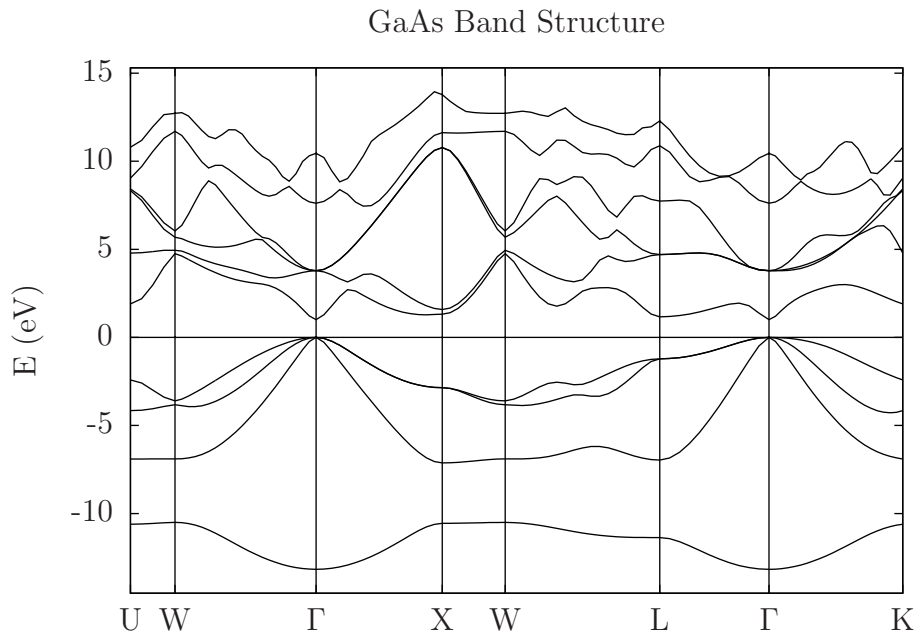
Σχήμα 2.6: Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του πυριτίου. Στον οριζόντιο άξονα είναι τα ειδικά σημεία της ζώνης Brillouin, ενώ το μηδέν της ενέργειας έχει μετατοπιστεί στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

συμφωνία με την πειραματική τιμή, ωστόσο η απόκλιση θεωρίας-πειράματος είναι μεγαλύτερη από αυτή στην μελέτη του πυριτίου. Η λιγότερο ικανοποιητική πρόβλεψη για το GaAs οφείλεται στην συνεισφορά των $3d$ ηλεκτρονίων, τα οποία δεν μελετώνται ξεχωριστά, αλλά προσομοιώνονται με το ψευδοδυναμικό [23].

2.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Μετά την μελέτη των βασικών παραμέτρων για το πυρίτιο και το GaAs θα εξετάσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες αυτών. Όπως είπαμε παραπάνω, οι δύο αυτοί ημιαγωγοί κρυσταλλώνονται στην ίδια δομή, με το GaAs όμως να έχει δυο διαφορετικά άτομα για πλεγματική βάση. Το πυρίτιο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, και έτσι στην μοναδιαία κυψελίδα της δομής του διαμαντιού θα υπάρχουν οχτώ ηλεκτρόνια σθένους. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση του GaAs, αφού το Ga συνεισφέρει τρία ηλεκτρόνια σθένους ενώ το As πέντε. Οι χημικοί δεσμοί στον κρύσταλλο GaAs έχουν και ομοιοπολικό και ιοντικό χαρακτήρα.

Τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών των δύο αυτών υλικών φαίνονται στα

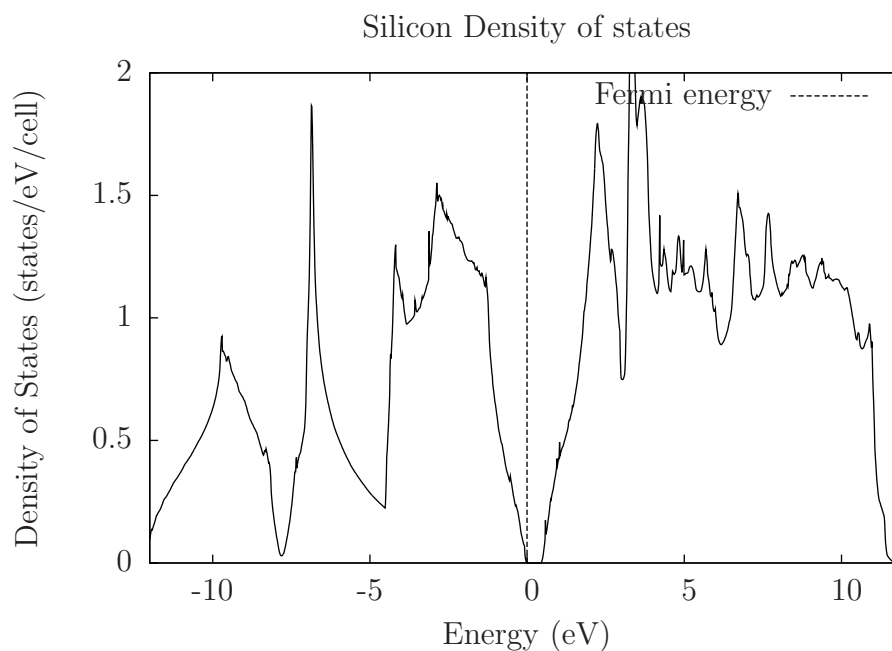


Σχήμα 2.7: Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του GaAs. Στον οριζόντιο άξονα είναι τα ειδικά σημεία της ζώνης Brillouin, ενώ το μηδέν της ενέργειας έχει μετατοπιστεί στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

σχήματα 2.6 και 2.7. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών είναι αυτοί που προέκυψαν από τις μελέτες σύγκλισης της προηγούμενης ενότητας. Στα δύο αυτά διαγράμματα, όπου φαίνονται τέσσερις ζώνες σθένους και έξι αγωγιμότητας, παρατηρούμε μια περιοχή ενεργειών όπου δεν υπάρχουν ηλεκτρονικές καταστάσεις. Το ενεργειακό αυτό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας είναι το ενεργειακό χάσμα. Ο ημιαγωγικός χαρακτήρας και των δύο κρυστάλλων οφείλεται στην ύπαρξη αυτού του χάσματος. Συνέπεια αυτού, είναι η πλήρης κατάληψη των τεσσάρων ζωνών σθένους από τα ηλεκτρόνια της μοναδιαίας κυψελίδας (τα ηλεκτρόνια αυτά είναι οχτώ αλλά λόγω του spin εποικούν τις τέσσερις καταστάσεις).

Η θέση του μέγιστου της ζώνης σθένους και για τα δύο υλικά εντοπίζεται στο σημείο Γ της ζώνης Brillouin. Αντίθετα, το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας δεν βρίσκεται στο ίδιο σημείο για τα δύο συστήματα. Για το πυρίτιο, αυτό εντοπίζεται ανάμεσα στα σημεία Γ και X , ενώ για το GaAs είναι και αυτό στο σημείο Γ . Αυτό καθορίζει τον χαρακτήρα του χάσματος, καθώς για το πυρίτιο αυτό είναι έμμεσο, ενώ για το GaAs, αυτό είναι άμεσο.

Οι τιμές που προκύπτουν για το ενεργειακό χάσμα στις δύο περιπτώσεις, είναι 0.44 eV για το πυρίτιο και 1.01 eV για το GaAs. Οι αντίστοιχες πειραμα-



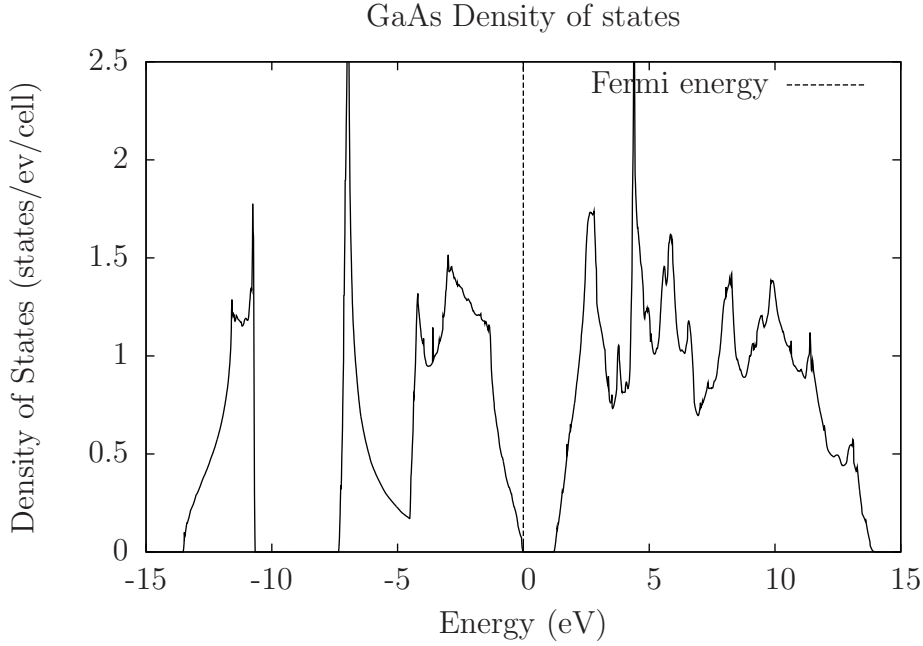
Σχήμα 2.8: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του πυριτίου. Η ενέργεια Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0, ενώ στον κάθετο άξονα είναι η πυκνότητα καταστάσεων (DOS), σε ηλεκτρόνια ανά eV ανά κυψελίδα.

τικές [35] είναι 1.12 eV για το πυρίτιο και 1.42 eV για το GaAs. Παρατηρούμε μια υποτίμηση του ενεργειακού χάσματος και στις δύο περιπτώσεις, με αυτήν του πυριτίου να είναι άνω του 50%. Η συστηματική αυτή υποτίμηση, όπως θα δούμε και παρακάτω, του ενεργειακού χάσματος από την DFT, είναι απόρροια της ασυνέχειας της παραγώγου του συναρτησοειδούς ανταλλαγής - συσχετισμού [24]. Για να πετύχουμε καλύτερες προσεγγίσεις στο ενεργειακό χάσμα θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μεθόδους πέραν της DFT, όπως η προσέγγιση GW, οι οποίες όμως δεν θα συζητηθούν στην παρούσα εργασία.

Τέλος έχουμε να παρατηρήσουμε, πως πέραν του μεγάλου σφάλματος στον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος, τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών, είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [1] και προβλέπουν σωστά τον χαρακτήρα των δύο υλικών.

2.2.1 Πυκνότητα καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (Density of states ή DOS) σε έναν κρύσταλλο περιγράφει τον αριθμό των ηλεκτρονιακών καταστάσεων ανά μονάδα ενέργειας. Η πυκνότητα καταστάσεων δίνεται από ένα ολοκλήρωμα στην ζώνη Brillouin της



Σχήμα 2.9: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων του GaAs. Η ενέργεια Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0, ενώ στον κάθετο άξονα είναι η πυκνότητα καταστάσεων (DOS), σε ηλεκτρόνια ανά eV ανά κυψελίδα.

μορφής

$$\rho(E) = \sum_i \int_{BZ} \delta(E_{i,\mathbf{k}} - E) \frac{d^3\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}}, \quad (2.1)$$

το οποίο στους υπολογισμούς μπορεί να προσεγγιστεί από ένα άθροισμα της μορφής

$$\rho(E) = \sum_i \sum_{n=1}^{N_{kpt}} \delta(E_{i,\mathbf{k}_n} - E), \quad (2.2)$$

σε N_{kpt} σημεία \mathbf{k} του αντίστροφου χώρου. Η πυκνότητα καταστάσεων για το πυρίτιο, υπολογισμένη με την μέθοδο του τετράεδρου [25] φαίνεται στο σχήμα 2.8. Για τον υπολογισμό, χρησιμοποιήθηκε πλέγμα Monkhorst - Pack $16 \times 16 \times 16$, και 10 ενεργειακές ζώνες όπως και στην περίπτωση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών.

Οι κορυφές του γραφήματος της πυκνότητας καταστάσεων αντιστοιχούν στα λεγόμενα κρίσιμα σημεία της, ή Van Hove singularities των σχέσεων διασποράς του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, η πρώτη κορυφή στα -10 eV, αντιστοιχεί σε ένα σαγματικό σημείο (saddle point) [1] των σχέσεων διασποράς

του πυριτίου. Η πυκνότητα καταστάσεων επίσης απεικονίζει το ενεργειακό κενό του πυριτίου, για το οποίο συζητήσαμε νωρίτερα. Βλέπουμε ένα διαχωρισμό των ζωνών σθένους με αυτών της αγωγιμότητας, αφού για ένα διάστημα μετά την ενέργεια Fermi, δεν υπάρχουν δυνατές ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Και σε αυτήν την περίπτωση βέβαια, παρατηρούμε την υποτίμηση αυτού του ενεργειακού χάσματος, όπως ειπώθηκε παραπάνω.

Το αντίστοιχο διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων για το GaAs, δίνεται στο σχήμα 2.9. Ο ημιαγώγιμος χαρακτήρας του φαίνεται στο διάγραμμα, στο οποίο όπως και στην περίπτωση του πυριτίου οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους είναι διαχωρισμένες. Και τα δύο διαγράμματα, δίνουν ποιοτικά τον σωστό χαρακτήρα της πυκνότητας καταστάσεων, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [1].

Η DFT, όπως είδαμε μπορεί με ακρίβεια να προβλέψει τις βασικές παραμέτρους της θεμελιώδης κατάστασης των δύο υλικών καθώς και την σωστή συμπεριφορά των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Εκεί όπου αποτυγχάνει είναι στον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος καθώς υπεισέρχεται μια συστηματική υποτίμηση αυτού της τάξης του 50%.

Κεφάλαιο 3

Κρυσταλλικοί μετασχηματισμοί ημιαγωγών υπό πίεση

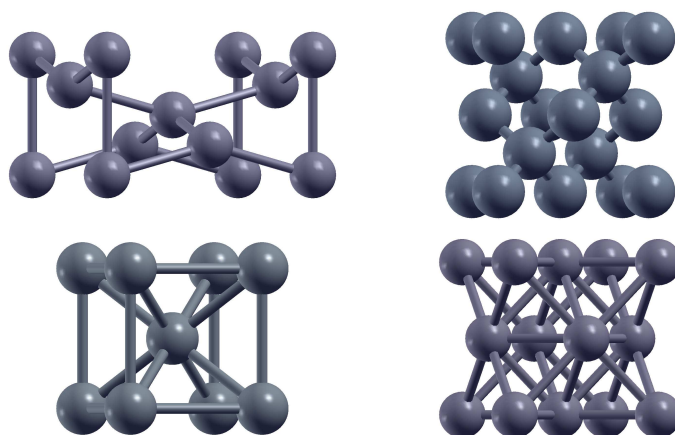
Οι κρυσταλλικοί μετασχηματισμοί ημιαγωγών υπό πίεση είναι ένα πολυδιάστατο θέμα της φυσικής στερεάς καταστάσεως. Η κατανόηση και η πρόβλεψη των ιδιοτήτων αυτών των μετασχηματισμών είναι μεγάλης σημασίας για την επιστήμη των υλικών σήμερα.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε κρυσταλλικούς μετασχηματισμούς ημιαγωγών τύπου IV, όπως είναι το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), καθώς και τύπου III-V, όπως είναι το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs) και το αντιμονίδιο του γαλλίου (GaSb). Πιο συγκεκριμένα, θα εξετάσουμε τον μετασχηματισμό από την δομή διαμαντιού στην δομή β -Sn, και θα δούμε την χρησιμότητα αυτών των μετασχηματισμών, καθώς και τις επιπτώσεις τους στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών.

