

*Δομή ζωνών και οπτικές ιδιότητες
του MoS_2 από υπολογισμούς πρώτων
αρχών*

Βασιλική Ι. Μαρκουλάκη
Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Ρεμεδιάκης



Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών

Οκτώβριος 2012

Περιεχόμενα

<i>I Εισαγωγή – Υπολογισμοί από Πρώτες Αρχές</i>	1
1 Εισαγωγή	2
1.1 Εισαγωγή στην Υπολογιστική Φυσική	2
1.2 Εισαγωγή στην κβαντομηχανική	2
1.3 Το αντικείμενο μελέτης της εργασίας	3
2 Η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory-DFT)	5
2.1 Εισαγωγή στη DFT	5
2.2 Μία φυσική θεώρηση της DFT	5
2.3 Ο φορμαλισμός της DFT	6
2.4 Άλλες προσεγγίσεις	8
<i>II Από την περιοδικότητα στη δομή ζωνών των ημιαγωγών</i>	10
3 Περιοδικότητα και κρυσταλλική δομή	11
3.1 Οι βασικότεροι ορισμοί	11
3.2 Το αντίστροφο πλέγμα και ζώνες Brillouin	12
4 Ιδιότητες ημιαγωγών	14
4.1 Ο ορισμός του ημιαγωγού	14
4.2 Ηλεκτρονικές καταστάσεις και δομή ζωνών	14
<i>III Μεθοδολογία υπολογισμών</i>	16
5 Η μέθοδος GPAW (Grid-based Projector-Augmented Wave Method)	17
5.1 Η μέθοδος επίπεδων κυμάτων (Augmented Plane Waves - APW)	17
5.2 Η λειτουργία του προγράμματος Grid-based Projector-Augmented Wave (GPAW)	17
5.3 Οι παράμετροι για τους υπολογισμούς στο GPAW	17
5.3.1 Ο αριθμός των σημείων του πλέγματος (<i>gpts</i>)	18
5.3.2 Ο αριθμός των ζωνών (<i>nbands</i>)	18
5.3.3 Ο αριθμός των σημείων της ζώνης Brillouin ή <i>k</i> -σημείων (<i>kpts</i>)	18
5.3.4 Το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης	19
5.3.5 Το εύρος <i>width</i>	19
<i>IV Αποτελέσματα υπολογισμών</i>	20
6 Εισαγωγικά δεδομένα και υπολογισμοί	21
6.1 Η πειραματική δομή του MoS ₂	21
6.2 Υπολογισμός της μοναδιαίας κυψελίδας	22

7	Μελέτη παραμέτρων του GPAW.....	24
7.1	Μελέτη της h	24
7.2	Μελέτη των k -σημείων ($kpts$)	25
7.3	Μελέτη των σημείων πλέγματος ($gpts$)	26
7.4	Μελέτη του εύρους ($width$)	26
8	Η δομή ελάχιστης ενέργειας	27
8.1	Η δομή ελάχιστης ενέργειας του τριδιάστατου MoS_2	27
8.1.1	Μελέτη της εσωτερικής παραμέτρου u	28
8.1.2	Μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας	30
8.1.3	Ελαχιστοποίηση με τη μέθοδο simplex	35
8.2	Η δομή ελάχιστης ενέργειας του MoS_2 δύο επιπέδων (bilayer)	37
8.2.1	Η δομή ελάχιστης ενέργειας ενός επιπέδου MoS_2 (single layer)	40
9	Η δομή ζωνών (Band Structure)	42
9.1	Η δομή ζωνών του τριδιάστατου (bulk) MoS_2	43
9.2	Η δομή ζωνών μονοστρωματικού (single layer) MoS_2	44
9.3	Σύγκριση της δομής ζωνών τριδιάστατου και μονοστρωματικού MoS_2	45
9.4	Σύγκριση της πυκνότητας καταστάσεων (Density of States-DOS) τριδιάστατου και μονοστρωματικού MoS_2	46
10	Απόκριση σε διαταραχές	47
10.1	Η διηλεκτρική συνάρτηση	47
10.2	Ο συντελεστής απορρόφησης (Absorption coefficient)	49
10.3	Η ανάκλαση (Reflectivity)	50
10.4	Η δομή ζωνών single layer υπό μηχανική παραμόρφωση	52
10.5	Η διηλεκτρική συνάρτηση σε 3% μηχανική παραμόρφωση	55
10.6	Ο συντελεστής απορρόφησης σε 3% μηχανική παραμόρφωση	56
10.7	Η ανάκλαση σε 3% μηχανική παραμόρφωση	57
V	Επίλογος	58
	Αποτελέσματα και συζήτηση	59
	Βιβλιογραφία	60

Μέρος Ι
Εισαγωγή -
Υπολογισμοί από
Πρώτες Αρχές

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή στην Υπολογιστική Φυσική

Η λύση ενός φυσικού προβλήματος συχνά απαιτεί την επίλυση μίας συνήθους ή μερικής διαφορικής εξίσωσης. Ανεξάρτητα από τον τύπο του προβλήματος (μπορεί να αφορά την κλασική μηχανική, ηλεκτροδυναμική, κβαντομηχανική, κλπ.), στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αριθμητικοί υπολογισμοί. Η υπολογιστική απόδοση έχει αυξηθεί δραματικά τις τελευταίες δεκαετίες, ώστε να επιλύονται περίπλοκες συναρτήσεις σε σχετικά μικρούς χρόνους.

Σε πολλές περιπτώσεις εφαρμόζονται αριθμητικές ρουτίνες που υπάρχουν σε βιβλιοθήκες λογισμικού, για τη λύση φυσικών εξισώσεων. Παρά το πλεονέκτημα της υπολογιστικής αυτής "δύναμης" που μας παρέχεται, τα περισσότερα προβλήματα δε μπορούν να επιλυθούν χωρίς την ύπαρξη προσεγγίσεων στις εξισώσεις. Η Υπολογιστική Φυσική είναι η επιστήμη η οποία επικεντρώνεται στις προσεγγίσεις αυτές, αλλά και σε άλλες υπολογιστικές μεθόδους (και την ένταξή τους σε υπολογιστικά προγράμματα) ώστε να μπορούν να επιλυθούν πολύπλοκα προβλήματα, στα διάφορα πεδία της Φυσικής¹.

1.2 Εισαγωγή στην κβαντομηχανική

Στην κβαντομηχανική είναι αναγκαία η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για ένα ή περισσότερα σωματίδια. Συχνά υπάρχει ένα εξωτερικό δυναμικό, το οποίο γίνεται αντιληπτό από τα σωματίδια. Επίσης, μπορούν να υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger είναι μία συνάρτηση ιδιοτιμών. Η ιδιοτιμή της ενέργειας είναι δυνατό να μεταβάλλεται μέχρι η κυματοσυνάρτηση να είναι φυσικά αποδεκτή, δηλαδή να πληρεί συγκεκριμένες οριακές συνθήκες.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν στην κβαντομηχανική είναι η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων και η κίνησή τους στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας, πράγμα που συμβαίνει στα μόρια, στα άτομα και στα στερεά. Η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο που κινείται στο δυναμικό που δημιουργεί ο στατικός πυρήνας του ατόμου είναι ένα δύσκολο πρόβλημα, μιας και το δυναμικό αυτό είναι ισχυρό κοντά στον πυρήνα και ασθενές οπουδήποτε αλλού.

Στην περίπτωση που υπάρχουν N ηλεκτρόνια, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb, χρειάζεται να λυθεί μία μερική διαφορική εξίσωση σε $3N$ διαστάσεις. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των διαστάσεων, η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger δεν είναι εφικτή χρησιμοποιώντας κάποια αριθμητική μέθοδο επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων, οπότε είναι απαραίτητη πλέον η χρήση

¹ J. M. Thijssen "Computational Physics" (Cambridge University Press, 1999)

προσεγγίσεων. Αναφορικά, μία από αυτές τις προσεγγίσεις είναι η μέθοδος Hartree-Fock (HF), η οποία λαμβάνει υπόψη τις συσχετίσεις από τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των σωματιδίων με προσεγγιστικό τρόπο.

Μία ακόμη προσέγγιση σε κβαντικά πολυ-ηλεκτρονικά προβλήματα δίνεται από τη θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory-DFT), η οποία θα συζητηθεί αναλυτικότερα παρακάτω. Η θεωρία αυτή, η οποία είναι κατά κανόνα ακριβής, μπορεί πρακτικά να χρησιμοποιηθεί μόνο σε συνδυασμό με άλλα προσεγγιστικά σχήματα - ένα εκ των οποίων είναι η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation-LDA)- και τελικά οδηγεί στην ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger. Σε αντίθεση με τη μέθοδο Hartree-Fock, τα αποτελέσματα των δυναμικών συσχέτισης εξαιτίας της διαφορετικής κίνησης καθενός από τα ηλεκτρόνια (που οφείλεται στην άπωση Coulomb), λαμβάνονται υπόψη προσεγγιστικά².