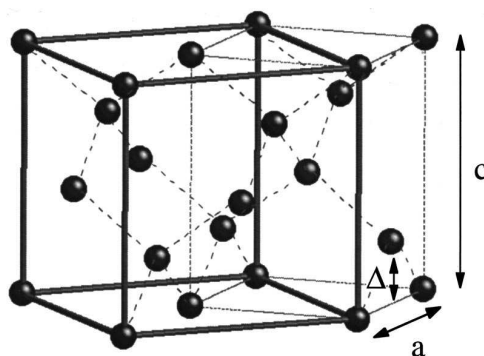
3.1 Πυρίτιο υπό πίεση

Το πυρίτιο, όπως προαναφέρθηκε κρυσταλλώνεται στην δομή διαμαντιού. Παρακάτω εξετάζουμε την σχέση ενέργειας - όγκου για τέσσερις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές¹. Οι δομές είναι η κυβική χωροκεντρωμένη (BCC), η κυβική εδροκεντρωμένη (FCC), η δομή διαμαντιού και η δομή β -Sn. Οι παραπάνω δομές φαίνονται στο σχήμα 3.1. Οι δομές BCC και FCC είναι κυβικής συμμετρίας, με αριθμό πλησιέστερων γειτόνων 8 για την δομή BCC και 12 για την FCC. Η βάση του πλέγματος για τις δύο αυτές δομές είναι ένα άτομο πυριτίου. Σε αντίθεση με αυτήν του διαμαντιού, οι δομές αυτές είναι πιο πυκνές,

¹Γενικές βιβλιογραφικές αναφορές για τις κρυσταλλικές δομές [15, 16, 17, 18]



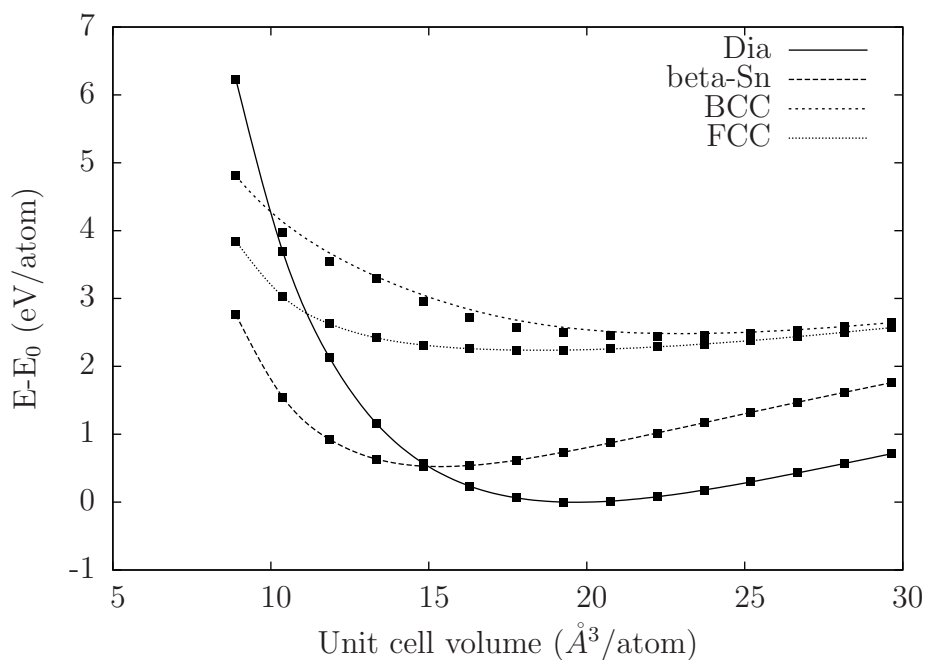
Σχήμα 3.1: Πάνω: αριστερά η δομή β -Sn και δεξιά αυτή του διαμαντιού. Κάτω: Οι δομές BCC και FCC από αριστερά προς τα δεξιά.



Σχήμα 3.2: Η συμβατική κυβική κυψελίδα της δομής διαμαντιού, σε αντιπαράθεση με την κυψελίδα β -Sn λόγω $c/a = \sqrt{2}$.

και προτιμώνται από μεταλλικά υλικά. Η δομή β -Sn είναι μια δομή τετράγωνης συμμετρίας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Ορίζεται από δύο πλεγματικές σταθερές (c, a) και είναι χαμηλότερης συμμετρίας από την δομή του διαμαντιού. Η σταθερά a , ορίζει το επίπεδο τετραγωνικής συμμετρίας, ενώ η c , τον κάθετο σε αυτό άξονα. Στο σχήμα 3.1 η δομή β -Sn έχει λόγο c/a ίσο με 0.55. Όταν ο λόγος αυτής της δομής γίνει ίσος με $\sqrt{2}$, η δομή ταυτίζεται με αυτή του διαμαντιού. Μια αντιπαράθεση των δύο κυψελίδων, της συμβατικής κυψελίδας του διαμαντιού, και της β -Sn κυψελίδας για $c/a = \sqrt{2}$, φαίνεται στο σχήμα 3.2.

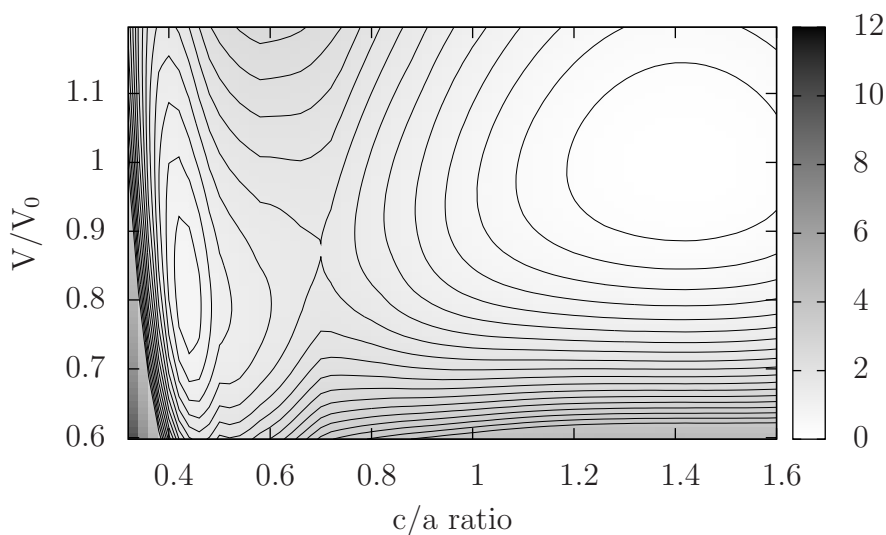
Τα αποτελέσματα της σχέσης ενέργειας - όγκου για τις τέσσερις δομές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.3. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε ψευδοδυναμικό LDA [20], τύπου Troullier - Martins [19]. Η ενέργεια αποκοπής ορίστηκε στα 12 Hartree (327 eV) και το πλέγμα Monkhorst - Pack [6]



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ενέργειας - όγκου για τις δομές β -Sn, διαμαντιού, BCC και FCC. Η ενέργεια μετράται σε eV ανά άτομο, από αυτήν της χαμηλότερης κατάστασης του διαμαντιού. Στον οριζόντιο άξονα είναι ο όγκος της κυψελίδας ανά άτομο.

που χρησιμοποιήθηκε ήταν $6 \times 6 \times 6$, σε συμφωνία με τις μελέτες σύγκλισης του προηγούμενου κεφαλαίου. Παρατηρούμε πως η DFT σωστά προβλέπει την κατάσταση του διαμαντιού ως την θεμελιώδη για το πυρίτιο, αλλά καθώς ο όγκος μειώνεται η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση του διαμαντιού, γίνεται υψηλότερη από την δομή β -Sn. Οι άλλες δύο δομές είναι αρκετά υψηλότερα ενεργειακά.

Το πυρίτιο, υπό υδροστατική πίεση, μεταπίπτει από την ημιαγώγιμη δομή διαμαντιού, στην μεταλλική φάση β -Sn, με μια μετάβαση πρώτης τάξης σε πίεση 11.7 GPa [26, 27]. Μάλιστα, μια απ' τις πρώτες επιτυχίες των ab-initio υπολογισμών, ήταν η πρόβλεψη της εμφάνισης της β -Sn φάσης για το πυρίτιο, σε υψηλή πίεση [28]. Στην παρούσα εργασία, θα μελετήσουμε την μετάβαση από την φάση διαμαντιού του πυριτίου στην δομή β -Sn, κατά ένα συνεχή μετασχηματισμό και θα εξετάσουμε την εμφάνιση της β -Sn φάσης κατά την ανάπτυξη του πυριτίου σε διαφορετικά υποστρώματα.

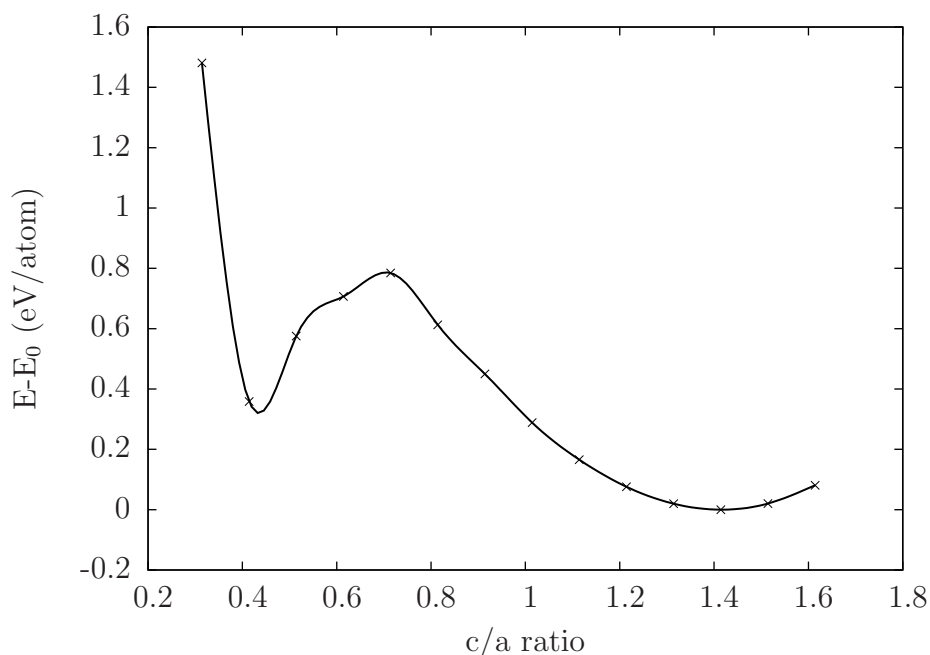


Σχήμα 3.4: Ισοϋψείς της ενέργειας για το πυρίτιο στην δομή β -Sn. Στον οριζόντιο άξονα είναι ο λόγος c/a της δομής, ενώ στον κάθετο ο λόγος του όγκου της κυψελίδας προς τον αντίστοιχο της δομής του διαμαντιού. Η ενέργεια μετράται σε eV ανά άτομο, και οι ισοϋψείς που φαίνονται είναι ανά 0.2 eV. Η κατάσταση διαμαντιού αναπαριστάται από την κυψελίδα β -Sn, λόγου $c/a = \sqrt{2}$.

3.2 Συνεχείς β -Sn μετασχηματισμοί πυριτίου και γερμανίου

Οι συνεχείς κρυσταλλικοί μετασχηματισμοί παίζουν ένα ιδιαίτερο ρόλο στην φυσική των στερεών και έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Παράδειγμα μια τέτοιας μελέτης είναι ο μετασχηματισμός Bain, ο οποίος συνδέει την BCC με την FCC δομή, μέσα από μια αλληλουχία τετραγωνικών χωροκεντρωμένων (BCT) δομών [29]. Ένας αντίστοιχος συνεχής μετασχηματισμός προκύπτει και για το πυρίτιο, από την δομή διαμαντιού, στην δομή β -Sn, με την συνεχή μεταβολή του λόγου c/a .

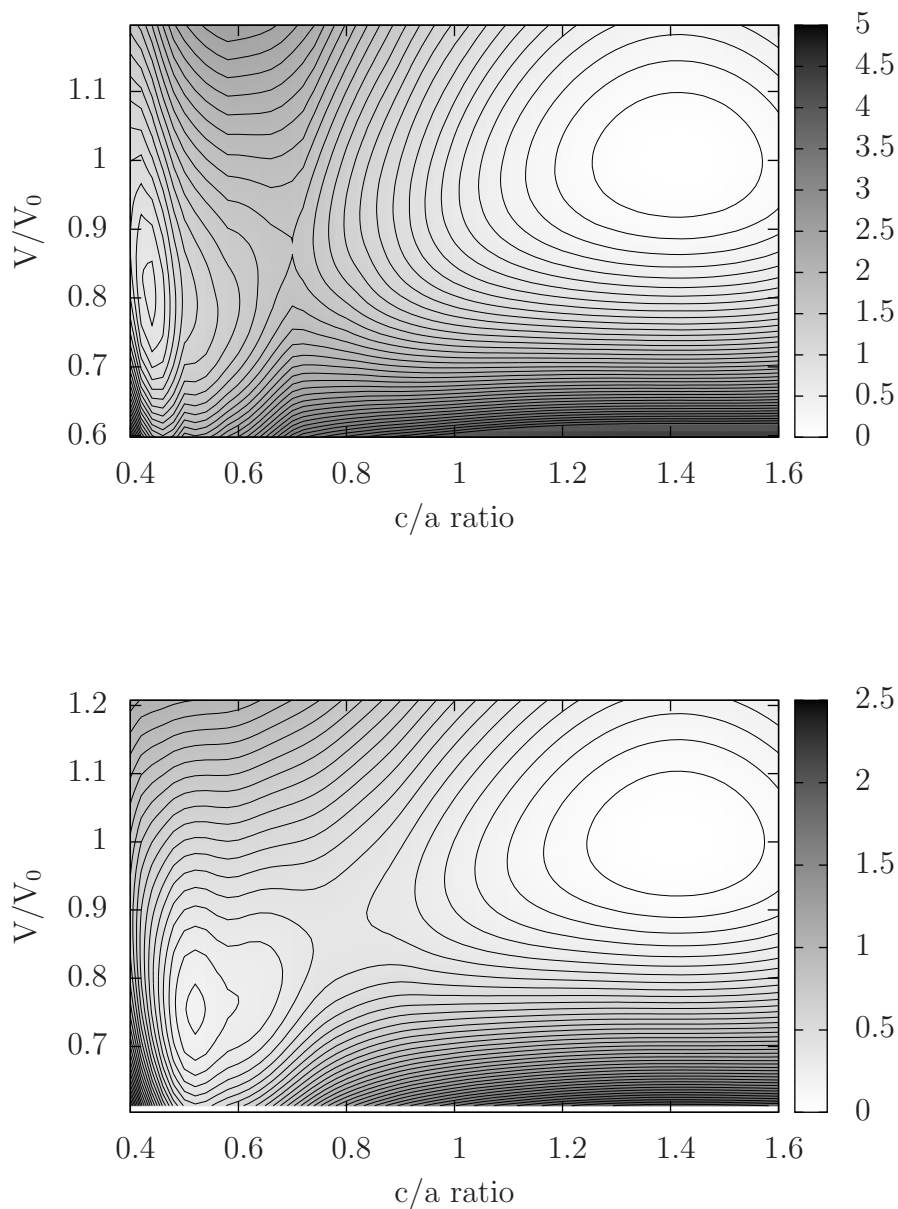
Οι ισοϋψείς της ενέργειας στον χώρο c/a και όγκου φαίνονται στο σχήμα 3.4. Στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται ο λόγος c/a της δομής β -Sn, ενώ στον κάθετο ο λόγος του όγκου προς τον αντίστοιχο της δομής του διαμαντιού. Στο διάγραμμα απεικονίζεται ένα πλέγμα 65×65 , για λόγους c/a από 0.32 έως 1.6 με βήμα 0.2, και όγκους κυψελίδας από 160 έως 320 Bohr³, με βήμα 2.5. Ο



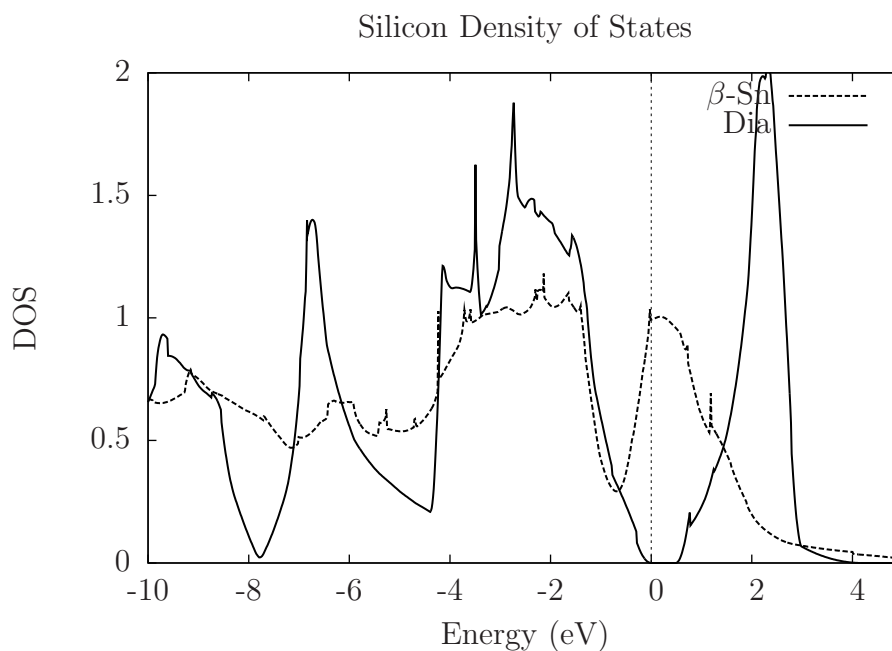
Σχήμα 3.5: Οι χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις πυριτίου, για τους διάφορους λόγους της δομής β -Sn. Η ενέργεια στον κάθετο άξονα μετράται σε eV ανά άτομο, από την θεμελιώδη κατάσταση του διαμαντιού.

όγκος V_0 είναι ο όγκος της κατάστασης του διαμαντιού, όπως υπολογίστηκε στον πίνακα 2.1, με το ίδιο ψευδοδυναμικό. Η δομή διαμαντιού αναπαριστάται από την κυψελίδα β -Sn λόγου $c/a = \sqrt{2}$.

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε δύο ενεργειακά ελάχιστα. Το πρώτο, βρίσκεται στην περιοχή του διαμαντιού και δίνει την χαμηλότερη κατάσταση του πυριτίου. Καθώς όμως ο λόγος c/a μειώνεται, το πυρίτιο πλησιάζει την μεταλλική φάση β -Sn, και παρουσιάζεται ένα δεύτερο ελάχιστο για λόγο $c/a = 0.44$. Οι χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις του πυριτίου για τους διάφορους λόγους της δομής β -Sn υπολογίστηκαν και φαίνονται στο σχήμα 3.5. Και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε τα δύο ελάχιστα. Η χαμηλότερη κατάσταση δίνεται για λόγο $c/a = \sqrt{2}$, αλλά καθώς ο λόγος αυτός μειώνεται παρατηρείται ένα δεύτερο ελάχιστο της δομής β -Sn. Το διάγραμμα στον χώρο c/a και όγκου συμφωνεί ποιοτικά με ανάλογες εργασίες που έχουν γίνει [30, 31, 32]. Εκεί όπου οι παρόντες υπολογισμοί δεν δίνουν το σωστό αποτέλεσμα, είναι στην πρόβλεψη του λόγου για το ελάχιστο της δομής β -Sn, καθώς έχει βρεθεί να είναι 0.55 [30, 31, 32]. Αυτό οφείλεται στο πλέγμα Monkhorst - Pack που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς της μεταλλικής φάσης του πυριτίου, καθώς στην τελευταία υπάρχουν κατελιγμένες καταστάσεις στην επιφάνεια



Σχήμα 3.6: Ισοϋψείς της ενέργειας για το πυρίτιο στην δομή β -Sn με δύο διαφορετικές μεθόδους. Πάνω : Υπολογισμός χωρίς smearing για την ενέργεια Fermi. Κάτω : Υπολογισμός με Gaussian smearing. Στον οριζόντιο άξονα είναι ο λόγος c/a της δομής, ενώ στον κάθετο ο λόγος του όγκου της κυψελίδας προς τον αντίστοιχο της δομής του διαμαντιού. Η κατάσταση διαμαντιού αναπαριστάται από την κυψελίδα β -Sn, λόγου $c/a = \sqrt{2}$.

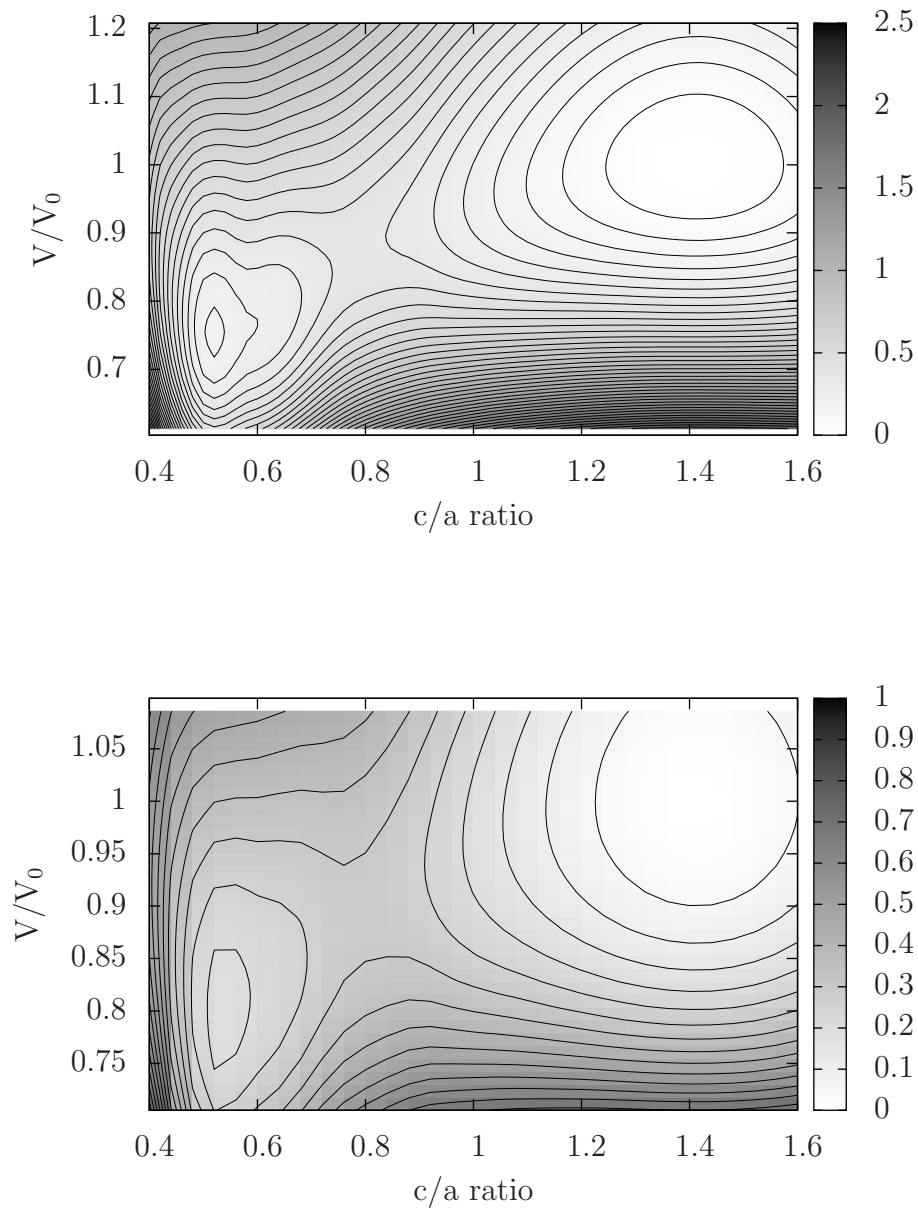


Σχήμα 3.7: Οι πυκνότητες καταστάσεων για τα δύο ελάχιστα της δομής β -Sn. Στην κατάσταση διαμαντιού το πυρίτιο παρουσιάζει ημιαγώγιμο χαρακτήρα, ενώ στην β -Sn φάση, μεταλλικό. Η ενέργεια Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0.

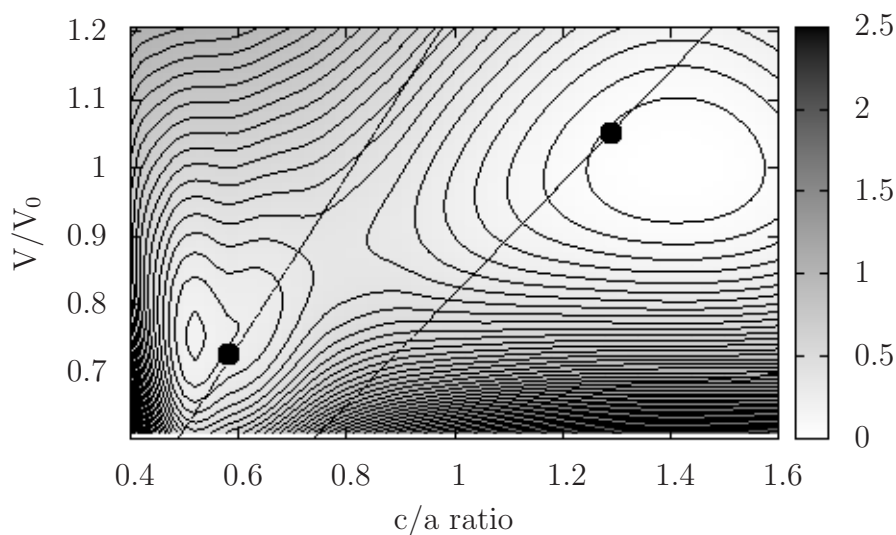
Fermi. Ο υπολογισμός με $6 \times 6 \times 6$ πλέγμα και Gaussian smearing [33] για την επιφάνεια Fermi ενεργειακού πλάτους 0.01 Hartree, ο οποίος φαίνεται στο σχήμα 3.6 σε αντιπαράθεση με τον υπολογισμό χωρίς smearing, δίνει τον σωστό λόγο c/a της μεταλλικής φάσης.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του πυριτίου, διαφέρουν σημαντικά για τις δύο αυτές δομές. Στο σχήμα 3.7, φαίνονται οι πυκνότητες καταστάσεων για τα δύο αυτά ελάχιστα. Για το διαμάντι αυτή έχει τον ημιαγώγιμο χαρακτήρα, ενώ για το ελάχιστο της δομής β -Sn, η πυκνότητα καταστάσεων έχει μεταλλικό χαρακτήρα. Αυτό φαίνεται και από την παρουσία πυκνότητας καταστάσεων στην επιφάνεια Fermi για την δομή β -Sn, ο οποίος είναι και ο λόγος για τον οποίο χρειάζεται το smearing που προαναφέραμε για τον σωστό υπολογισμό.

Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον αποτέλεσμα το οποίο μπορούμε να πάρουμε από το διάγραμμα των ισοϋψών της ενέργειας, είναι να βρούμε τον γεωμετρικό τόπο των σημείων που δίνουν της δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn για δεδομένο a . Έτσι μπορεί να μελετηθεί η ανάπτυξη του πυριτίου σε διάφορα υποστρώματα, στο ψευδομορφικό επίπεδο (pseudomorphic level). Κατά την ανάπτυξη λεπτών υμενίων πυριτίου σε υποστρώματα διαφορετικής πλεγματικής σταθεράς, το πυρίτιο αναπτύσσεται με βάση την σταθερά του υποστρώματος, στο ψευδομορφικό



Σχήμα 3.8: Ισοϋψείς της ενέργειας για το πυρίτιο (πάνω) και το γερμάνιο (κάτω) στην δομή β -Sn. Στον οριζόντιο άξονα είναι ο λόγος c/a της δομής, ενώ στον κάθετο ο λόγος του όγκου της κυψελίδας προς τον αντίστοιχο της δομής του διαμαντιού (πυριτίου και γερμανίου αντίστοιχα). Η κατάσταση διαμαντιού αναπαριστάται από την κυψελίδα β -Sn, λόγου $c/a = \sqrt{2}$.

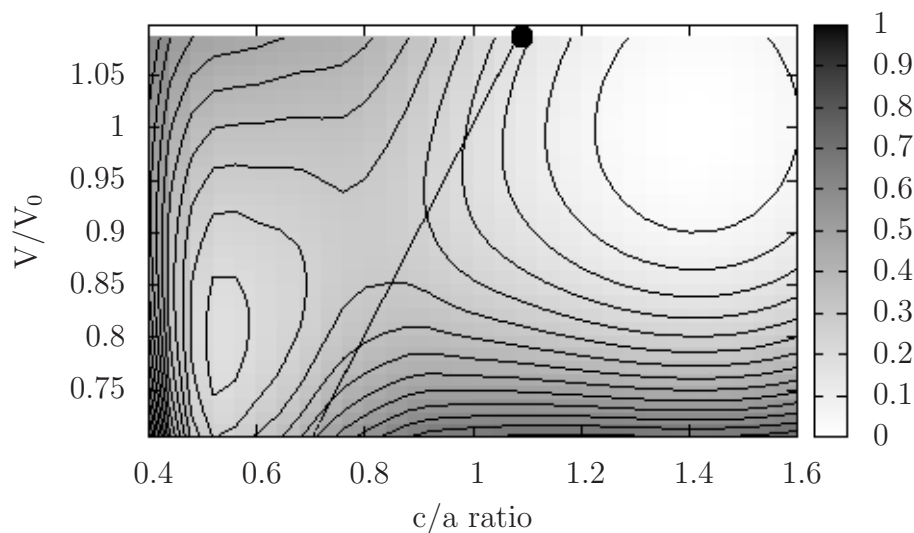


Σχήμα 3.9: Οι γραμμές δίνουν τις δυνατές καταστάσεις του πυριτίου κατά την ανάπτυξή του σε Ge (δεξιά) και TiO_2 (αριστερά). Με μαύρες τελείες έχουν σημειωθεί τα ενεργειακά ελάχιστα. Για το τελευταίο, το ελάχιστο εντοπίζεται στην $\beta\text{-Sn}$ φάση.

επίπεδο. Έτσι, από το διάγραμμα των καταστάσεων $\beta\text{-Sn}$ για το πυρίτιο μπορούμε να προβλέψουμε την σταθερότερη δομή του τελευταίου, κατά την ανάπτυξή του σε διαφορετικά υποστρώματα.

Στο διάγραμμα 3.8, φαίνονται σε αντιπαράθεση οι ισοϋψείς της ενέργειας για την δομή $\beta\text{-Sn}$ του πυριτίου και του γερμανίου. Και για τα δύο, το ελάχιστο της δομής $\beta\text{-Sn}$ βρίσκεται στον λόγο $c/a = 0.55$. Ο υπολογισμός και για το πυρίτιο, αλλά και για το γερμάνιο, πραγματοποιήθηκε με Gaussian smearing [33] της επιφάνειας Fermi. Από το διάγραμμα του πυριτίου, μπορούμε να βρούμε τις ευθείες που δίνουν τις δυνατές καταστάσεις του τελευταίου, κατά την ανάπτυξή του σε διάφορα υποστρώματα. Στο σχήμα 3.9 φαίνονται οι δυνατές καταστάσεις της δομής $\beta\text{-Sn}$ του πυριτίου για την ανάπτυξη του τελευταίου σε υποστρώματα γερμανίου και TiO_2 . Η φάση του τελευταίου που παρουσιάζεται εδώ είναι η rutile [18]. Η δομή αυτή είναι τετράγωνης συμμετρίας και η σταθερά πλέγματος της τελευταίας είναι 4.59 \AA . Η σταθερά του πυριτίου για την κυψελίδα $\beta\text{-Sn}$ που αντιστοιχεί στην δομή διαμαντιού είναι 3.82 \AA .

Στο σχήμα 3.9 παρατηρούμε πως στην περίπτωση του γερμανίου, το ελάχιστο παραμένει κοντά στην περιοχή του διαμαντιού, αλλά κατά την ανάπτυξη του

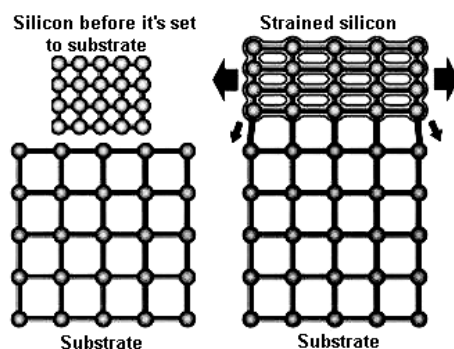


Σχήμα 3.10: Οι γραμμές δίνουν τις δυνατές καταστάσεις του γερμανίου κατά την ανάπτυξη του σε υπόστρωμα TiO_2 . Με μαύρη τελεία σημειώνεται το ενεργειακό ελάχιστο.

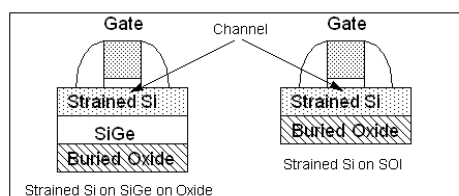
πυριτίου σε TiO_2 , το ελάχιστο εντοπίζεται στην περιοχή της μεταλλικής φάσης $\beta\text{-Sn}$. Έτσι η ανάπτυξη του πυριτίου σε TiO_2 , μπορεί να το οδηγήσει στην υιοθέτηση της φάσης $\beta\text{-Sn}$ στο ψευδομορφικό επίπεδο. Η αντίστοιχη γραμμή για την ανάπτυξη σε TiO_2 για το γερμάνιο, φαίνεται στο σχήμα 3.10. Σε αυτήν την περίπτωση το ελάχιστο βρίσκεται στην περιοχή του διαμαντιού, αλλά κατά την ανάπτυξη του γερμανίου σε κρυστάλλους τετραγωνικής συμμετρίας μεγαλύτερης πλεγματοτικής σταθεράς, μπορεί να εμφανιστεί και εκεί ένα δεύτερο ελάχιστο στην περιοχή $\beta\text{-Sn}$. Στην επόμενη ενότητα θα ασχοληθούμε με την ανάπτυξη του πυριτίου σε κράμα SiGe , μεταβλητής περιεκτικότητας γερμανίου και θα δούμε τις συνέπειες στην δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του πυριτίου.