1.3 Το αντικείμενο μελέτης της εργασίας

Στην παρούσα εργασία, μελετάται *ab initio* (δηλαδή από πρώτες αρχές) μέσω της θεωρίας DFT, η δομή ζωνών του τριδιάστατου και διδιάστατου θειούχου μολυβδένιου, και παράλληλα συγκρίνονται η πυκνότητα καταστάσεων και οι παράμετροι που σχετίζονται με τη διηλεκτρική συνάρτηση αυτών (συντελεστής απορρόφησης και ανάκλαση). Στο τέλος, παρατηρείται η συμπεριφορά του διδιάστατου υλικού σε μηχανική παραμόρφωση (έκταση και συμπίεση).

Το θειούχο μολυβδένιο χρήζει μεγάλου ενδιαφέροντος στις μέρες μας, λόγω της φωταύγειας (photoluminescence) που προσδίδεται στη μετάβαση από το έμμεσο στο άμεσο χάσμα ενέργειας που έχει, και αναμένεται να ανακαλυφθούν νέες εφαρμογές στις οποίες θα χρησιμοποιείται. Για τον παραπάνω λόγο, λοιπόν, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής και των οπτικών ιδιοτήτων του κρυστάλλου θειούχου μολυβδένιου (τριδιάστατο υλικό), καθώς και του διδιάστατου υλικού (single layer). Παρακάτω παρατίθενται κάποιες από τις ιδιότητες του, οι οποίες χρήζουν επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Το θειούχο μολυβδένιο είναι ένας ημιαγωγός έμμεσου χάσματος, με μοναδικές οπτικές ιδιότητες, χάρη στις οποίες αποτελεί πεδίο εντατικής έρευνας σήμερα. Κάποιες από τις ιδιότητές του μάλιστα βρίσκουν εφαρμογές ήδη, και γι' αυτό είναι σημαντικό να αναφερθούν.

1. Η ικανότητα σχηματισμού νανοσωλήνων³. Το θειούχο μολυβδένιο είναι ένα υλικό που αποτελείται από στρώματα, και πειραματικά έχει βρεθεί ότι μπορεί να σχηματίσει νανοσωλήνες, όπως το γραφένιο.

² J. M. Thijssen "Computational Physics" (Cambridge University Press, 1999)

³ Mikkel V. Bollinger "Structure and electronic properties of MoS₂ and metallic nanoscale systems" PhD Thesis, September 2012, Center for Atomic Scale Materials Physics, Technical University of Denmark

2. Η ικανότητά του να λειτουργεί ως καταλύτης⁴. Τα νανοσωματίδια θειούχου μολυβδενίου συμμετέχουν στον εξευγενισμό ελαίων, στο στάδιο απομάκρυνσης του θείου.
3. Οι λιπαντικές ικανότητες των φουλερενίων θειούχου μολυβδενίου, οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως στη διαστημική τεχνολογία, όπου τα υγρά λιπαντικά δεν είναι πρακτικά (ξηρή λίπανση)⁵.
4. Τέλος, το διδιάστατο θειούχο μολυβδένιο (single layer) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές συσκευές. Σε αντίθεση με το γραφένιο, παρουσιάζει ένα χάσμα ιδανικό για την κατασκευή τρανζίστορ⁶.

Όσον αφορά τη δομή του, ένας κρύσταλλος (μοναδιαία κυψελίδα) θειούχου μολυβδενίου αποτελείται από μία βάση τεσσάρων ατόμων θείου (*S*) και δύο ατόμων μολύβδου (*Mo*), τα οποία σχηματίζουν απλό εξαγωνικό πλέγμα. Για την ακρίβεια, σχηματίζουν δύο στρώματα S-Mo-S (sandwich), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (θα παρουσιαστούν αναλυτικοί υπολογισμοί σχετικά με τα χαρακτηριστικά της δομής του, στα επόμενα κεφάλαια).

⁴ Mikkel V. Bollinger "Structure and electronic properties of MoS₂ and metallic nanoscale systems" PhD Thesis, September 2012, Center for Atomic Scale Materials Physics, Technical University of Denmark

⁵ http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disulphide

⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disulphide

Κεφάλαιο 2

Η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory-DFT)

2.1 Εισαγωγή στην DFT

Η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory-DFT)⁷ είναι μία κβαντομηχανική μέθοδος που χρησιμοποιείται στη φυσική και στη χημεία για να διερευνήσει την ηλεκτρονική δομή (κυρίως στη θεμελιώδη κατάσταση) πολυσωματιδιακών συστημάτων, ιδίως ατόμων, μορίων και συμπυκνωμένων φάσεων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι ιδιότητες ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος μπορούν να καθοριστούν με τη χρήση συναρτησιακών ποσών που σχετίζονται με τη χωρικά εξαρτώμενη ηλεκτρονιακή πυκνότητα (εξ' ου και η ονομασία). Η DFT είναι η πιο πολύπλευρη και διαδεδομένη μέθοδος υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής.

Σύμφωνα με τη θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, που έχει προκύψει από τους Hohenberg, Kohn και Sham, τα ηλεκτρονιακά τροχιακά αποτελούν λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger, η οποία εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Γενικά, αν και η DFT είναι αξιόπιστη μέθοδος, δε μπορεί να περιγράψει καλά τις δυνάμεις ανταλλαγής και συσχέτισης στην κβαντική χημεία, τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (όπως οι δυνάμεις Van der Waals, μεταφορά φορτίου, μεταβατικές καταστάσεις κλπ.) αλλά και υπολογισμούς που αφορούν το χάσμα ημιαγωγών. Γι' αυτό το λόγο, είναι αναγκαία η συνεχής έρευνα για ανάπτυξη νέων μεθόδων για την DFT.

2.2 Μία φυσική θεώρηση της DFT

Σε αυτήν την υποενότητα θα περιγραφεί η μέθοδος DFT για υπολογισμούς ηλεκτρονιακών δομών, δίνοντας μία φυσική εξήγηση των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στη θεωρία DFT.

Στην DFT, η εξίσωση του Schrödinger περιγράφεται από τους όρους (α) της κινητικής ενέργειας, (β) της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-πυρήνα, (γ) της ηλεκτροστατικής ενέργειας του ηλεκτρονίου στο πεδίο που δημιουργείται από την ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και (δ) τις αλληλεπιδράσεις πολλών σωματιδίων (δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης). Το βασικό αποτέλεσμα της DFT είναι η ύπαρξη ενός δυναμικού που εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, και το οποίο αποδίδει επακριβώς την ενέργεια και πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης.

⁷ http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory

Στην DFT τα ηλεκτρόνια κινούνται λόγω των εξωτερικών δυναμικών που υπάρχουν. Το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης περιλαμβάνει τα αποτελέσματα όχι μόνο της ανταλλαγής, αλλά και της συσχέτισης λόγω της άπωσης Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων. Παρόλο που η DFT είναι ακριβής κατά κανόνα, δε γνωρίζουμε την ακριβή μορφή του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης (τα αποτελέσματα είναι προσεγγιστικά)⁸.

2.3 Ο φορμαλισμός της DFT

Σε ένα πολυ-ηλεκτρονιακό σύστημα, ο πυρήνας των μορίων θεωρείται σταθερός (προσέγγιση Born-Oppenheimer), δημιουργώντας έτσι ένα εξωτερικό δυναμικό V , στο οποίο τα ηλεκτρόνια κινούνται. Μία ηλεκτρονιακή κατάσταση περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\Psi(r)$, ικανοποιώντας την χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] \Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi$$

όπου:

N : ο αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος

H : η χαμιλτονιανή

E : η ολική ενέργεια

T : η κινητική ενέργεια

V : το δυναμικό που οφείλεται στο εξωτερικό πεδίο του θετικά φορτισμένου πυρήνα, και είναι εξαρτώμενο από το σύστημα

U : η ενέργεια αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, λόγω της οποίας η εξίσωση δε μπορεί να απλοποιηθεί

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι επίλυσης της παραπάνω εξίσωσης, όλες εξαιρετικά απαιτητικές όσον αφορά την υπολογιστική μνήμη που καταναλώνεται και τους (όχι και τόσο εύλογους) χρόνους επίλυσης. Η DFT παρέχει την απλοποίηση του «προβλήματος» της ενέργειας αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, μετατρέποντας το πολυ-ηλεκτρονιακό σύστημα σε σύστημα ενός ηλεκτρονίου (στο οποίο δεν υπάρχει πλέον ο όρος U). Σύμφωνα με τη DFT, η πυκνότητα $n(r)$ για μία κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση Ψ δίνεται από τη σχέση:

⁸ J. M. Thijssen “*Computational Physics*” (Cambridge University Press, 1999)

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης είναι συναρτησιακό της πυκνότητας θεμελιώδους κατάστασης n_0 :

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n_0] \rangle$$

ενώ η συνεισφορά του εξωτερικού δυναμικού μπορεί να γραφεί συναρτήσει της n_0 :

$$V[n_0] = \int V(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r.$$

Έχοντας συγκεκριμενοποιήσει π.χ. το εξωτερικό δυναμικό, μπορεί κανείς να ελαχιστοποιήσει το δυναμικό:

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r$$

σε σχέση με την πυκνότητα $n(r)$, ώστε να αποδώσει την πυκνότητα θεμελιώδους κατάστασης n_0 ⁹.

⁹ http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory

2.4 Άλλες προσεγγίσεις

(i) Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation - LDA)

Η LDA αποτελείται από μία σειρά προσεγγίσεων για το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης της θεωρίας DF, που εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε κάθε σημείο του χώρου. Η τοπική προσέγγιση για ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος είναι και η πιο επιτυχής.

Το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης είναι συναρτησιακό παράγωγο της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης και για ομογενές ηλεκτρονιακό νέφος εξαρτάται από την τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η LDA για το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n)n(\vec{r})d^3r.$$

όπου ϵ_{XC} είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης (συναρτησιακό της πυκνότητας) του ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους, και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{xc} = E_x + E_c ,$$

Με αυτόν τον τρόπο αναζητούνται διαφορετικές εκφράσεις για την ενέργεια ανταλλαγής E_x και την ενέργεια συσχέτισης E_c ¹⁰.

(ii) Η προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation - GGA)

Η GGA¹¹ είναι τοπική προσέγγιση επίσης, όμως λαμβάνει υπόψη την κλίση της πυκνότητας:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(\vec{r})d^3r.$$

¹⁰ http://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation

¹¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory#Approximations_.28exchange-correlation_functionals.29

(iii) Η προσέγγιση των Perdew, Burke και Ernzerhof (PBE)

Μία απλοποιημένη προσέγγιση της GG είναι η PBE¹², η οποία παρουσιάζει μία απλοποιημένη μορφή του δυναμικού ανταλλαγής και συσχέτισης, στην οποία όλες οι παράμετροι αποτελούν θεμελιώδεις σταθερές. Το συναρτησιακό είναι το:

$$E_c^{\text{PBE}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \{ \epsilon_c(r_s, \zeta) + H^{\text{PBE}}(r_s, \zeta, t) \}$$

$$\text{όπου: } r_s = (3/4\pi n)^{1/3},$$

$$\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n,$$

$$t = |\nabla n|/2k_s\phi n,$$

$$\phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}],$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2},$$

$$H^{\text{PBE}} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\},$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\epsilon_c^{\text{unif}}/\gamma\phi^3\} - 1]^{-1}$$

¹² John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang, Physical Review B **54**, Number 23 (15 December 1996-I)

Μέρος II
Από την περιοδικότητα
στη δομή ζωνών των
ημιαγωγών

Κεφάλαιο 3

Περιοδικότητα και κρυσταλλική δομή

3.1 Οι βασικότεροι ορισμοί

- (i) *Περιοδικότητα:* Μία συνάρτηση $V(\mathbf{r})$ στον τρισδιάστατο χώρο, είναι περιοδική αν και μόνο αν παραμένει αναλλοίωτη στο μετασχηματισμό $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ όπου

$$\mathbf{R}_n \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ είναι τρία μη συνεπίεδα διανύσματα και n_1, n_2, n_3 είναι οποιοιδήποτε ακέραιοι αριθμοί. Με άλλα λόγια, για να είναι περιοδική η $V(\mathbf{r})$ θα πρέπει να ισχύει η σχέση:

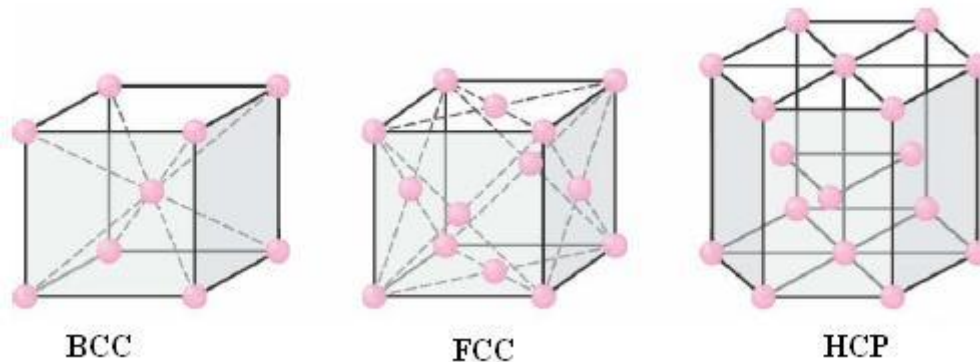
$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

- (ii) *Πλέγμα Bravais:* Είναι το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζουν τα άκρα των διανυσμάτων \mathbf{R}_n , καθώς οι ακέραιοι αριθμοί n_1, n_2, n_3 παίρνουν όλες τις δυνατές τιμές τους. Να σημειωθεί ότι στο ίδιο πλέγμα Bravais μπορούν να αντιστοιχούν περισσότερες από μία τριάδες θεμελιωδών διανυσμάτων $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.
- (iii) *Μοναδιαία κυψελίδα:* Είναι μια πεπερασμένη περιοχή του χώρου, η οποία εάν μετατοπισθεί κατά ένα υποσύνολο άπειρων διανυσμάτων Bravais γεμίζει όλο το χώρο χωρίς επικαλύψεις ή κενά. Η μοναδιαία κυψελίδα επιλέγεται έτσι ώστε να έχει τον ελάχιστο όγκο και να διατηρεί την πλήρη συμμετρία του πλέγματος. Ο όγκος της είναι μεγαλύτερος από τον όγκο της θεμελιώδους κυψελίδας κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο, που ισούται με τον αριθμό των σημείων του πλέγματος Bravais, ο οποίος περιέχεται στη μοναδιαία 1κυψελίδα). Η διάσταση (ή οι διαστάσεις) που καθορίζουν το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας ονομάζεται σταθερά (ή σταθερές) του πλέγματος.
- (iv) *Περιοδική κρυσταλλική δομή:* Εάν σε όλα τα σημεία του πλέγματος Bravais τοποθετηθεί το ίδιο ακριβώς άτομο, θα προκύψει μία απλή περιοδική κρυσταλλική δομή. Εκτός από τις απλές, υπάρχουν και οι σύνθετες περιοδικές δομές, οι οποίες δημιουργούνται όταν σε κάθε σημείο ενός πλέγματος Bravais τοποθετήσουμε κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, την ίδια ομάδα ατόμων.
Η κρυσταλλική δομή ενός στερεού προκύπτει από το σχήμα:

$$\text{Δομή} = \text{Πλέγμα} + \text{Βάση}$$

όπου βάση είναι ένα άτομο ή ομάδα ατόμων που αντικαθιστά τους δεσμούς. Η βάση μπορεί να αποτελείται από όμοια ή και ανόμοια άτομα. Εάν η βάση αποτελείται από μόνο ένα άτομο προκύπτει απλή περιοδική κρυσταλλική

δομή (η οποία ταυτίζεται με το πλέγμα Bravais), ενώ αν αποτελείται από περισσότερα άτομα, δημιουργείται μία σύνθετη περιοδική δομή¹³.



Εικόνα 1: Οι συνηθέστερες μοναδιαίες κυψελίδες¹⁴ (από αριστερά προς δεξιά): χωροκεντρομένη, εδροκεντρομένη, εξαγωνική.

3.2 Το αντίστροφο πλέγμα και ζώνες Brillouin

Το σύνολο των διανυσμάτων \mathbf{G}_m , που ικανοποιούν τη σχέση:

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}_m$$

(όπου \mathbf{q} είναι η κρυσταλλική ορμή διηρημένη με το h), για κάθε διάνυσμα ενός πλέγματος Bravais, ονομάζεται αντίστροφο πλέγμα. Για να ξεχωρίζουμε το αρχικό πλέγμα από το αντίστροφό του, καλούμε το πρώτο ευθύ. Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος έχουν τη μορφή:

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

Όπου m_1, m_2, m_3 οποιοδήποτε ακέραιοι και

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}$$

Οι όγκοι της θεμελιώδους κυψελίδας του ευθέου και του αντίστροφου πλέγματος, συνδέονται μέσω της σχέσης