3.2.1 Ανάπτυξη πυριτίου σε υπόστρωμα SiGe

Το πυρίτιο είναι αναμφισβήτητα το κυρίαρχο υλικό στους τομείς της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας. Συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αυτού, το έχουν καταστήσει πρωτοπόρο υλικό σε αυτούς τους τομείς. Το πυρίτιο έχει σταθερή μηχανικά δομή, επιτρέποντας την ανάπτυξη δισκιδίων για την χρήση τους στην μικροηλεκτρονική. Επίσης, η ύπαρξη του διοξειδίου του πυριτίου, και



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης του πυριτίου σε SiGe.



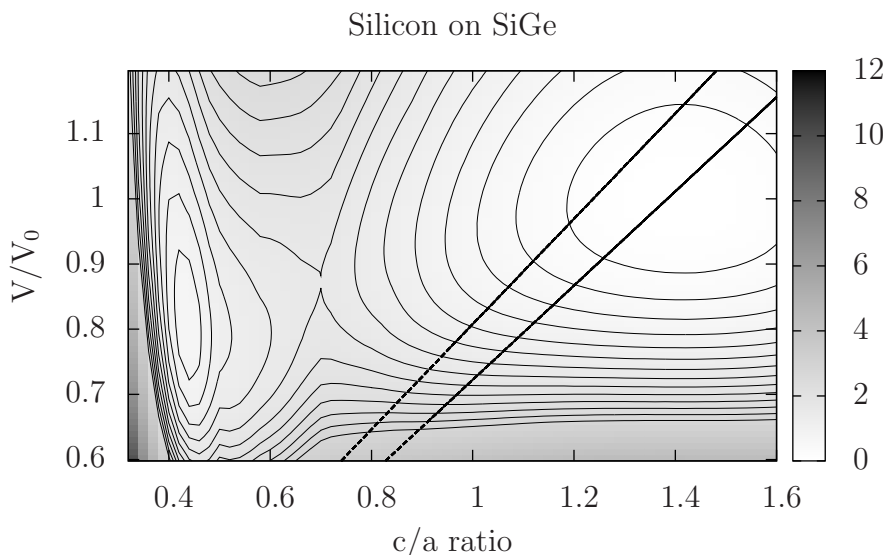
Σχήμα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση ενός τρανζίστορ MOSFET, χρησιμοποιώντας την ανάπτυξη πυριτίου σε SiGe (strained silicon).

η χρήση του σαν μονωτικό υλικό στην κατασκευή τρανζίστορ MOSFET είναι ένα δεύτερο μεγάλο πλεονέκτημα.

Παρόλ' αυτά, το πυρίτιο έχει και μειονεκτήματα έναντι άλλων ημιαγωγών όπως το γερμάνιο και το GaAs. Η κινητικότητα των φορέων του πυριτίου είναι μικρότερη και από τους δύο προαναφερθέντες ημιαγωγούς. Τεχνικές αύξησης αυτής της κινητικότητας έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες.

Μια από αυτές, είναι η ανάπτυξη του πυριτίου σε υπόστρωμα πυριτίου - γερμάνιου (SiGe). Το κράμα SiGe κρυσταλλώνεται στην δομή διαμαντιού, και ανάλογα με το ποσοστό του γερμάνιου σε αυτό, έχει μεταβαλλόμενη πλεγματική σταθερά. Η ανάπτυξη του πυριτίου πάνω σε υπόστρωμα SiGe, οδηγεί το πυρίτιο να υιοθετήσει την σταθερά του υποστρώματος, και στο ψευδομορφικό επίπεδο (pseudomorphic level), να αναπτυχθεί σε αυτήν τη σταθερά. Αποτέλεσμα αυτού, είναι η εμφάνιση τάσης στο πυρίτιο (strained silicon), καθώς η σταθερά του υποστρώματος είναι μεγαλύτερη, από αυτήν της βασικής κατάστασης του πυριτίου. Μια σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης του πυριτίου σε κράμα SiGe φαίνεται στο σχήμα 3.11.

Αποτέλεσμα αυτής της ανάπτυξης του πυριτίου σε SiGe, είναι η αύξηση της κινητικότητας των φορέων του. Έτσι, το κανάλι που δημιουργείται στο



Σχήμα 3.13: Οι γραμμές δίνουν τις δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn, πάνω σε $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ (δεξιά) και Ge (αριστερά).

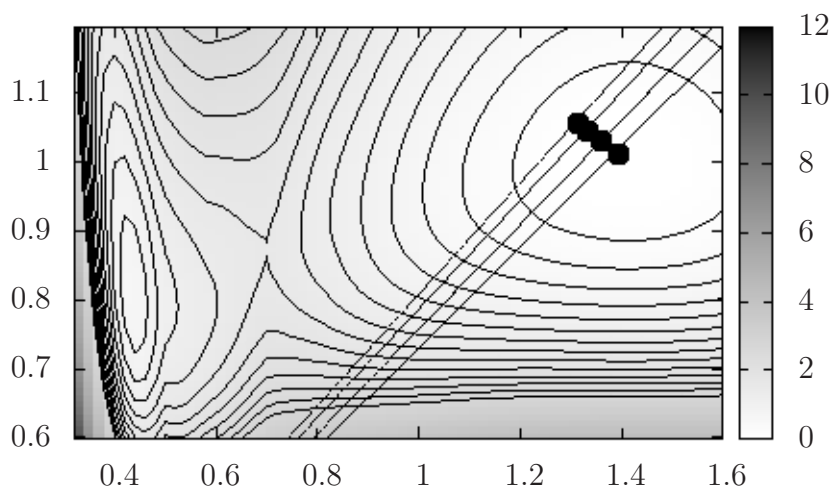
τρανζίστορ MOSFET (σχήμα 3.12) επωφελείται από αυτήν την αύξηση της κινητικότητας των φορέων, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία του.

Εμείς θα εξετάσουμε την ανάπτυξη του πυριτίου σε υπόστρωμα SiGe, από την μεριά των β -Sn μετασχηματισμών. Όπως ειπώθηκε προηγουμένως, η ανάπτυξη του πυριτίου σε υπόστρωμα διαφορετικής πλεγματικής σταθεράς, το οδηγεί στην υιοθέτηση αυτής στο ψευδομορφικό επίπεδο. Εδώ η σταθερά του υποστρώματος, μπορεί να ειπωθεί σαν μια κυψελίδα β -Sn, στην κατάσταση διαμαντιού, πάνω στην οποία το πυρίτιο αναπτύσσεται. Από το διάγραμμα των ισοϋψών της ενέργειας 3.4, μπορούμε να βρούμε την ευθεία που δίνει τις δυνατές καταστάσεις β -Sn, για συγκεκριμένη πλεγματική σταθερά a . Η ευθεία αυτή δίνεται απ' τον τύπο

$$c/a = \frac{2V_0 V}{a^3 V_0}, \quad (3.1)$$

όπου V_0 είναι ο όγκος στην κατάσταση διαμαντιού του πυριτίου, και a η πλεγματική σταθερά του υποστρώματος. Στην προκειμένη περίπτωση το υπόστρωμα είναι το κράμα SiGe, του οποίου η πλεγματική σταθερά μεταβάλλεται ανάλογα με το ποσοστό του γερμανίου σε αυτό, σύμφωνα με τον τύπο [34]

$$a = 5.431 + 0.20x + 0.027x^2 \text{ \AA}. \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.14: Οι γραμμές δίνουν τις αλληλουχία των δυνατών καταστάσεων της δομής β -Sn, πάνω σε SiGe. Οι ισοϋψείς της ενέργειας είναι ίδιες με του σχήματος 3.13. Με μεύρες τελείες σημειώνονται τα ενεργειακά ελάχιστα.

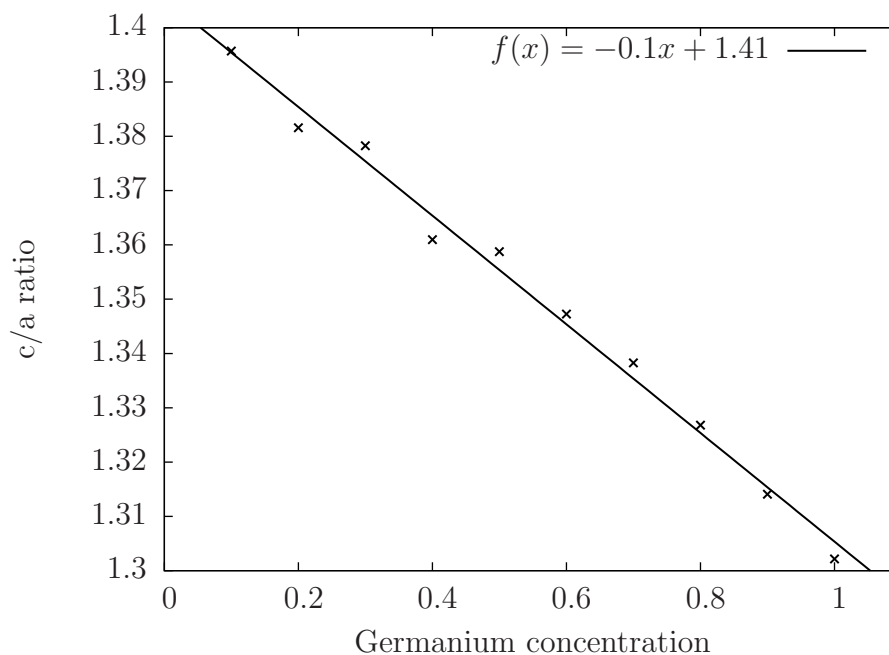
Μεταφράζοντας αυτήν την σταθερά στην αντίστοιχη της κυψελίδας β -Sn, λόγου $c/a = \sqrt{2}$, μπορούμε να βρούμε την αντίστοιχη ευθεία που δίνει τις δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn, πάνω στο συγκεκριμένο υπόστρωμα.

Στο σχήμα 3.13 φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές ευθείες που δίνουν τις προαναφερθείσες δυνατές καταστάσεις για υποστρώματα Ge και $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$. Τα ενεργειακά ελάχιστα της ανάπτυξης του πυριτίου και στις δύο περιπτώσεις βρίσκονται στην περιοχή του διαμαντιού. Για την περίπτωση του υποστρώματος γερμανίου, ο λόγος c/a είναι μικρότερος, καθώς η πλεγματική αναντιστοιχία (lattice mismatch) είναι μεγαλύτερη. Από το διάγραμμα των ισοϋψών της ενέργειας, μπορούμε με ένα συνεχή τρόπο να βρούμε τα ενεργειακά ελάχιστα της δομής β -Sn, για διάφορες συγκεντρώσεις του γερμανίου στο κράμα SiGe. Κάποιες χαρακτηριστικές ευθείες φαίνονται στο διάγραμμα 3.14. Με τελείες σημειώνονται τα ελάχιστα της ενέργειας. Παρατηρούμε πως με την αύξηση του γερμανίου, ο λόγος c/a μειώνεται, ενώ ο όγκος της κυψελίδας αυξάνεται. Χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων πλέγματος, του λόγου c/a και της ενέργειας ανά άτομο, δίνονται στον πίνακα 3.1.

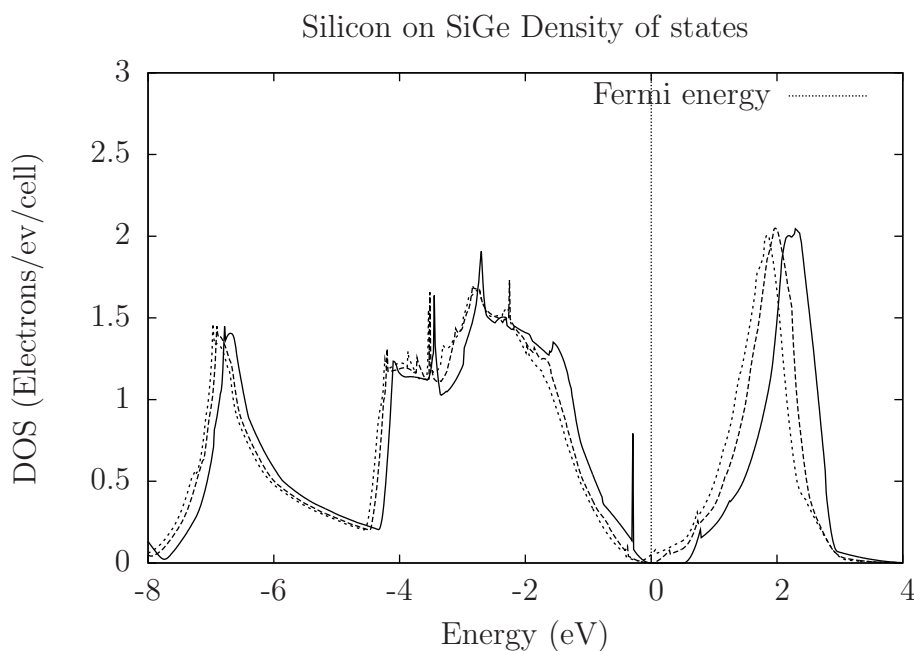
Από αυτήν την αλληλουχία των ενεργειακών ελάχιστων, μπορούμε να προσδιορίσουμε με ένα συνεχή τρόπο, την μεταβολή του λόγου c/a κατά την ανάπτυ-

Υπόστρωμα	Si	Si _{0.9} Ge _{0.1}	Si _{0.5} Ge _{0.5}	Ge
Lattice a (\AA)	3.82	3.85	3.92	4.00
c/a ratio	$\sqrt{2}$	1.39	1.36	1.30
Volume ($\text{\AA}^3/\text{atom}$)	19.66	19.99	20.42	20.82
Energy (eV/atom)	-120.78	-120.77	-120.76	-120.73

Πίνακας 3.1: Η πλεγματική σταθερά, ο λόγος c/a και η ενέργεια ανά άτομο σε eV, για την ανάπτυξη του πυριτίου σε διάφορα υποστρώματα SiGe. Η σταθερά a αναφέρεται στην κυψελίδα β -Sn.



Σχήμα 3.15: Η ευθεία που δίνει τον λόγο c/a ως συνάρτηση του ποσοστού του γερμανίου στο κράμα υποστρώματος Si _{x} Ge_{1- x} .



Σχήμα 3.16: Στο διάγραμμα φαίνονται οι πυκνότητες καταστάσεων του πυριτίου, του πυριτίου πάνω σε $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$, και πάνω σε γερμάνιο.

ξη του πυριτίου σε υποστρώματα SiGe, διαφορετικής συγκέντρωσης γερμανίου. Η βέλτιστη ευθεία που δίνει τον λόγο αυτό συναρτήσει της συγκέντρωσης του γερμανίου στο κράμα SiGe, φαίνεται στο σχήμα 3.15. Η ευθεία βρέθηκε με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, και δίνεται απ' τον τύπο

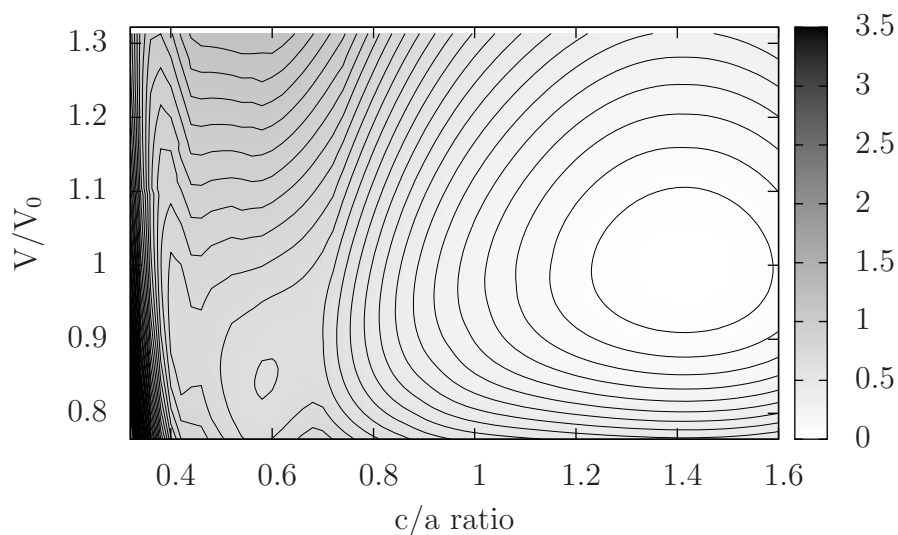
$$f(x) = -0.1 \times x + 1.41, \quad (3.3)$$

με σφάλματα στις παραμέτρους 0.1 και 1.41, 3.47 και 0.15 % αντίστοιχα. Το x είναι η συγκέντρωση του γερμανίου, ενώ η τιμή της f δίνει τον λόγο c/a .

Έχοντας εξετάσει τις κρυσταλλικές δομές $\beta\text{-Sn}$ που ευνοούνται ενεργειακά κατά την ανάπτυξη του πυριτίου σε υπόστρωμα SiGe, στην επόμενη ενότητα θα εξετάσουμε την συμπεριφορά των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων.