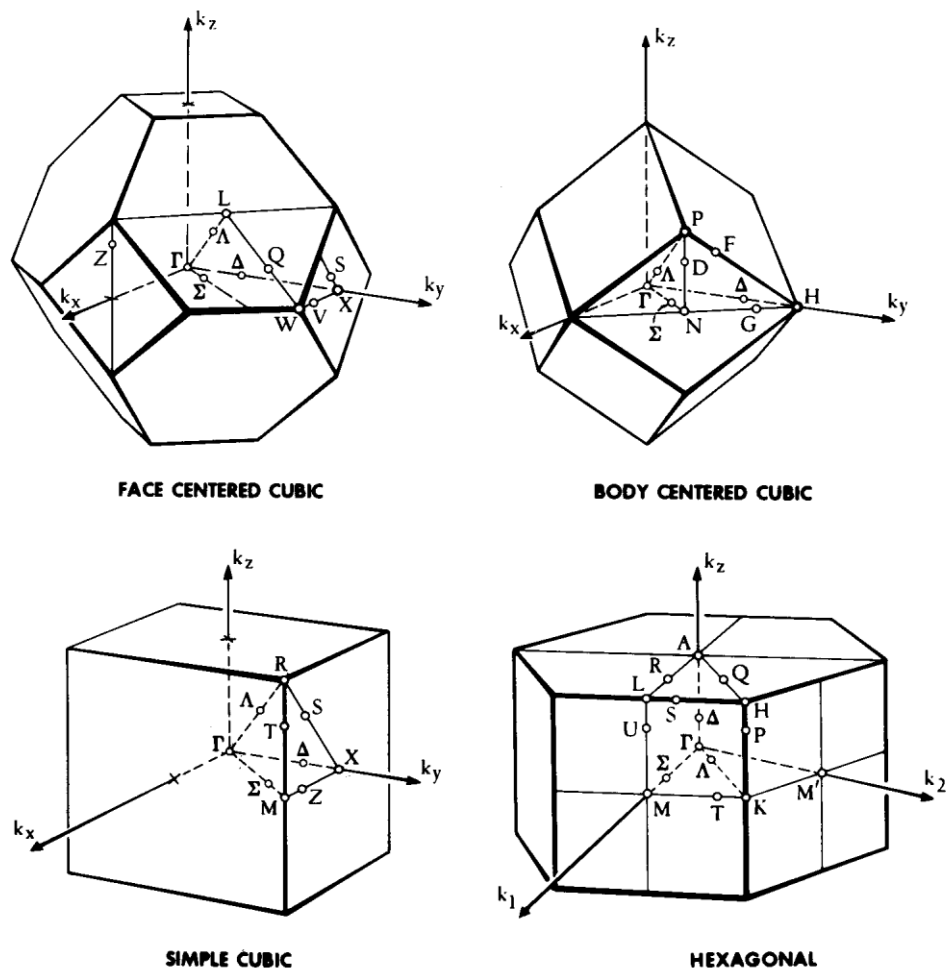
$$V_{\Theta K} V_{BZ} = (2\pi)^3$$

Η ν -οστή ζώνη Brillouin ορίζεται ως το σύνολο των σημείων στο χώρο των \mathbf{k} , τα οποία μπορούμε να φτάσουμε ξεκινώντας από την αρχή των αξόνων και διανύοντας κατ'ελάχιστο $\nu-1$ επίπεδα Bragg. Η πρώτη ζώνη Brillouin ορίζεται ως το σύνολο των

¹³ Ε.Ν.Οικονόμου "Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος II: Τάξη, αταξία, συσχετίσεις" (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2003)

¹⁴ <http://www.oocities.org/tokyo/fuji/1159/index3/mems.html>

σημείων στο χώρο των k , που μπορούμε να φτάσουμε χωρίς να διανύσουμε κανένα επίπεδο Bragg. Επίπεδα Bragg είναι τα επίπεδα τα μεσοκάθετα στα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος¹⁵.



Εικόνα 2: Ζώνες Brillouin για τα τριδιάστατα ευθέα πλέγματα (fcc,bcc,sc,hcp)¹⁶

¹⁵ Ε.Ν.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος II: Τάξη, αταξία, συσχετίσεις” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2003)

¹⁶ <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/tutorials/bandstructures/bandstructures.html>

Κεφάλαιο 4

Ιδιότητες ημιαγωγών

4.1 Ο ορισμός του ημιαγωγού

Ως ημιαγωγός¹⁷, ορίζεται το υλικό το οποίο παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα ενδιάμεση από εκείνη ενός αγωγού και ενός μονωτή. Οι ημιαγωγοί διαφέρουν από τα μέταλλα, λόγω της χαρακτηριστικής τους ιδιότητας να αυξάνουν την ηλεκτρική τους αντίσταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα ημιαγωγικά υλικά είναι χρήσιμα, διότι η συμπεριφορά τους μπορεί να ελεγχθεί με την πρόσθεση προσμίξεων (διαδικασία γνωστή και ως doping). Η κατανόηση της θεωρίας ημιαγωγών βασίζεται στην κβαντική φυσική, η οποία εξηγεί τις κινήσεις των ηλεκτρονίων μέσα στο πλέγμα των ατόμων.

4.2 Ηλεκτρονικές καταστάσεις και δομή ζωνών

Η περιοδικότητα επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων ενός ημιαγωγού. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού αντιπροσωπεύονται από τη δομή ζωνών, η οποία καθορίζει τις ενεργειακές στάθμες στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Η δομή ζωνών έχει μεγάλη σημασία, όταν μελετάμε έναν ημιαγωγό, γιατί καθορίζει τις οπτικές του ιδιότητες.

Με μία πρώτη ματιά, θα περίμενε κανείς ότι, τα κινούμενα σε έναν κρύσταλλο ημιαγωγού, ηλεκτρόνια σκεδάζονται από τα ακίνητα ιόντα. Στην πραγματικότητα όμως, τα ηλεκτρόνια που κινούνται σε περιοδικές δομές, δεν υφίστανται σκέδαση (αυτό συμβαίνει μόνο με την εισαγωγή προσμίξεων). Στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

το E είναι η ιδιοενέργεια και το ψ η ιδιοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σθένους. Η περιοδικότητα οδηγεί στο θεώρημα του Bloch. Το θεώρημα Bloch (το οποίο δίνει τη μορφή της κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου σε περιοδική δομή) ορίζει ότι η εν λόγω κυματοσυνάρτηση είναι το γινόμενο ενός περιοδικού μέρους της κυψελίδας και ενός επίπεδου κύματος. Συγκεκριμένα, η κυματοσυνάρτηση ορίζεται ως:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

Το περιοδικό τμήμα $u_k(\mathbf{r})$ έχει την ίδια περιοδικότητα με τον κρύσταλλο:

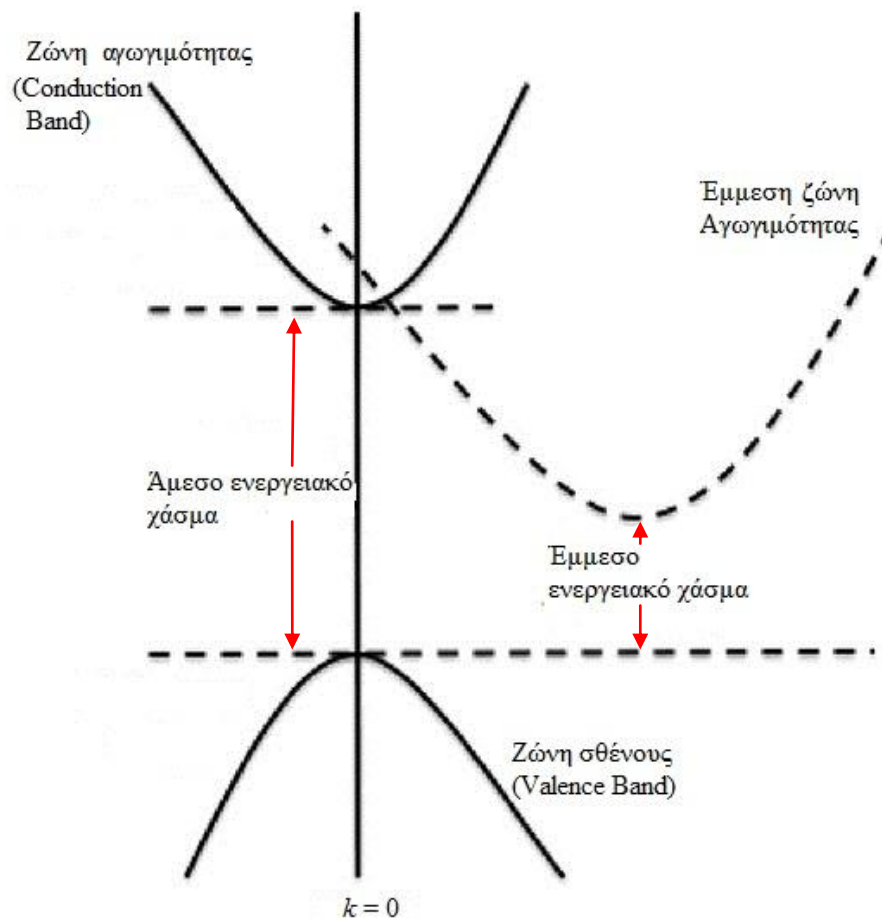
$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

ενώ η κυματοσυνάρτηση έχει την εξής ιδιότητα:

¹⁷ <http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_k(\mathbf{r})$$

Ο προσδιορισμός των συναρτήσεων $E_n(\mathbf{k})$, όπου k το κρυσταλλικό κυματόνυσμα και n ένας φυσικός αριθμός ($n = 1, 2, 3, \dots$), αποδίδουν τη φυσική ερμηνεία της συμπεριφοράς ενός κρυσταλλού. Η δομή των ενεργειακών ζωνών¹⁸ (band structure) περιγράφει την εξάρτηση του E_n από το κυματόνυσμα k , δηλαδή το εύρος των ενεργειών (ενεργειακές ζώνες) στις οποίες το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί (επιτρεπόμενες), και το εύρος των ενεργειών μέσα στις οποίες δε μπορεί να κινηθεί, και ονομάζονται ενεργειακά χάσματα (απαγορευμένες ζώνες). Όταν σε ένα υλικό, μία επιτρεπτή ζώνη είναι γεμάτη με ηλεκτρόνια, αυτά δεν άγουν ρεύμα. Όταν μία ζώνη είναι τελείως γεμάτη με ηλεκτρόνια, και η επόμενη επιτρεπτή ζώνη είναι διαχωρισμένη ενεργειακά, και άδεια, το υλικό έχει άπειρη ειδική αντίσταση και ονομάζεται μονωτής ή ημιαγωγός (αντίθετα όταν μία ζώνη είναι μερικώς γεμάτη, έχει πολύ χαμηλή ειδική αντίσταση και το υλικό ονομάζεται μέταλλο). Στους ημιαγωγούς, η ζώνη που είναι κανονικά γεμάτη με ηλεκτρόνια στους 0 K λέγεται ζώνη σθένους, ενώ η ανώτερη άδεια ζώνη είναι η ζώνη αγωγιμότητας. Η κορυφή της ζώνης σθένους στους περισσότερους ημιαγωγούς συμβαίνει στο $k = 0$ (δηλαδή σε μηδενική ορμή).



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση της ζώνης σθένους, ζώνης αγωγιμότητας άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος¹⁹

¹⁸ http://en.wikipedia.org/wiki/Band_structure

¹⁹ http://solarwiki.ucdavis.edu/The_Science_of_Solar/1._Basic/C._Semiconductors_and_Solar_Interactions/III._Absorption_of_Light_and_Generation/2._Direct_Semiconductors

Μέρος III
Μεθοδολογία
υπολογισμών

Κεφάλαιο 5

Η μέθοδος GPAW (Grid-based Projector-Augmented Wave Method)

5.1 Η μέθοδος επίπεδων κυμάτων (Augmented Plane Waves - APW)

Η μέθοδος APW²⁰ δε χρησιμοποιεί ψευδοδυναμικά, αλλά πραγματικά ιοντικά δυναμικά παντού. Αναπτύσσει, λοιπόν, τις ζητούμενες κυματοσυναρτήσεις Bloch στα λεγόμενα επαυξημένα επίπεδα κύματα (augmented plane waves).

5.2 Η λειτουργία του προγράμματος Grid-based Projector-Augmented Wave (GPAW)

Το GPAW, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, είναι πρόγραμμα ανοιχτού κώδικα python, το οποίο βασίζεται στη μέθοδο PAW²¹ (Projector-Augmented Wave) και ASE²² (Atomic Simulation Environment). Δουλεύει με βάση τη θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, DFT, και δε λαμβάνει υπόψη τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την αποτελεσματικότητα υπολογισμών που περιλαμβάνουν μέταλλα που ανήκουν στις ομάδες μεταπτώσεως.

5.3 Οι παράμετροι για τους υπολογισμούς στο GPAW

Αρχικά, μέσω του ASE εισάγονται οι θέσεις των ατόμων. Οι υπολογισμοί γίνονται με τη βοήθεια ενσωματωμένων συναρτήσεων που περιέχει το ASE, ώστε να λάβουμε πληροφορίες για την ελάχιστη ενέργεια του συστήματος, τον όγκο της κυψελίδας, το υδροστατικό μέτρο ελαστικότητας κλπ. Για να επιτευχθεί ένας τέτοιος υπολογισμός, πρέπει πρώτα να οριστούν κάποιες παράμετροι, οι οποίες εισάγονται στον υπολογιστή (calculator) του GPAW, π.χ.:

²⁰Ε.Ν.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος II: Τάξη, αταξία, συσχετίσεις” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2003)

²¹<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>

²²<https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/>

```

calc = GPAW(gpts = (16,16,54),
            nbands = 54,
            kpts = (8,8,2),
            width = 0.1,
            xc = 'PBE')

```

5.3.1 Ο αριθμός των σημείων του πλέγματος (*gpts*)

Ο αριθμός των σημείων του πλέγματος αντιστοιχεί στην παράμετρο "*gpts*" (*grid-points*). Με την παράμετρο αυτή δηλώνεται ο αριθμός των σημείων του πλέγματος, μέσω των οποίων θα γίνει η αναπαράσταση των κυματοσυναρτήσεων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σημείων τόσο καλύτερη θα είναι η ποιότητα του υπολογισμού. Παράλληλα όμως, αυξάνεται ο χρόνος του υπολογισμού. Η παράμετρος *gpts* σχετίζεται άμεσα με την παράμετρο *h* (απόσταση μεταξύ πλεγματικών σημείων με τυπική τιμή $h = 0.2$), διότι έχει βρεθεί εμπειρικά ότι ο αριθμός των σημείων του πλέγματος θα πρέπει να είναι περίπου a / h , όπου *a* η πλεγματική σταθερά της δομής.

5.3.2 Ο αριθμός των ζωνών (*nbands*)

Ο αριθμός των ζωνών "*nbands*" θα πρέπει να ισούται τουλάχιστον με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που υπάρχουν στα αρχεία του GPAW, τα οποία περιέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για το κάθε στοιχείο, ανάλογα με το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης που επιλέγεται. Συνήθως στα μέταλλα προσθέτουμε επιπλέον ζώνες, για να συγκλίνει γρηγορότερα ο υπολογισμός. Η απαγορευτική αρχή του Pauli ορίζει ότι ο αριθμός των ζωνών θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ο μισός από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στον υπολογισμό.

5.3.3 Ο αριθμός των σημείων της ζώνης Brillouin ή *k*-σημείων (*kpts*)

Ο αριθμός των σημείων της ζώνης Brillouin "*kpts*" (*k-points*) πρέπει να επιλέγεται πάντα με βάση το λόγο $2\pi/a$, όπου *a* η πλεγματική σταθερά της δομής. Σύμφωνα, λοιπόν, με την προηγούμενη σχέση, εφόσον οι δύο ποσότητες (*gpts* και *a*) είναι αντιστρόφως ανάλογες, όσο μεγαλώνει η πλεγματική σταθερά τόσο λιγότερα θα πρέπει να είναι τα *kpts*. Εάν τα τελευταία δεν οριστούν από το χρήστη, το πρόγραμμα θα χρησιμοποιήσει μόνο το σημείο $\Gamma(0,0,0)$ του αντίστροφου πλέγματος.

5.3.4 Το συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης

Η προσέγγιση που χρησιμοποιεί το GPAW, εάν δεν την ορίσει ο χρήστης, είναι η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας, $x_c = \text{"LDA"}$. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση GGA-PBE, $x_c = \text{"PBE"}$ (Perdew, Burke, Ernzerhof) η οποία έχει ήδη περιγραφεί στην υποενότητα 2.4 (iii).

5.3.5 Το εύρος *width*

Το εύρος *width* είναι ουσιαστικά ο παράγοντας β , που συνδέεται άμεσα με τη σταθερά Boltzmann με τη σχέση:

$$\beta = (K_B T)^{-1} \approx 0.026 \text{ eV} \quad (25^\circ\text{C})$$

Παράμετρος αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική σε μέταλλα ή ημιαγωγούς με μικρό χάσμα, καθώς καθορίζει πόσα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε κάθε ενεργειακή κατάσταση μέσω της κατανομής Fermi-Dirac.

Μέρος IV
Αποτελέσματα
υπολογισμών

Κεφάλαιο 6

Εισαγωγικά δεδομένα και υπολογισμοί

6.1 Η πειραματική δομή του MoS₂

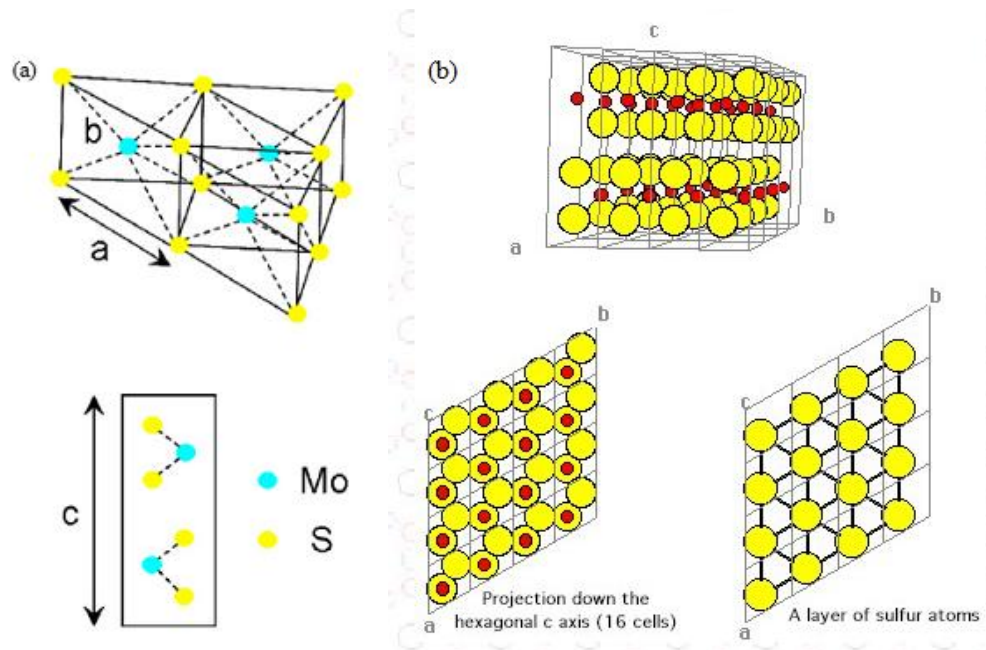
Για την κρυσταλλική δομή του θειούχου μολυβδένιου, στο βιβλίο του R. G. Wyckoff “*Crystal Structures*” αναφέρονται χαρακτηριστικά τα ακόλουθα:

«Το θειούχο μολυβδένιο είναι ένα παράδειγμα μίας δομής που αποτελείται από δύο άτομα μολύβδου και τέσσερα άτομα θείου (δηλαδή συνολικά έξι άτομα) τα οποία σχηματίζουν δύο στρώματα θείου-μολυβδενίου-θείου (S-Mo-S layers). Η διάταξη του κρυσταλλου που σχηματίζεται δεν είναι οκταεδρική, αλλά εξαγωνική, με τις πλεγματικές σταθερές να είναι:

$$a_0 = 3.1604 \text{ \AA}, c_0 = 12.295 \text{ \AA}, u_0 = 0.629 \quad (26^\circ\text{C})$$

Το u είναι μία εσωτερική παράμετρος, που αναφέρεται στα άτομα του θείου και σχετίζεται με τον z άξονα. Τα άτομα του θείου βρίσκονται στις γωνίες τριγωνικών πρισμάτων, τα οποία μοιράζονται τις κάθετες άκρες μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι στρώματα θείου-μολυβδενίου-θείου, κατά μήκος του άξονα της πλεγματικής σταθεράς c_0 . Ο κρυσταλλος δημιουργείται από αυτά τα επαναλαμβανόμενα στρώματα. Στο υλικό αυτό, η απόσταση δύο ατόμων θείου που βρίσκονται σε δύο διαδοχικά στρώματα είναι 3.66 \AA , ενώ η απόσταση δύο ατόμων θείου στο ίδιο στρώμα είναι πολύ μικρότερη, περίπου στα 2.98 \AA . Η απόσταση μολυβδενίου-θείου είναι 2.35 \AA »²³.

²³ R. G. Wyckoff, “*Crystal Structures*” (John Wiley & Sons, 1969)



Εικόνα 4: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του θειούχου μολυβδενίου, (α) στο χώρο και σχηματικά²⁴ και (β) διάφορες απόψεις²⁵.

Τα παραπάνω δεδομένα είναι απαραίτητα καθώς στη συνέχεια, συγκρίνεται η πειραματική δομή με εκείνη που δημιουργήθηκε με προσομοίωση.

6.2 Υπολογισμός της μοναδιαίας κυψελίδας

Αρχικά, υπολογίζονται οι σχετικές θέσεις των ατόμων μολυβδένιου και θείου μέσα στην κυψελίδα, αλλά και τα διανύσματα για το σχηματισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

- i. Οι σχετικές θέσεις των ατόμων μολυβδένιου και θείου μέσα στην κυψελίδα, εκφρασμένες σε κρυσταλλικές συντεταγμένες²⁶, είναι:

²⁴ Kin Fai Mak, Chang gu Lee, James Hone, Lie Shan and Tony F. Heinz, Physical Review Letters, PRL **105**, 136805 (2010)

²⁵ <http://www.ems.psu.edu/~ryba/coursework/310/MoS2structure.html>

²⁶ <http://ecourses.dnnet.ntua.gr/fsr/10480/Crystallography.pdf> «Οι παράμετροι (κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες) οποιασδήποτε έδρας ενός σχήματος είναι απλά πολλαπλάσια των παραμέτρων του απλούστερου πολυέδρου (θεμελιώδες κρυσταλλικό σχήμα), που αποδίδει τη μορφή του κρυστάλλου». Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται πολλαπλασιάζει τις σχετικές θέσεις των ατόμων με τα διανύσματα, προς δημιουργία της μοναδιαίας κυψελίδας.

$(1/3, 2/3, 1/4)$	(Mo)
$(2/3, 1/3, 3/4)$	(Mo)
$(1/3, 2/3, u)$	(S)
$(2/3, 1/3, 1-u)$	(S)
$(2/3, 1/3, u-0.5)$	(S)
$(1/3, 2/3, 1.5-u)$	(S)

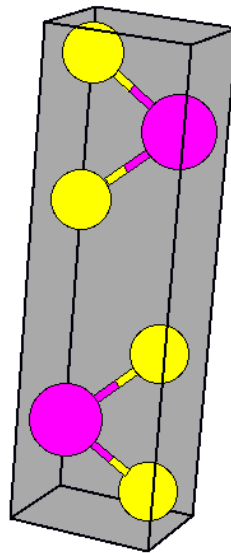
ii. Τα διανύσματα για το σχηματισμό της κυψελίδας είναι:

$$\mathbf{A}_1 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

$$\mathbf{A}_2 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{A}_3 = (0, 0, c)$$

Στα a , c , u δόθηκαν οι πειραματικές τιμές²⁷.



Εικόνα 5: Αναπαράσταση μοναδιαίας κυψελίδας MoS_2 μέσω του προγράμματος *xmaketol*

²⁷ R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)

Κεφάλαιο 7

Μελέτη παραμέτρων του GPAW

7.1 Μελέτη της h

Σε πρώτη φάση, είναι απαραίτητο να μελετηθούν όλες οι παράμετροι του υπολογιστή (calculator) του GPAW που περιγράφουν καλύτερα το υλικό. Αυτό γίνεται με δοκιμές διαφόρων τιμών, για κάθε παράμετρο, και επιλογή της σωστής τιμής σύμφωνα με κριτήρια σύγκλισης ή ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Οι τιμές που θα επιλεγθούν θα πρέπει να ικανοποιούν τα επιλεγμένα κριτήρια και να εξοικονομούν υπολογιστικό χρόνο.

Όσον αφορά την παράμετρο h , ξεκινώντας από την τιμή $h = 0.2$, την μεταβάλλουμε κατά 0.01, ώσπου να δούμε σύγκλιση στην ενέργεια. Οι υπόλοιπες παράμετροι στον υπολογιστή, στην αρχή ορίζονται εμπειρικά ως εξής (στη συνέχεια θα μελετηθούν αναλυτικά):

```
calc = GPAW(nbands = 54,
            kpts = (4,4,1),
            width = 0.1,
            xc = 'PBE')
```

Ο αριθμός των ζωνών υπολογίστηκε ότι είναι $nbands = 54$, καθότι έχουμε τα ηλεκτρόνια σθένους για το κάθε στοιχείο είναι:

$$(2*6)_{Mo} + (4*6)_S = 36 \text{ ηλεκτρόνια σθένους συνολικά, άρα } 36 \text{ ζώνες}$$

Για ευκολότερη σύγκλιση προσθέσαμε άλλες 18 ζώνες. Τα αποτελέσματα της μεταβολής της h συναρτήσεως της ενέργειας, φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

h	E (eV)
0.15	-42.41
0.16	-42.38
0.17	-42.38
0.18	-42.38
0.19	-42.37
0.20	-42.21
0.21	-42.21
0.22	-42.20
0.23	-42.18
0.24	-42.18
0.25	-42.15

Πίνακας 1: Μεταβολή παραμέτρου h συναρτήσεως της ενέργειας

- Ως κριτήριο σύγκλισης επιλέχθηκε να αλλάζει η ενέργεια λιγότερο από 0.01 eV. Αυτό φαίνεται να συμβαίνει για την τιμή $h = 0.18$, την οποία και επιλέγουμε προς το παρόν.

7.2 Μελέτη των k-σημείων (*kpts*)

Σε αυτό το βήμα, θα μελετήσουμε διάφορες τιμές των k-σημείων και θα επιλέξουμε το συνδυασμό που θα δώσει την ελάχιστη ενέργεια, και παράλληλα αυτόν που χρησιμοποιεί λιγότερο χρόνο και υπολογιστική μνήμη για την περάτωση του υπολογισμού. Στον υπολογιστή κρατάμε τις εξής παραμέτρους σταθερές:

```
calc = GPAW(gpts = (12,12,56),
            nbands = 54,
            width = 0.1,
            xc = 'PBE')
```

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα.