3.2.2 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Στο σχήμα 3.16 φαίνεται η συμπεριφορά της πυκνότητας καταστάσεων του πυριτίου στην κατάσταση διαμαντιού και πάνω σε υποστρώματα γερμανίου και $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$. Παρατηρούμε πως το ενεργειακό χάσμα μειώνεται καθώς το ποσοστό του γερμανίου στο υπόστρωμα αυξάνει, μέχρι να μηδενιστεί για συγκέντρωση γερμανίου $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$. Αυτό αναδεικνύει την μετάβαση προς την μεταλλική



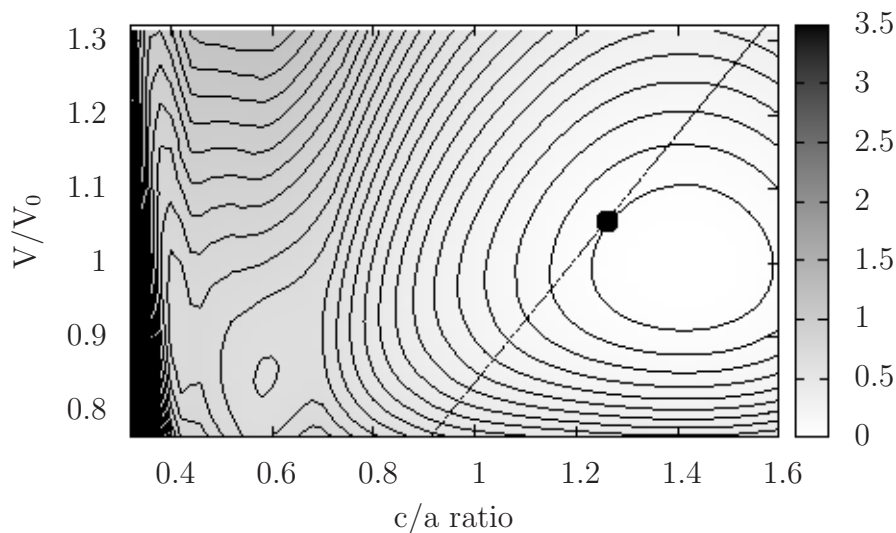
Σχήμα 3.17: Το διάγραμμα ισοϋψών της ενέργειας για την δομή β -Sn του GaAs. Στον κάθετο άξονα είναι ο λόγος του όγκου προς αυτόν της κατάστασης Zincblende του GaAs, ενώ στον οριζόντιο, ο λόγος c/a της δομής β -Sn. Οι ισοϋψείς της ενέργειας που φαίνονται είναι για κάθε 0.1 eV ανά άτομο.

φάση β -Sn. Εδώ δεν θα πρέπει να ξεχνάμε βέβαια το λεγόμενο πρόβλημα του ενεργειακού χάσματος της DFT και την συστηματική υποτίμηση του.

Τέλος έχουμε να σημειώσουμε, πως για την τεχνολογία strained silicon, που αναφέραμε στην προηγούμενη ενότητα, χαρακτηριστική συγκέντρωση του γερμανίου στο κράμα SiGe του υποστρώματος, είναι 10%.

3.3 β -Sn Μετασχηματισμοί σε ημιαγωγούς III-V

Οι συνεχείς κρυσταλλικοί μετασχηματισμοί β Sn, έχουν ενδιαφέρον όχι μόνο στο πυρίτιο, αλλά και σε άλλους ημιαγωγούς, όπως αυτοί της ομάδας III-V. Οι ημιαγωγοί που κρυσταλλώνονται στην δομή Zincblende, μπορούν να μελετηθούν ως προς έναν συνεχή μετασχηματισμό στο διατομικό ανάλογο της δομής β -Sn, που μελετήθηκε προηγουμένως.



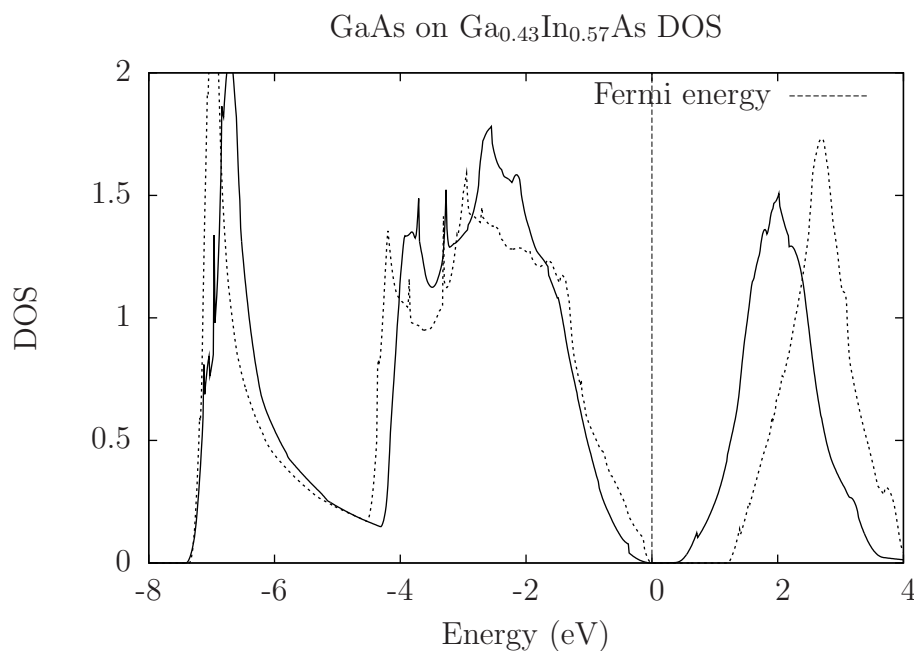
Σχήμα 3.18: Οι δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn του GaAs πάνω σε $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$. Οι ισοϋψείς της ενέργειας που έχουν σχεδιαστεί, είναι με βήμα 0.05 eV ανά άτομο. Με μαύρη τελεία έχει σημειωθεί το ενεργειακό ελάχιστο.

3.3.1 GaAs

Για το GaAs, η δομή αυτή δεν έχει παρατηρηθεί σε υψηλές πιέσεις, καθώς το GaAs μεταπίπτει στην δομή ορθορομβικής συμμετρίας $Cmcm$ [36, 27]. Παρόλ' αυτά η μελέτη μας θα είναι στα πλαίσια των συνεχών β -Sn μετασχηματισμών, και θα εξετάσουμε αντιστοίχως την ανάπτυξη του GaAs σε διαφορετικά υποστρώματα.

Το αντίστοιχο διάγραμμα των ισοϋψών της ενέργειας για το GaAs, φαίνεται στο σχήμα 3.17. Όπως και στην περίπτωση του πυρίτιου, έτσι και για το GaAs, υπάρχει ένα ενεργειακό ελάχιστο στην περιοχή του διαμαντιού, ενώ το δεύτερο ελάχιστο για την δομή β -Sn είναι πολύ μικρότερο από αυτό του διαμαντιού. Οι υπολογισμοί έγιναν με Troullier - Martins [19] ψευδοδυναμικά και συναρτησοειδές LDA [22]. Η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων ορίστηκε στα 20 Hartree και το Monkhorst - Pack [6] πλέγμα σε $4 \times 4 \times 4$.

Το GaAs, όπως και το πυρίτιο, μπορεί να αναπτυχθεί σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως κράματα GaInAs και AlGaAs . Το $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, είναι ένα κράμα δομής Zincblende, με γραμμικά μεταβαλλόμενη [35] πλεγματική σταθερά ανάλογα με το ποσοστό του ινδίου (In) σε αυτό. Ετεροεπαφές GaAs/GaInAs



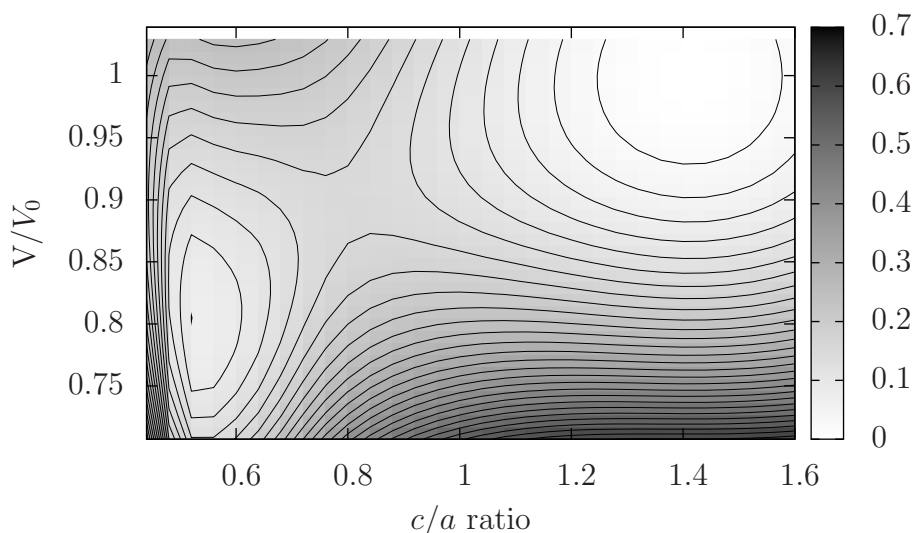
Σχήμα 3.19: Η πυκνότητα καταστάσεων της δομής β -Sn του GaAs πάνω σε $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$. Στον κάθετο άξονα είναι η πυκνότητα καταστάσεων σε Electrons/eV/cell, ενώ η ενέργεια Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0.

έχουν μελετηθεί εκτενώς, και χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική και τη νανοτεχνολογία τα τελευταία χρόνια. Στο σχήμα 3.18 φαίνεται η ευθεία που δίνει τις καταστάσεις β -Sn του GaAs κατά την ανάπτυξη αυτού σε υπόστρωμα $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$. Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου, έτσι και για το GaAs, το ενεργειακό ελάχιστο, που σημειώνεται στο διάγραμμα με την μαύρη τελεία, βρίσκεται στην περιοχή του διαμαντιού. Ο λόγος c/a βέβαια είναι μικρότερος από $\sqrt{2}$ (δομή Zincblende).

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του GaAs μεταβάλλονται και αυτές κατά την ανάπτυξή του σε GaInAs. Στο διάγραμμα 3.19 φαίνεται η αντιπαράθεση της πυκνότητας καταστάσεων του GaAs στο ελάχιστο του σχήματος 3.18, με αυτήν της δομής Zincblende. Και εδώ, παρατηρούμε μια μείωση του ενεργειακού χάσματος κατά την ανάπτυξη του GaAs σε GaInAs.

3.3.2 GaSb

Ένας ημιαγωγός τύπου III-V που μελετήθηκε ακόμα είναι το GaSb. Το τελευταίο κρυσταλλώνεται επίσης στην δομή Zincblende. Ab-initio υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και γι' αυτόν τον ημιαγωγό. Το ψευδοδυναμικό που χρησι-

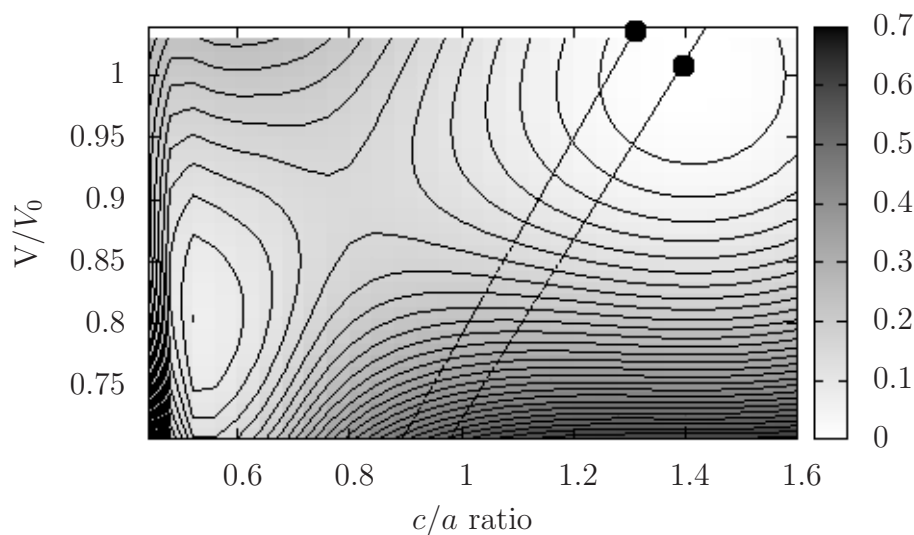


Σχήμα 3.20: Το διάγραμμα ισοϋψών της ενέργειας για την δομή β -Sn του GaSb. Στον κάθετο άξονα είναι ο λόγος του όγκου προς αυτόν της κατάστασης Zincblende του GaAs, ενώ στον οριζόντιο, ο λόγος c/a της δομής β -Sn. Οι ισοϋψείς της ενέργειας που φαίνονται είναι για κάθε 0.022 eV ανά άτομο.

μοποιήθηκε ήταν τύπου Troullier - Martins [19], με συναρτησοειδές ανταλλαγής - συσχετισμού GGA [21], και ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων 20 Hartree. Η βέλτιστη πλεγματική σταθερά για το GaSb στην δομή Zincblende, προέκυψε 6.2 Å, ενώ η πειραματική του τιμή είναι 6.10 Å [35]. Το σφάλμα σε αυτήν την περίπτωση είναι 1.6%.

Από μελέτες του GaSb σε υψηλές πιέσεις, έχει παρατηρηθεί η μετάβασή του στο διατομικό ανάλογο της δομής β -Sn [37], ωστόσο αυτή η φάση στους ημιαγωγούς III-V, έχει προκύψει να μην εμφανίζεται σε υψηλές πιέσεις [38]. Το διάγραμμα των ισοϋψών της ενέργειας για την φάση β -Sn του GaSb, φαίνεται στο σχήμα 3.20. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε Monkhorst - Pack [6] k-point πλέγμα $6 \times 6 \times 6$ και Gaussian smearing [33], για την επιφάνει Fermi, ενεργειακού πλάτους 0.04 Hartree. Το GaSb έχει μεγαλύτερο ενεργειακό ελάχιστο στην β -Sn φάση σε σχέση με το GaAs, και μια μετάβαση του σε αυτήν φαίνεται πιο πιθανή.

Στο σχήμα 3.21 φαίνεται το διάγραμμα της ανάπτυξης του GaSb πάνω σε GaInSb. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο ευθείες αντιπροσωπεύουν κράματα με 100% (αριστερή γραμμή) και 50% (δεξιά γραμμή) συγκέντρωση ινδίου (In) αντίστοι-

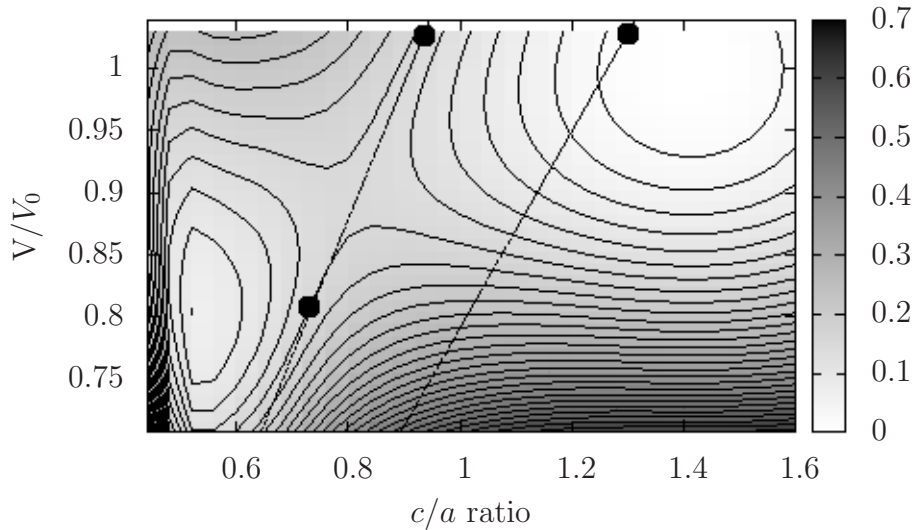


Σχήμα 3.21: Οι δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn για το GaSb, κατά την ανάπτυξή του σε υποστρώματα InSb (αριστερά) και $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$ (δεξιά).

χα. Και σε αυτή την περίπτωση τα δύο ελάχιστα που σημειώνονται με τελείες στο διάγραμμα, βρίσκονται κοντά στην περιοχή Zincblende, ενώ δεν παρατηρείται κάποιο δεύτερο ελάχιστο στην περιοχή β -Sn. Παρόλ' αυτά, το ελάχιστο της φάσης β -Sn είναι ισχυρότερο στην περίπτωση αυτή σε αντίθεση με το GaAs, όπως προαναφέρθηκε. Έτσι η ανάπτυξη του GaSb σε υπόστρωμα μεγαλύτερης πλεγματικής σταθεράς, θα μπορούσε να οδηγήσει σε δύο ελάχιστα, ένα στην περιοχή του Zincblende και ένα στην περιοχή του β -Sn. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 3.22, όπου έχουν σχεδιαστεί οι δυνατές καταστάσεις του GaSb, σε υποστρώματα InSb (δεξιά γραμμή) και υπόστρωμα τετραγωνικής συμμετρίας, με σταθερά 5.11 \AA (αριστερά). Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι ενώ το ενεργειακό ελάχιστο της πρώτης περίπτωσης βρίσκεται στην περιοχή του διαμαντιού, για το δεύτερο υπόστρωμα αυτό παρουσιάζει δύο ασταθείς καταστάσεις.