<i>kpts</i>	<i>E</i> (eV)	<i>t</i> (minutes)	<i>CPU</i> (MB)
(4,4,1)	-42.20	7.90	107.39
(8,8,2)	-42.26	42.77	312.32
(12,12,3)	-42.26	140.00	883.71

Πίνακας 2: Μεταβολή της ενέργειας συναρτήσει των k-σημείων, και πόσος χρόνος και υπολογιστική μνήμη χρειάστηκε σε κάθε περίπτωση

- Από τους δύο τελευταίους συνδυασμούς k-σημείων, οι οποίοι και δίνουν τη χαμηλότερη ενέργεια, επιλέγεται ότι *kpts* = (8,8,2) διότι συμφέρει από άποψη οικονομίας χρόνου και υπολογιστικής μνήμης.

7.3 Μελέτη των σημείων πλέγματος (*gpts*)

Ομοίως και εδώ, θα επιλεγθεί ο συνδυασμός των σημείων του πλέγματος ο οποίος θα δώσει τη χαμηλότερη ενέργεια και θα εξοικονομεί χρόνο και υπολογιστική μνήμη. Στον υπολογιστή κρατάμε σταθερές τις παραμέτρους :

```
calc = GPAW(kpts = (8,8,2),
            nbands = 54,
            width = 0.1,
            xc = 'PBE')
```

Ο επόμενος πίνακας δείχνει τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

<i>gpts</i>	<i>E</i> (eV)	<i>t</i> (minutes)	<i>CPU</i> (MB)
(8,8,56)	-42.41	95.00	530.20
(12,12,56)	-42.26	42.77	312.32
(16,16,56)	-42.41	95.60	530.19

Πίνακας 3: Μεταβολή της ενέργειας συναρτήσει των σημείων του πλέγματος, και πόσος χρόνος και υπολογιστική μνήμη χρειάστηκε σε κάθε περίπτωση

- Επιλέγουμε *gpts* = **(12,12,56)**, συνδυασμός ο οποίος αν και δε δίνει την ελάχιστη ενέργεια (δεν είναι ιδιαίτερο πρόβλημα αυτό διότι θα ακολουθήσουν στο τέλος δύο ελαχιστοποιήσεις με τη μέθοδο simplex, όπου θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που θα δώσει για *gpts* = (12,12,56) και *gpts* = (16,16,64)), συμφέρει όμως κατά πολύ προς το παρόν, γιατί χρησιμοποιεί σχεδόν το μισό υπολογιστικό χρόνο και μνήμη από τους άλλους δύο συνδυασμούς.

7.4 Μελέτη του εύρους (*width*)

Ας μελετήσουμε, τώρα, πώς και αν αλλάζει το εύρος *width* (δεν αναμένουμε μεγάλη αλλαγή, ή και καθόλου). Στον υπολογιστή διατηρούνται σταθερές οι υπόλοιπες παράμετροι που εξετάστηκαν προηγουμένως.

```
calc = GPAW(gpts = (12,12,56),
            kpts = (8,8,2)
            nbands = 54,
            xc = 'PBE')
```

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα για τέσσερις κοντινές τιμές (σε σχέση με αυτήν που έχουμε ορίσει αρχικά) της παραμέτρου *width* συναρτήσει της ενέργειας.

<i>width</i>	<i>E</i> (eV)
0.05	-42.26
0.10	-42.41
0.20	-42.27
0.30	-42.31

Πίνακας 4: Μεταβολή εύρους συναρτήσει της ενέργειας

- Όπως ήταν αναμενόμενο, η τιμή του *width* που δίνει την χαμηλότερη ενέργεια είναι *width* = **0.1** (όμοια με την αρχικά επιλεγόμενη).

Κεφάλαιο 8

Η δομή ελάχιστης ενέργειας

8.1 Η δομή ελάχιστης ενέργειας του τριδιάστατου MoS₂

Έως τώρα, έχουμε βρει τις παραμέτρους οι οποίες θα υπάρχουν από εδώ και πέρα στον υπολογιστή του GPAW, και οι οποίες είναι:

```
calc = GPAW(gpts = (12, 12, 56),
            kpts = (8, 8, 2),
            nbands = 54,
            width = 0.1,
            xc = 'PBE')
```

ενώ οι πλεγματικές σταθερές που χρησιμοποιούνται ακόμη είναι οι πειραματικές²⁸ που αναφέρθηκαν στην αρχή, δηλαδή:

$$a_0 = 3.1604 \text{ \AA}, \quad c_0 = 12.295 \text{ \AA}, \quad u_0 = 0.629 \quad (26^\circ \text{C})$$

Σε δεύτερη φάση, θα γίνει μία όσο το δυνατόν καλύτερη ελαχιστοποίηση της δομής, ώστε να βεβαιωθούμε ότι πλέον θα δουλεύουμε πάνω στη σταθερότερη δομή.

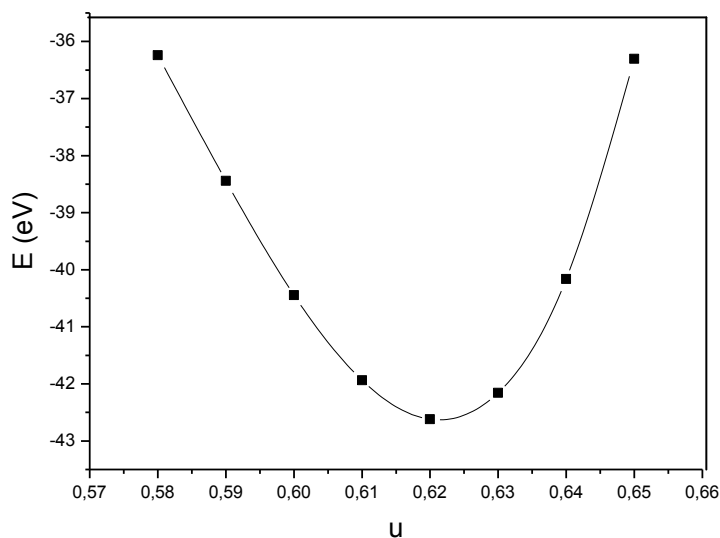
²⁸ R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)

8.1.1 Μελέτη της εσωτερικής παραμέτρου u

Η παράμετρος u είναι μία εσωτερική παράμετρος που αφορά τα άτομα του θείου στον άξονα z . Ξεκινώντας προσεγγιστικά από την τιμή $u = 0.63$ (σε πρόσφατα πειράματα ακτίνων- X βρέθηκε ότι $u = 0.629$), μεταβάλλουμε το u κατά 0.01, στο διάστημα $[0.58, 0.68]$, με σκοπό να βρεθεί εκείνη η τιμή η οποία δίνει την ελάχιστη ενέργεια. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω.

u	E (eV)
0.58	-36.24
0.59	-38.44
0.60	-40.45
0.61	-41.94
0.62	-42.62
0.63	-42.16
0.64	-40.16
0.65	-36.30
0.66	-30.41
0.67	-22.61
0.68	-12.29

Πίνακας 5: Μεταβολή της παραμέτρου u για συναρτήσει της ενέργειας



Γράφημα 1: Μεταβολή της παραμέτρου u συναρτήσει της ενέργειας

- Η τιμή του u που δίνει την ελάχιστη ενέργεια είναι $u = 0.62$.

Στη συνέχεια, και εφόσον ζητείται μεγαλύτερη ακρίβεια, με την μέθοδο της διχοτόμησης²⁹ θα βρεθεί το u με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Η διχοτόμηση θα ξεκινήσει από την τιμή $u = 0.62$. Αναφέρονται οι διχοτομήσεις που έγιναν αναλυτικά.

1^η Διχοτόμηση

u	E (eV)
0.615	-42.39656
0.620	-42.62106
0.625	-42.55059

2^η Διχοτόμηση

u	E (eV)
0.6175	-42.54033
0.6200	-42.62106
0.6225	-42.62372

3^η Διχοτόμηση

u	E (eV)
0.62125	-42.63193
0.62250	-42.62372
0.62375	-42.59643

4^η Διχοτόμηση

u	E (eV)
0.620625	-42.62911
0.621250	-42.63193
0.621875	-42.62989

5^η Διχοτόμηση

u	E (eV)
0.6209375	-42.63118
0.6212500	-42.63193
0.6215625	-42.63137

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διχοτομήσεων

- Κριτήριο σύγκλισης είναι η αλλαγή του u λιγότερο από 0.001, όπου και σταματάει η διχοτόμηση. Η τιμή αυτή είναι η:

$$u = 0.621$$

και είναι πολύ κοντινή με την πειραματική $u = 0.629$.

²⁹ <http://www.math.uoc.gr/~mav/books/AM/node98.html> : “Η μέθοδος της διχοτόμησης ξεκινάει με ένα αρχικό διάστημα και μειώνει διαδοχικά το μήκος του μέχρι να απομονωθεί η λύση, με την επιθυμούμενη ακρίβεια. Σε κάθε επανάληψη, η συνάρτηση υπολογίζεται στη μέση του συγκεκριμένου διαστήματος. Έτσι διατηρείται μόνο το μισό του διαστήματος, ανάλογα με το πρόσημο της συνάρτησης στη μέση του”.