3.4 Συμπεράσματα

Οι μετασχηματισμοί β -Sn έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στην μελέτη ημιαγωγών υπό πίεση. Εδώ μελετήσαμε την εμφάνιση φάσεων β -Sn στο πυρίτιο, το γερμάνιο, το GaAs και το GaSb. Για το πυρίτιο η ανάπτυξή του σε υπόστρωμα



Σχήμα 3.22: Οι δυνατές καταστάσεις της δομής β -Sn για το GaSb, κατά την ανάπτυξή του σε υποστρώματα InSb (δεξιά) και υπόστρωμα τετραγωνικής συμμετρίας, πλεγματικής σταθεράς 5.11 \AA (αριστερά).

SiGe ευνοεί την εμφάνιση δομής β -Sn, κοντά στην περιοχή του διαμαντιού, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε μια μείωση του ενεργειακού χάσματος του πυριτίου, με την αύξηση του γερμανίου στο κράμα SiGe. Η ανάπτυξη του πυριτίου σε υπόστρωμα μεγαλύτερης πλεγματικής διαφοράς, όπως το TiO_2 , ευνοεί την εμφάνιση της μεταλλικής φάσης β -Sn. Για τους ημιαγωγούς GaAs και GaSb, μελετήθηκε η συμπεριφορά τους κατά την ανάπτυξη αυτών σε υποστρώμα, και παρατηρήθηκαν επίσης δομές β -Sn, κατά την ανάπτυξη αυτή. Πιο συγκεκριμένα, το GaAs, δεν έχει ισχυρό ελάχιστο β -Sn, και η μελέτη μας προσανατολίστηκε περισσότερο στην ανάπτυξη του GaAs σε GaInAs. Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου, έτσι και εδώ παρατηρήθηκε μια μείωση του ενεργειακού χάσματος του GaAs, για υπόστρωμα $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$. Στην περίπτωση του GaSb, επίσης δεν υπάρχει ελάχιστο στην μεταλλική φάση β -Sn κατά την ανάπτυξή του σε InSb και $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$. Παρόλ' αυτά, το GaSb, έχει ισχυρότερο ελάχιστο από το GaAs στην φάση β -Sn και η ανάπτυξή του σε υπόστρωμα με μεγάλη διαφορά στην πλεγματική σταθερά, θα μπορούσε να οδηγήσει σε δύο ελάχιστα, ένα στην περιοχή του διαμαντιού και ένα στην περιοχή β -Sn.

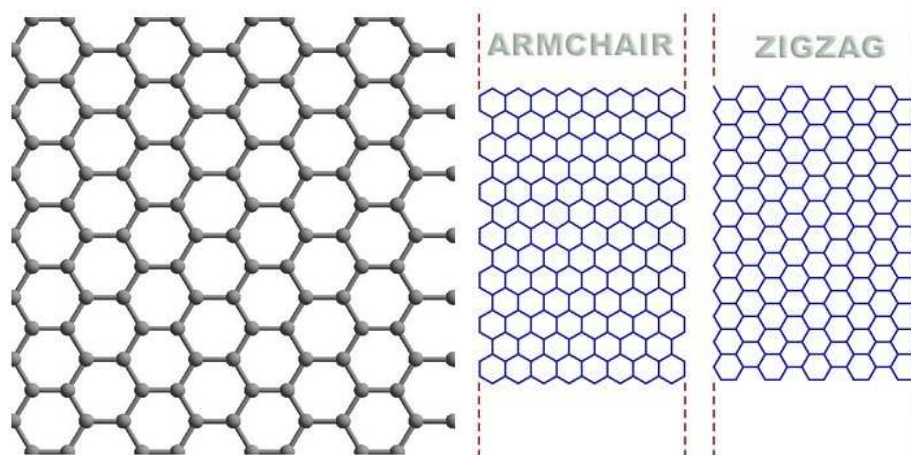
Κεφάλαιο 4

Δισδιάστατα φύλλα πυριτίου

Η χρησιμότητα του πυριτίου στις σημερινές εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής τονίστηκε ιδιαίτερα στα προηγούμενα κεφάλαια. Οι ημιαγώγιμες ιδιότητές του, η πολύ καλή διεπαφή οξειδωσης του με το διοξείδιο του πυριτίου, αλλά και οι καλές του μηχανικές ιδιότητες, του δίνουν κυρίαρχη θέση στην μικροηλεκτρονική και την νανοτεχνολογία. Παρόλ' αυτά, η αναζήτηση καινούριων υλικών, για την αντικατάσταση του πυριτίου στις ηλεκτρονικές διατάξεις και για το άνοιγμα νέων δυνατοτήτων στα προηγμένα ηλεκτρονικά υλικά είναι ένα δραστήριο θέμα τις τελευταίες δεκαετίες. Ένα από αυτά τα υλικά, το οποίο έχει τραβήξει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι το γραφένιο (graphene). Το τελευταίο έχει μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία, και διάφορες δομές του έχουν προταθεί. Μια από αυτές είναι το υδρογονοποιημένο γραφένιο (graphane). Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με μια δομή του πυριτίου, αντίστοιχη με το graphane. Πιο συγκεκριμένα, αφού δούμε τις βασικές ιδιότητες του υδρογονοποιημένου γραφενίου, θα εξετάσουμε αντίστοιχα συστήματα με βάση το πυρίτιο, και θα μελετήσουμε την συμπεριφορά τους υπό συμπίεση. Τέλος, θα εξετάσουμε τις ιδιότητες των κενών υδρογόνου σε αυτές τις δομές, και θα κλείσουμε το κεφάλαιο με μία σύντομη συζήτηση επί των βασικών συμπερασμάτων.

4.1 Εισαγωγή στο γραφένιο και το graphane

Το γραφένιο είναι ένα φύλλο γραφίτη (βασική κρυσταλλική δομή του άνθρακα) ατομικού πάχους, με τα άτομα του άνθρακα να διατάσσονται σε ένα πλέγμα honeycomb (σχήμα 4.1). Ο υβριδισμός των τροχιακών για την συγκεκριμένη δομή του άνθρακα είναι sp^2 . Τα τροχιακά του ατόμου του άνθρακα, ηλεκτρονιακής δομής $1s^2 2s^2 2p^2$, σχηματίζουν γραμμικούς συνδυασμούς ως εξής. Το $2s$ τροχιακό μαζί με δύο $2p$ τροχιακά γεννούν τα υβριδικά τροχιακά sp^2 . Αυτά

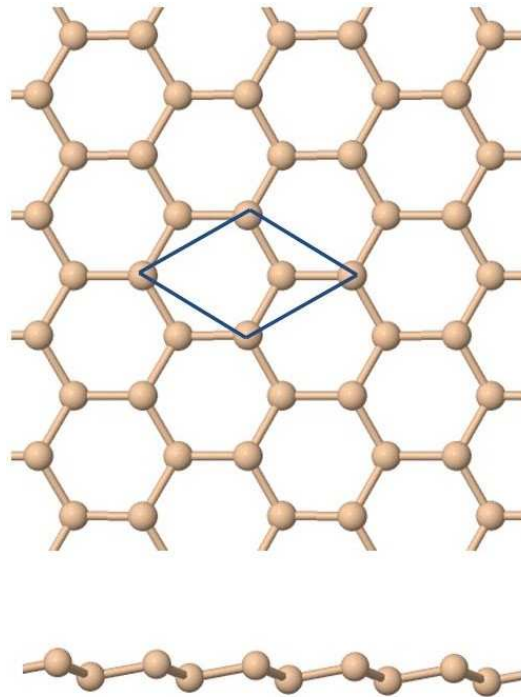


Σχήμα 4.1: Η δομή του γραφενίου. Αριστερά : Τα άτομα του άνθρακα διατεταγμένα στο πλέγμα honeycomb. Δεξιά : Οι δύο κατευθύνσεις του πλέγματος (armchair και zigzag).

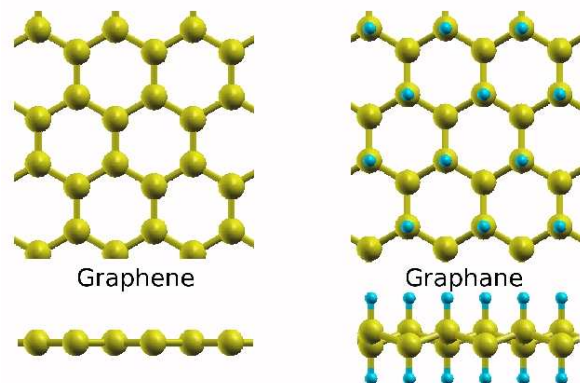
σχηματίζουν σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα honeycomb, ενώ το τρίτο $2p$ τροχιακό σχηματίζει π δεσμούς μέσω πλευρικής αλληλεπικάλυψης. Το μήκος του χημικού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι 1.42 \AA [39]. Το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος ή ημιμέταλλο και αρκετές από τις ιδιότητές του, όπως η κινητικότητα των φορέων και η μηχανική του αντοχή, είναι ασυνήθιστες. Για αυτούς τους λόγους το γραφένιο θα μπορούσε να αποτελέσει ένα από τα βασικότερα υλικά της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας.

Το πυρίτιο, όντας στοιχείο της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα και έχοντας παρόμοια ηλεκτρονιακή δομή ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), με ηλεκτρόνια σθένους τα $3s$ και $3p$, θα μπορούσε να είναι ένα υποψήφιο υλικό για την κατασκευή αντίστοιχων φύλλων με αυτών του γραφενίου. Παρόλα αυτά, ο λόγος που το πυρίτιο δεν κρυσταλλώνεται στην δομή του γραφίτη αλλά σε αυτήν του διαμαντιού έγκυται στο γεγονός ότι για αυτό ο sp^3 υβριδισμός είναι σταθερότερος από τον sp^2 , σε αντίθεση με τον άνθρακα. Ενώ πολλές θεωρητικές μελέτες [44, 42, 43] έχουν εξετάσει τις ιδιότητες ‘γραφιτικού’ πυριτίου, μόλις πρόσφατα προέκυψαν πειραματικές ενδείξεις για την ύπαρξη τέτοιων δισδιάστατων δομών πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα [45]. Η σταθερή δομή του πλέγματος για το silicene (η αντίστοιχη δομή του γραφενίου, με βάση το πυρίτιο), δεν είναι απολύτως επίπεδη, αλλά φέρει προεξοχές, buckled [43] (σχήμα 4.2). Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, η θεωρία προβλέπει ότι το silicene είναι ημιμέταλλο [44].

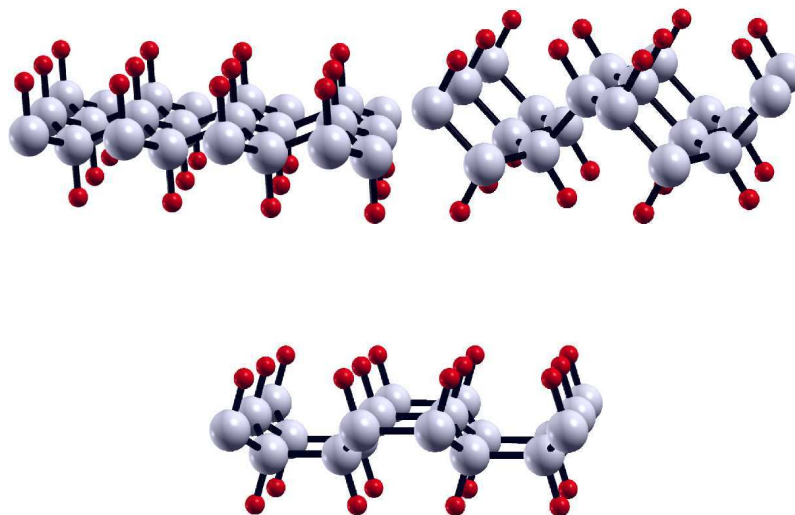
Πρόσφατα προτάθηκε μια υδρογονοποιημένη μορφή του γραφενίου, η οποία αναφέρεται ως graphane, η δομή του οποίου φαίνεται στο σχήμα 4.3. Τα μπλέ



Σχήμα 4.2: Η δομή του silicene. Τα άτομα του πυριτίου, διατάσσονται σε ένα buckled πλέγμα honeycomb σε αντίθεση με το επίπεδο του γραφενίου. Το buckling είναι 0.44 \AA [46].



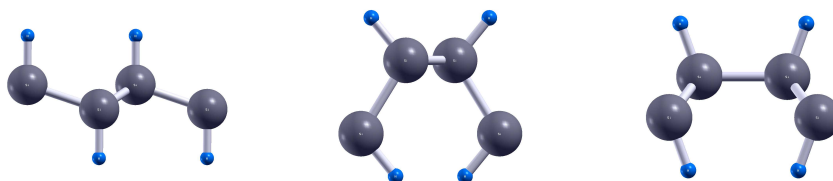
Σχήμα 4.3: Η δομή του graphane (δεξιά), σε αντιπαράθεση με αυτήν του γραφενίου. Με σκούρο χρώμα σημειώνονται τα άτομα του υδρογόνου.



Σχήμα 4.4: Οι τρεις δομές του graphane. Πάνω : η δομή chair (αριστερά) και η δομή washboard (δεξιά). Κάτω : η δομή boat. Με σκούρο συμβολίζονται τα άτομα του υδρογόνου.

είναι τα άτομα υδρογόνου, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς με τον άνθρακα, στο honeycomb πλέγμα του γραφένιου. Σε αντίθεση με το τελευταίο, το πλέγμα του graphane δεν είναι τελείως επίπεδο. Οι τρεις δομές του graphane που έχουν προταθεί φαίνονται στο σχήμα 4.4. Οι δομές που απεικονίζονται είναι οι chair, washboard και boat. Θεωρητικές μελέτες έχουν καταδείξει την δομή chair σαν την σταθερότερη [40]. Το graphane είναι μονωτής, και λόγω αυτού θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το ημι-μεταλλικό γραφένιο σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Άλλες εφαρμογές του υδρογονοποιημένου αυτού φύλλου γραφένιου συμπεριλαμβάνουν τη χρησιμοποίησή του για αποθήκευση υδρογόνου [40, 41]. Τα τελευταία χρόνια, ανάλογες μελέτες έχουν διεξαχθεί για την πρόβλεψη και ύπαρξη αντίστοιχων δομών του πυριτίου και του γερμανίου [47, 48].

Στην πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήσαμε ανάλογα δισδιάστατα υδρογονοποιημένα φύλλα πυριτίου, εξετάσαμε τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, την συμπεριφορά τους υπό πίεση, αλλά και φαινόμενα που σχετίζονται με ύπαρξη κενών υδρογόνου σε αυτές.



Σχήμα 4.5: Οι τρεις κυψελίδες για τις δομές του silicane που χρησιμοποιήθηκαν. Από αριστερά προς τα δεξιά : chair, washboard και boat. Η οριζόντια διεύθυνση είναι η y (armchair), ενώ η κάθετη στο φύλλο η x (zigzag).

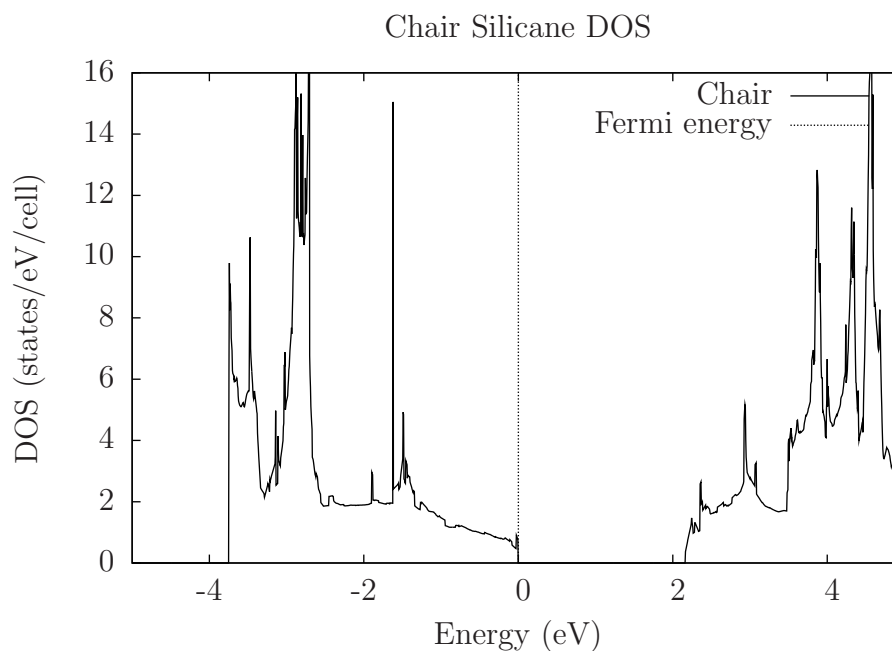
	Chair	Wash	Boat
y (Å)	6.653	5.145	6.313
x (Å)	3.808	3.810	3.791
Energy (eV)	-35.065	-34.972	-34.946

Πίνακας 4.1: Οι βέλτιστες πλεγματικές σταθερές και η ενέργεια για τις τρεις δομές του silicane που μελετήθηκαν. Η ενέργεια υπολογίστηκε για τα οκτώ άτομα της κυψελίδας.

4.2 Υδρογονοποιημένο πυρίτιο

Για το υδρογονοποιημένο δισδιάστατο φύλλο πυριτίου (silicane), μελετήθηκαν οι αντίστοιχες δομές του graphane (chair, washboard και boat). Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν για τους παραπάνω υπολογισμούς, φαίνονται στο σχήμα 4.5. Κάθε κυψελίδα αποτελείται από οκτώ άτομα, τέσσερα πυριτίου και τέσσερα υδρογόνου. Οι υπολογισμοί έγιναν με την χρήση του προγράμματος Vasp, στην πλεγματική υποδομή HellasGrid. Τα ψευδοδυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου PAW [51, 52], ενώ για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων συσχέτισης-ανταλλαγής επιλέχθηκε ένα GGA συναρτησιοειδές [53, 54]. Το πλέγμα του αντίστροφου χώρου ορίστηκε ως $8 \times 8 \times 1$ Monkhorst - Pack [6] και η ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 400 eV. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την βελτιστοποίηση της κυψελίδας των τριών αυτών δομών του πυριτίου, φαίνονται στον πίνακα 4.1.

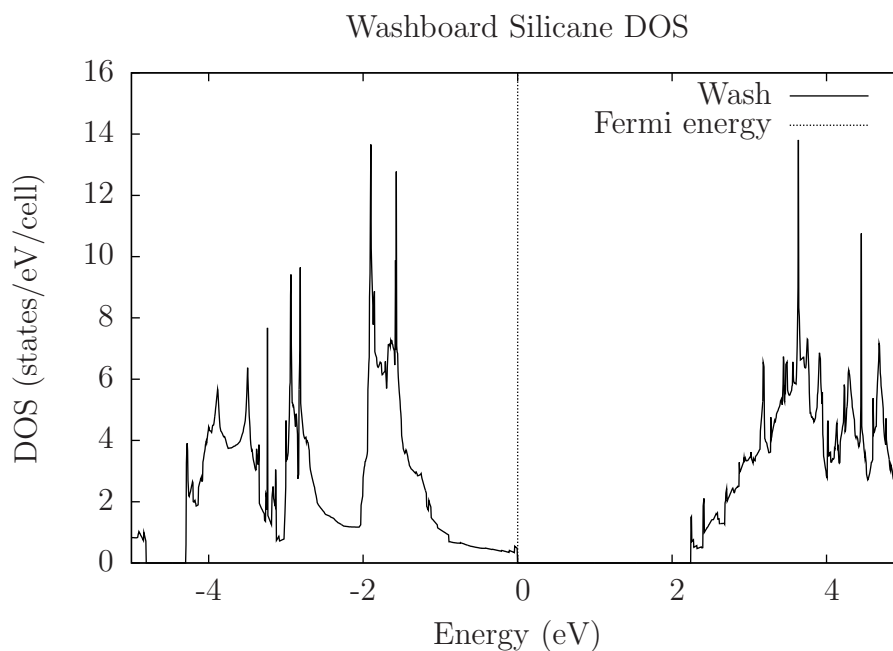
Παρατηρούμε ότι και οι τρεις δομές του silicane είναι πολύ κοντά ενεργειακά. Η δομή chair είναι η χαμηλότερη σε συμφωνία με θεωρητικούς υπολογισμούς που έχουν γίνει [47]. Παρόλ' αυτά, η ενεργειακή διαφορά τους είναι πολύ μικρή, και μάλιστα μικρότερη από την αντίστοιχη διαφορά των δομών αυτών για το graphane [40]. Το μήκος του δεσμού Si-Si για την δομή chair είναι 2.33 Å, πολύ κοντά στον αντίστοιχο δεσμό του πυριτίου για την δομή διαμαντιού (2.34



Σχήμα 4.6: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για την δομή Chair.

Å [49]). Αυτό καταδεικνύει και τον sp^3 υβριδισμό για το silicane. Η δομή washboard παρουσιάζει δύο είδη δεσμών με μήκη 2.33 και 2.35 Å, όπως και η boat. Ο δεσμός Si - H και για τις τρεις περιπτώσεις είναι 1.5 Å. Οι αντίστοιχοι δεσμοί C - C για το graphane είναι 1.54 Å [40], όσο και ο δεσμός του άνθρακα στην δομή διαμαντιού. Και σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται ο sp^3 χαρακτήρας του υβριδισμού.

Σύγκριση των διαστάσεων των κυψελίδων για τις διαφορετικές δομές του silicane δείχνει ότι η δομή chair και η δομή washboard είναι πολύ κοντά όσον αφορά την διάσταση κατά την x κατεύθυνση, ενώ διαφέρουν σε σχέση με την διάσταση κατά τον y άξονα. Η τρίτη z διάσταση για την κυψελίδα που μελετήσαμε ήταν 15 Å, ώστε τα φύλλα του silicane, να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η σημαντική διαφορά της y διάστασης για τις δομές chair και washboard είναι η αφορμή για μελέτη συμπίεσης του chair, και του κατά πόσο μπορούν να συνυπάρξουν λωρίδες washboard στην δομή, όταν αυτή συμπιέζεται κατά την y διεύθυνση. Αυτό θα είναι το αντικείμενο μελέτης της επόμενης ενότητας, αφού πρώτα δούμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του silicane.

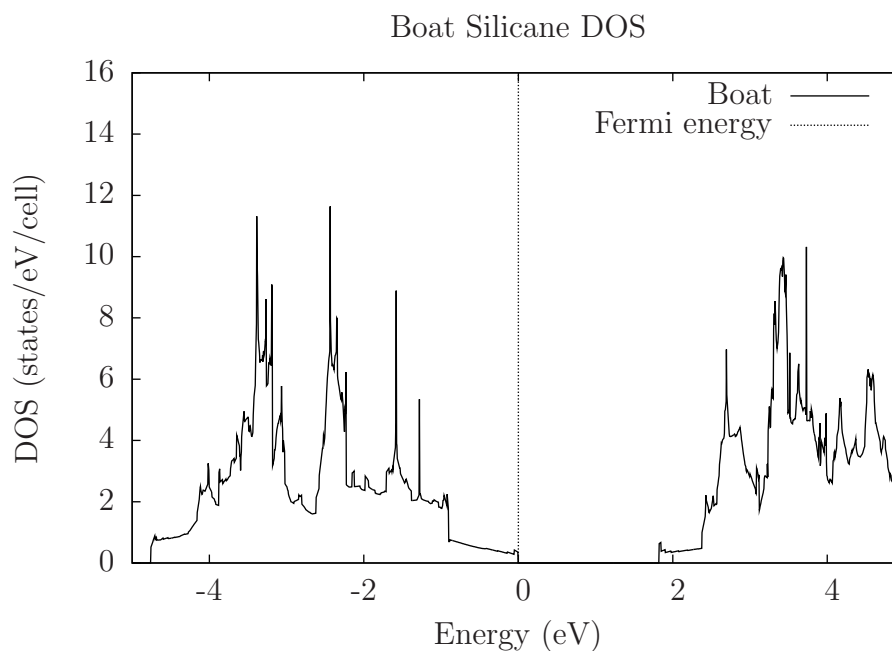


Σχήμα 4.7: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για την δομή Washboard.

4.2.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Όπως ειπώθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, το silicane και το graphane είναι μονωτές με ευρύ ενεργειακό χάσμα. Στην συγκεκριμένη εργασία υπολογίστηκε η πυκνότητα καταστάσεων του silicane και για τις προαναφερθείσες δομές (chair, washboard και boat). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 4.6, 4.7 και 4.8, αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο του τετράεδρου [25], σε $16 \times 16 \times 4$ Monkhorst - Pack πλέγμα, με ενέργεια αποκοπής 400 eV.

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι το υδρογονοποιημένο φύλλο πυριτίου είναι ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα περίπου 2 eV, για τις τρεις δομές. Πιο συγκεκριμένα για τις δομές chair και washboard αυτό είναι λίγο παραπάνω από 2 eV, ενώ για την δομή boat, λίγο παρακάτω από 2 eV. Σε αυτό το σημείο βέβαια, δεν θα πρέπει να ξεχνάμε την υποτίμηση του ενεργειακού χάσματος από την DFT, η οποία είναι της τάξης του 50%. Η υποτίμηση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι σε συμφωνία με θεωρητικές μελέτες που έχουν γίνει με προσεγγίσεις GW [55] και Hybrid Functional [56], και προβλέπουν ότι το ενεργειακό χάσμα του silicane στην δομή chair είναι 4 eV[48]. Αντίστοιχες μελέτες [40] για το graphane προβλέπουν την ύπαρξη άμεσου ενεργειακού χάσματος στην chair φάση 3.5 eV. Στη συνέχεια θα μελετήσουμε το silicane, υπό πίεση και θα δούμε



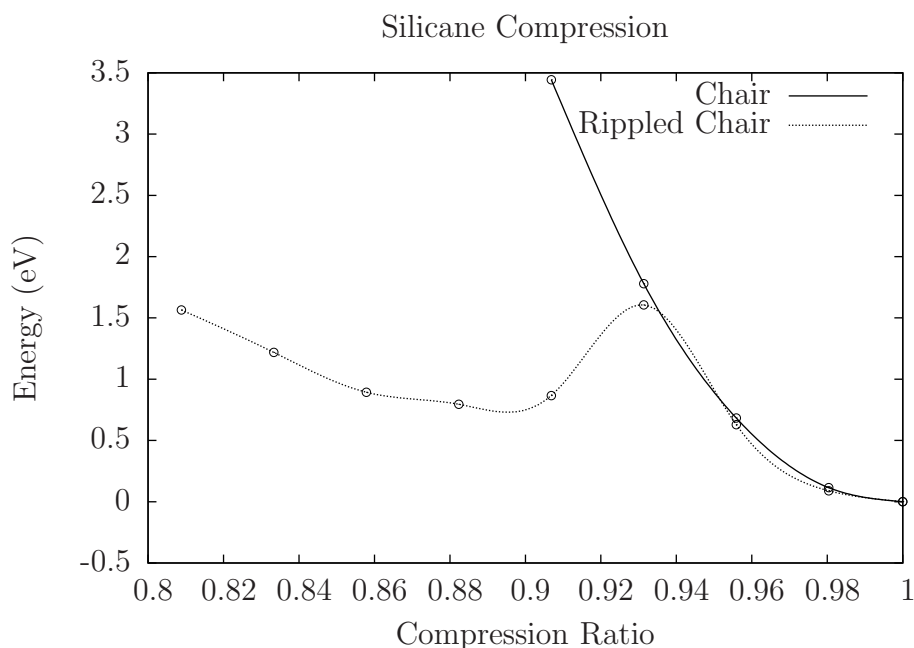
Σχήμα 4.8: Το διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων για την δομή Boat.

τις διαφορετικές δομές στις οποίες μπορεί να μετασχηματιστεί το chair silicane σε συμπίεση.

4.3 Silicane υπό συμπίεση

Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε την συμπεριφορά της δομής chair σε συμπίεση. Λόγω της πολύ μικρής διαφοράς στην πλεγματική σταθερά κατά την διεύθυνση x μεταξύ του chair και του washboard, αλλά της αρκετά μεγαλύτερης κατά την y (πίνακας 4.1), θα μπορούσε η δομή chair, υπό συμπίεση να εμφανίσει λωρίδες washboard, δεδομένης της μικρότερης πλεγματικής σταθεράς της τελευταίας. Ανάλογη διαφορά στις δύο δομές παρουσιάζεται και για το graphane [57]. Στην περίπτωση του τελευταίου όμως οι δύο δομές, δεν είναι τόσο κοντά ενεργειακά όσο στην περίπτωση του silicane. Αντίστοιχη μελέτη συμπίεσης για το graphane [58], έχει προβλέψει την εμφάνιση λωρίδων washboard στην δομή chair.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν υπερπλέγματα 64 ατόμων για την δομή chair, την δομή chair με 12.5% washboard, με 50% washboard και chair με πτυχώσεις. Στα σχήματα 4.9 και 4.10 φαίνονται τα αποτελέσματα για την ενέργεια του συστήματος των 64 ατόμων, σε λόγους συμπίεσης από 1 έως 0.81.

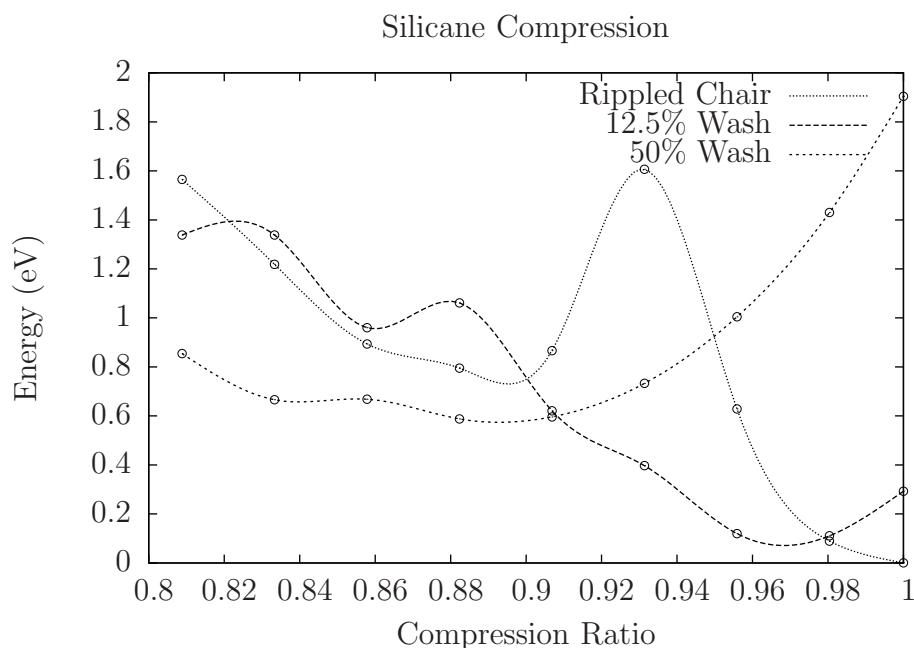


Σχήμα 4.9: Silicane σε συμπίεση. Απεικονίζονται η δομή chair, με και χωρίς πτυχώσεις. Η ενέργεια του chair αυξάνεται σημαντικά, και μετά από ένα λόγο συμπίεσης, ευνοούνται οι πτυχώσεις. Στον κάθετο άξονα είναι η ενέργεια του συστήματος και στον οριζόντιο ο λόγος συμπίεσης.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με ενέργεια αποκοπής των επίπεδων κυμάτων 300 eV και κριτήριο σύγκλισης για την ενεργειακή διαφορά 5×10^{-5} eV, ενώ για τη δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου, χρησιμοποιήθηκε πλέγμα Monkhorst - Pack [6] $8 \times 1 \times 1$.

Στο διάγραμμα 4.9 φαίνεται η ενέργεια του συστήματος των 64 ατόμων για την δομή chair με και χωρίς πτυχώσεις. Οι πτυχώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το chair ήταν ημιτονοειδούς τύπου, πλάτους 0.75 Å. Παρατηρούμε πως η ενέργεια του chair αυξάνει σημαντικά όταν αυτό υπόκειται σε συμπίεση. Κάτω όμως από έναν κρίσιμο λόγο συμπίεσης, η εμφάνιση πτυχώσεων ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια του συστήματος και είναι προτιμητέα. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για το graphane, καθώς και εκεί η εμφάνιση πτυχώσεων ρίχνει την ενέργεια του συστήματος [58].

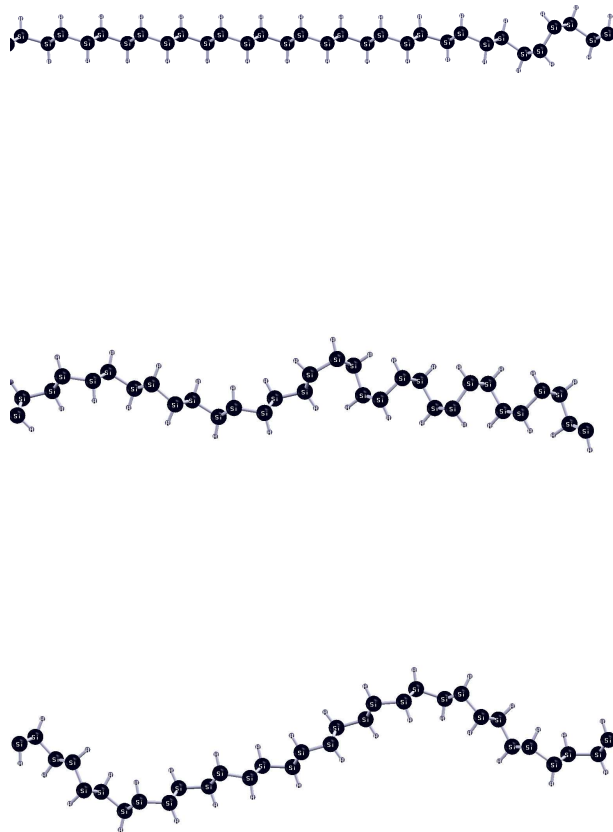
Από το διάγραμμα του σχήματος 4.10, φαίνονται τα αποτελέσματα από την μελέτη δομών chair με πτυχώσεις και chair με λωρίδες washboard. Παρατηρούμε ότι σε λόγο συμπίεσης 0.98, η εμφάνιση μιας λωρίδας washboard στην δομή chair, είναι ενεργειακά προτιμητέα. Αντίστοιχη μελέτη [58] υπερπλέγματος 64 ατόμων για το graphane, έχει αναδείξει και εκεί την εμφάνιση μιας



Σχήμα 4.10: Silicane σε συμπίεση. Απεικονίζονται δομές chair με πτυχώσεις, chair με 12.5% washboard και με 50% washboard. Η ενέργεια στον κάθετο άξονα μετράται από αυτήν της χαμηλότερης κατάστασης του chair, σε λόγο συμπίεσης 1. Στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται ο λόγος συμπίεσης.

λωρίδας washboard (12.5%) σε λόγο συμπίεσης 0.97. Συνεχίζοντας σε μικρότερους λόγους συμπίεσης για το silicane, παρατηρούμε πως η δομή με μια λωρίδα washboard, είναι η χαμηλότερη ενεργειακά μέχρι έναν κρίσιμο λόγο, η τιμή του οποίου είναι 0.905. Σε αντίθεση με το graphane, το οποίο ενεργειακά προτιμάει να κάνει πτυχώσεις, καθώς η μια λωρίδα washboard είναι χαμηλότερη ενεργειακά μέχρι λόγο 0.96 [58], το silicane, λόγω της μικρότερης ενεργειακής διαφοράς του chair και του washboard, παρουσιάζει ένα μεγαλύτερο ενεργειακό ελάχιστο στην εμφάνιση μιας λωρίδας washboard στην δομή chair. Το chair με πτυχώσεις, ενώ μετά από κάποιο λόγο συμπίεσης ελαττώνει σημαντικά την ενέργειά του, δεν βρίσκεται χαμηλότερα από δομές οι οποίες σχηματίζουν λωρίδες washboard. Αντ' αυτού, η δομή με 50% washboard, σε λόγο συμπίεσης 0.905, είναι η χαμηλότερη ενεργειακά.

Συνοψίζοντας, έχουμε να παρατηρήσουμε πως κατά την συμπίεση της δομής chair για το silicane, η εμφάνιση λωρίδων washboard ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος μετά από κάποιους κρίσιμους λόγους συμπίεσης. Ο σχηματισμός λωρίδων washboard στο silicane παρατηρείται εντονότερα σε σχέση με το graphane, γεγονός αναμενόμενο λόγω της μικρότερης ενεργειακής διαφοράς



Σχήμα 4.11: Δομές του chair silicane, με λωρίδες washboard και με πτυχώσεις υπό συμπίεση. Από πάνω προς τα κάτω: chair με 12.5% washboard, chair με 50% washboard σχηματίζοντας πτυχώσεις και chair με πτυχώσεις.

των δύο δομών στο silicane σε σχέση με το graphane.

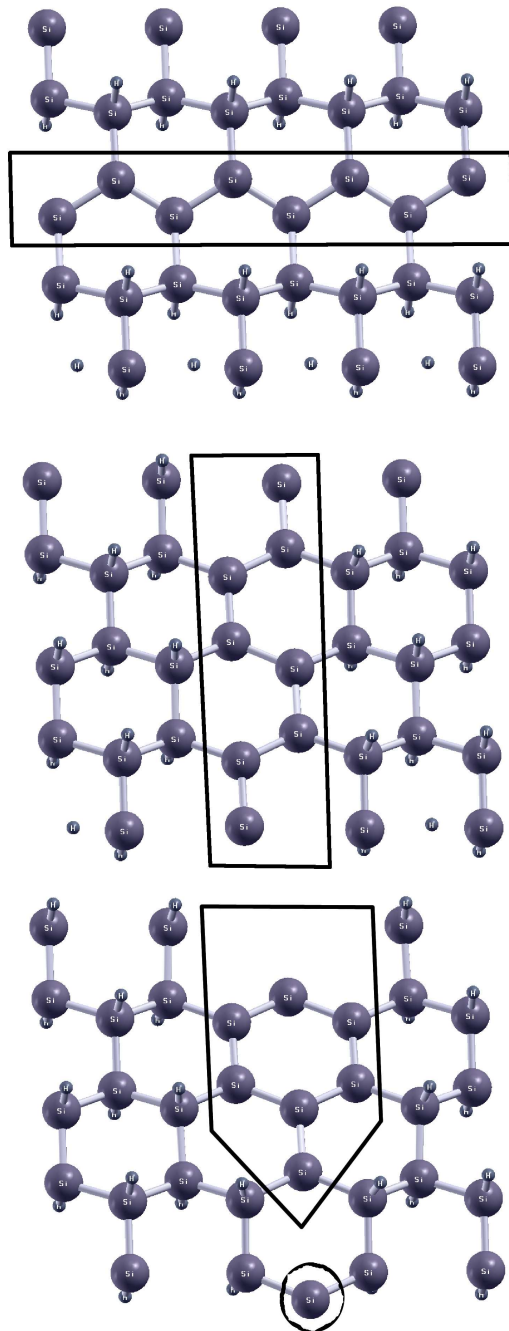
Στο σχήμα 4.11 φαίνονται τρεις χαρακτηριστικές δομές του silicane, από την μελέτη συμπίεσης. Στην εικόνα φαίνονται δομές chair silicane, με λωρίδες washboard και με πτυχώσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε την ελάχιστη ενεργειακά δομή του chair, με 12.5% washboard. Το ελάχιστο αυτό παρατηρείται για λόγο συμπίεσης 0.97, και η δομή που φαίνεται στο σχήμα 4.11 δεν παρουσιάζει πτυχώσεις. Το επόμενο ενεργειακό ελάχιστο, καθώς ο λόγος συμπίεσης ελαττώνεται, αντιστοιχεί σε δομή 50% chair και 50% washboard. Σε αυτήν την περίπτωση και σε λόγο συμπίεσης 0.83, η πλευρά chair σχηματίζει πτυχώσεις, ενώ η αντίστοιχη washboard όχι. Τέλος, φαίνεται το ενεργειακό ελάχιστο της δομής chair με πτυχώσεις, για λόγο συμπίεσης 0.88. Η δομή chair, αυξάνει σημαντικά την ενέργειά της υπό συμπίεση, και η εμφάνιση πτυχώσεων φαίνεται ενεργειακά προτιμητέα. Παρ' αυτά, οι δομές που εμφανίζουν λωρίδες washboard, είναι ενεργειακά χαμηλότερες.

Στην επόμενη ενότητα, θα μελετήσουμε τα κενά υδρογόνου σε υπερδομές chair του silicane, και θα κλείσουμε σχολιάζοντας τα αποτελέσματα του κεφαλαίου.

4.4 Κενά υδρογόνου

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό και ενδιαφέρον θέμα στα δισδιάστατα υδρογονοποιημένα φύλλα του πυριτίου και του άνθρακα είναι η μελέτη των κενών υδρογόνου σε αυτά. Στην παρούσα εργασία, θα εξετάσουμε τα κενά υδρογόνου σε υπερπλέγματα chair silicane 64 ατόμων, και θα μελετήσουμε το κατά πόσο ευνοούνται τα κενά κατά την διεύθυνση armchair και zigzag. Θεωρητικές μελέτες DFT υπολογισμών για το chair silicane έχουν πραγματοποιηθεί [59] για τα μονά και διπλά κενά υδρογόνου σε υπερπλέγμα 96 ατόμων (48 Si και 48 H). Οι ενέργειες σχηματισμού για την δομή chair μονού και διπλού κενού υδρογόνου είναι 1.45 και 1.69 eV αντίστοιχα [59]. Η μαγνήτιση για την περίπτωση του μονού υδρογόνου στο υπερπλέγμα υπολογίστηκε 1 μ B [59].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν κενά υδρογόνου σε υπερπλέγμα chair silicane 64 ατόμων. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των κενών υδρογόνου φαίνονται στο σχήμα 4.12. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst - Pack πλέγμα, με ενέργεια αποκοπής 300 eV. Τα κενά υδρογόνου που μελετήθηκαν για το παραπάνω υπερπλέγμα ήταν 8 και αντιστοιχούν σε ποσοστό υδρογονοποίησης για το φύλλο του πυριτίου 75%. Οι ενέργειες του συστήματος για τα 8 κενά υδρογόνου κατά την x διεύθυνση, κατά την y , αλλά και συγκεντρωμένα σε μια περιοχή του υποπλέγματος βρέθηκαν -247.44, -247.01 και -246.92 eV αντίστοιχα. Παρατηρούμε μια ενεργειακή προτίμηση του συστήματος στον σχηματισμό κενών κατά την x (zigzag)



Σχήμα 4.12: Δομές silicane chair με κενά υδρογόνου. Από πάνω προς τα κάτω : κενά κατά την διεύθυνση x (zigzag), κατά την y (armchair) και συγκεντρωμένα σε μια περιοχή. Στο τελευταίο σχήμα το υδρογόνο που βρίσκεται σε κύκλο έχει μεταφερθεί εκεί λόγω της συμμετρίας της δομής.

κατεύθυνση.

Για τον υπολογισμό της ενέργειας συνοχής για τα κενά υδρογόνου, υπολογίσαμε για το ίδιο υπερπλέγμα του σχήματος 4.12, τις ενέργειες χωρίς και με ένα κενό υδρογόνου. Οι ενέργειες που προέκυψαν είναι $E_S = -280.05$ και $E_M = -275.03$ eV αντίστοιχα. Η ενέργεια συνοχής για τα 8 κενά υδρογόνου προκύπτουν απ' τον τύπο

$$E_{\text{Bin}} = |E_{\text{vac}}| + 7|E_S| - 8|E_M|, \quad (4.1)$$

όπου E_{vac} η ενέργεια του συστήματος κενών που μελετάται, και προκύπτουν για τις διευθύνσεις x , y αλλά και για την περίπτωση patch, 7.48, 7.06 και 6.97 eV αντίστοιχα. Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, το σύστημα ελλατώνει την ενέργειά του όταν τα κενά υδρογόνου είναι κατά την x διεύθυνση. Όσον αφορά τους μαγνητισμούς που προκύπτουν απ' την μελέτη των κενών υδρογόνου, μόνο το σύστημα του μονού κενού υδρογόνου βρέθηκε να είναι μαγνητικό, με 1.05 μB .

4.5 Συμπεράσματα

Κλείνοντας και αυτό το κεφάλαιο έχουμε να σημειώσουμε τα ακόλουθα. Τα δισδιάστατα φύλλα γραφενίου και graphane είναι υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και θα έχουν έναν ιδιαίτερο ρόλο στην τεχνολογία υλικών στο μέλλον. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι αντίστοιχες δομές πυριτίου είναι επίσης πιθανές. Το πλεονέκτημα των τελευταίων είναι η καλύτερη ενσωμάτωσή τους στην παρούσα τεχνολογία, καθώς η μικροηλεκτρονική και η νανοτεχνολογία σήμερα βασίζονται στο πυρίτιο.

Από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήσαμε είδαμε πως για την περίπτωση του silicane, οι τρεις δομές που συζητήθηκαν (chair, washboard και boat) είναι πιο κοντά ενεργειακά σε σχέση με την περίπτωση του graphane. Η δομή chair μελετήθηκε υπό συμπίεση και παρατηρήθηκε πως ευνοούνται ενεργειακά οι σχηματισμοί λωρίδων washboard στην δομή chair, καθώς κατά την διεύθυνση συμπίεσης, η δομή washboard έχει μικρότερη πλεγματική σταθερά. Σε σύγκριση με μελέτες που έχουν διεξαχθεί [58], η εμφάνιση washboard είναι πιο έντονη στην περίπτωση του silicane σε αντίθεση με το graphane, πράγμα το οποίο οφείλεται στην μικρότερη ενεργειακή διαφορά των δύο δομών.

Όσον αφορά τα κενά υδρογόνου στην δομή chair, είδαμε πως τα τελευταία ευνοούνται να σχηματίζονται κατά την διεύθυνση zigzag, αλλά και μπορούν να οδηγήσουν στην εμφάνιση μαγνητισμού στο silicane.

Βιβλιογραφία

- [1] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids (Cambridge Univ. Press, 2003)
- [2] R. M. Martin, Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods (Cambridge Univ. Press, 2004)
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev. **85**, 385–390 (1951)
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- [7] W. E. Pickett, Comput. Phys. Rep. **9**, 115 (1989)
- [8] ABINIT : first-principles approach to material and nanosystem properties, Comput. Phys. Commun. **180**, 2582-2615 (2009)
- [9] A brief introduction to the ABINIT software package, Z. Kristallogr. **220**, 558-562 (2005)
- [10] First-principles computation of material properties : the ABINIT software project, Comput. Mat. Sci. **25**, 478-492 (2002)
- [11] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993)
- [12] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994)
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996)
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996)
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1976)

-
- [16] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures* (Ed. Wiley and sons, New-York 1963)
- [17] *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. A, Space-group symmetry, 1st online ed., edited by T. H. Chester: International Union of Crystallography
- [18] Crystal Lattice Structures Web page, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>, provided by the Center for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory
- [19] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991)
- [20] S. Goedecker, M. Teter, and J. Huetter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996)
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992)
- [23] O. A. von Lilienfeld and P. A. Schultz, *Phys. Rev. B* **77**, 115202 (2008)
- [24] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888–1891 (1983)
- [25] P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994)
- [26] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright, and D. R. Allan, *Phys. Rev. B* **50**, 739 (1994)
- [27] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003)
- [28] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1004–1007 (1980)
- [29] L. Tsetseris, *Phys. Rev. B* **72**, 012411 (2005)
- [30] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **52**, 2550–2556 (1995)
- [31] R. G. Hennig, A. Wadehra, K. P. Driver, W. D. Parker, C. J. Umrigar, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **82**, 014101 (2010)
- [32] K. Gaal-Nagy, A. Bauer, P. Pavone, and D. Strauch, *Comput. Mat. Sci.* **30**, 1 (2004)

- [33] M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616–3621 (1989)
- [34] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, and D. S. Beers, *J. Appl. Phys.* **35**, 2899 (1964)
- [35] Ioffe Physical Technical Institute, <http://www.ioffe.ru/>
- [36] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3697 (1997)
- [37] D. Martinez-Garcia, Y. L. Godec, M. Mezouar, G. Syfosse, J. P. Itie, and J. M. Besson, *Phys. Status Solidi B* **211**, 461 (1999)
- [38] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, and S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3668–3671 (1997)
- [39] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009)
- [40] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007)
- [41] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science* **323** 610-613 (2009)
- [42] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **61**, 9994–9996 (2000)
- [43] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236904 (2009)
- [44] G. G. Guzman-Verri, L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B* **76**, 075131 (2007)
- [45] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010)
- [46] D. Kaltsas and L. Tsetseris, under review
- [47] T. H. Osborn, A. A. Farajian, O. V. Pupyshcheva, R. S. Aga, L. C. Lew Yan Voon, *Chemical Physics Letters* **511**, 101–105 (2011)
- [48] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 223107 (2011)

- [49] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids* (Oxford University Press, 1995)
- [50] Y. Ding and J. Ni, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 083115 (2009)
- [51] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)
- [52] G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)
- [53] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [54] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993)
- [55] L. Hedin, *J. Phys. Cond. Mat.* **11**, R489 (1999)
- [56] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118** 8207 (2003)
- [57] V. I. Artyukhov and L. A. Chernozatonskii, *J. Phys. Chem. A* **114**, 5389-96 (2010)
- [58] O. Ziogos and L. Tsetseris, under review
- [59] D. Kaltsas, L. Tsetseris, and T. Tsatsoulis, unpublished