	Θεωρητική τιμή	Πειραματική τιμή ³⁰	%Απόκλιση
<i>u</i>	0.621	0.629	1.272

Πίνακας 7: Η απόκλιση της θεωρητικής τιμής του *u* από την πειραματική

Η απόκλιση μεταξύ των δύο τιμών αυτών είναι περίπου 1.3% (είναι πολύ μικρή, οπότε υπάρχει μεγάλη υπολογιστική ακρίβεια).

8.1.2 Μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας

➤ Πρώτο βήμα

Σε αυτό το στάδιο, μεταβάλλονται ταυτόχρονα και με όμοιο βήμα, οι πλεγματικές σταθερές *a* και *c*, με συνέπεια την αλλαγή του όγκου της κυψελίδας. Ξεκινώντας από τις πειραματικές τιμές³¹ για τις πλεγματικές σταθερές, δηλαδή για:

$$a_0 = 3.1604 \text{ \AA}, \quad c_0 = 12.295 \text{ \AA}$$

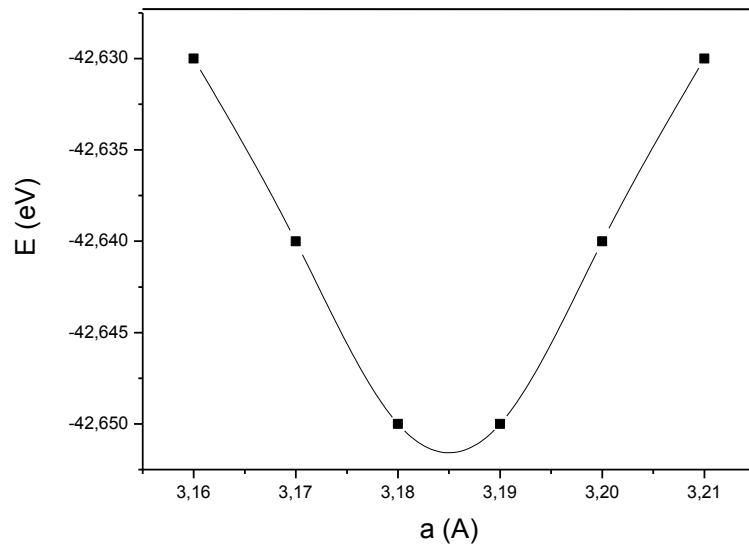
οι τελευταίες μεταβάλλονται κατά 0.01 Å ταυτόχρονα, ενώ το *u* παραμένει σταθερό, και ίσο με *u* = 0.621 (όπως βρέθηκε προηγουμένως). Θα επιλεγούν οι τιμές των πλεγματικών σταθερών οι οποίες δίνουν την ελάχιστη ενέργεια. Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής.

<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>E</i> (eV)
3.11	12.25	-42.49
3.12	12.26	-42.53
3.13	12.27	-42.56
3.14	12.28	-42.59
3.15	12.29	-42.61
3.16	12.30	-42.63
3.17	12.31	-42.64
3.18	12.32	-42.65
3.19	12.33	-42.65
3.20	12.34	-42.64
3.21	12.35	-42.63

Πίνακας 8: Μεταβολή όγκου μοναδιαίας κυψελίδας του *MoS*₂ συναρτήσει της ενέργειας

³⁰ R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)

³¹ R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)



Γράφημα 2: Μεταβολή όγκου μοναδιαίας κυψελίδας του MoS_2 συναρτήσει της ενέργειας

➤ Η ενέργεια ελαχιστοποιείται για $a = 3.19 \text{ \AA}$ και $c = 12.33 \text{ \AA}$.

Ομοίως με πριν εφαρμόζεται η μέθοδος της διχοτόμησης, για να βρεθούν οι τιμές των πλεγματικών σταθερών με ακρίβεια τριών ψηφίων. Αναλυτικά οι διχοτομήσεις που έγιναν φαίνονται ακολούθως.

1^η Διχοτόμηση

a (Å)	c (Å)	E (eV)
3.185	12.325	-42.64955
3.190	12.330	-42.64899
3.195	12.335	-42.64726

2^η Διχοτόμηση

a (Å)	c (Å)	E (eV)
3.1825	12.3225	-42.64935
3.1850	12.3250	-42.64955
3.1875	12.3275	-42.64947

3^η Διχοτόμηση

a (Å)	c (Å)	E (eV)
3.18375	12.32375	-42.64942
3.18500	12.32500	-42.64955
3.18625	12.32625	-42.64936

4^η Διχοτόμηση

a (Å)	c (Å)	E (eV)
3.184375	12.324375	-42.64952
3.185000	12.325000	-42.64955
3.185625	12.325625	-42.64936

5^η Διχοτόμηση

a (Å)	c (Å)	E (eV)
3.1846875	12.3246875	-42.64943
3.1850000	12.3250000	-42.64955
3.1853125	12.3253125	-42.64952

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διχοτομήσεων

- Οι πλεγματικές σταθερές οι οποίες προκύπτουν από τη διχοτόμηση, είναι :

$$a = 3.185 \text{ \AA}$$

$$c = 12.325 \text{ \AA}$$

Το u έχει βρεθεί προηγουμένως ίσο με $u = 0.621$. Οι αποκλίσεις των παραπάνω τιμών από τις πειραματικές φαίνονται στον πίνακα παρακάτω.

	Θεωρητική τιμή	Πειραματική τιμή ³²	%Απόκλιση
a (Å)	3.185	3.160	0.791
c (Å)	12.325	12.295	0.244
u	0.621	0.629	1.272

Πίνακας 10: Απόκλιση των θεωρητικών από τις πειραματικές τιμές των πλεγματικών σταθερών

Παρατηρείται ότι οι αποκλίσεις είναι πολύ μικρές. Αυτό σημαίνει ότι έχει γίνει σωστή προσομοίωση του υλικού, με μεγάλη υπολογιστική ακρίβεια.

➤ Δεύτερο βήμα

Σκοπός αυτού του βήματος είναι η μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ελάχιστη ενέργεια που βρέθηκε πριν. Γι'αυτό το λόγο, θα ορίσουμε ως αρχικό όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας αυτόν ο οποίος δίνεται από τις πλεγματικές σταθερές που βρέθηκαν προηγουμένως:

³² R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)

$$V_0 = a_0^2 c_0 \sin 60^\circ$$

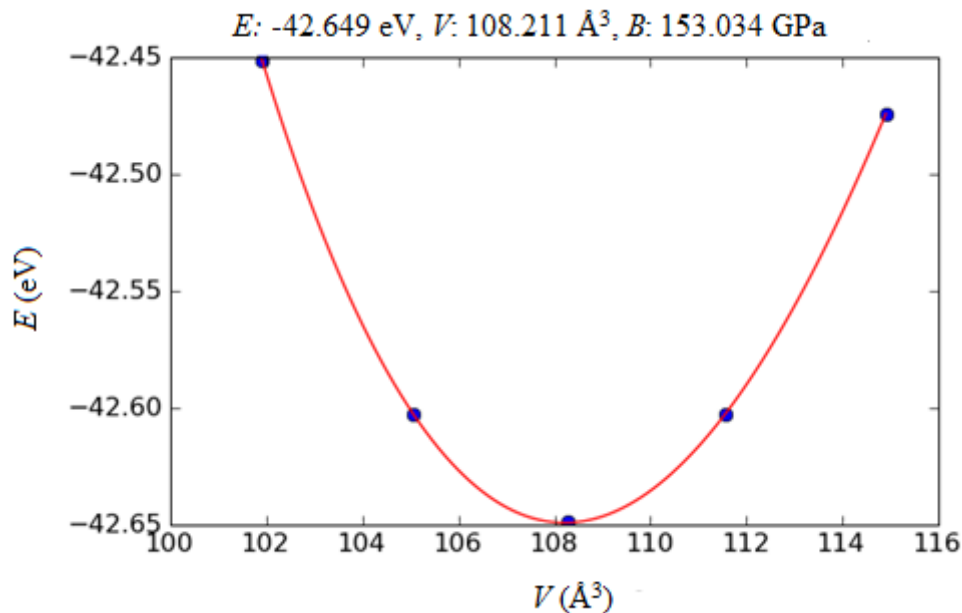
Μετά την όποια μεταβολή του όγκου, ο τελευταίος ορίζεται ως:

$$V = a^2 c \sin 60^\circ$$

Όπου: $a = a_0 x^{2/3}$ και
 $c = c_0 x^{-1/3}$

Ως x ορίζεται μία μεταβλητή που παίρνει τιμές: $0.98 < x < 1.02$. Η μεθοδολογία είναι η εξής: δίνεται στο πρόγραμμα μία τιμή του x , και αυτό επιστρέφει την ελάχιστη ενέργεια, τον ελάχιστο όγκο της κυψελίδας (από τον οποίο υπολογίζονται ύστερα οι πλεγματικές σταθερές), καθώς και το υδροστατικό μέτρο ελαστικότητας. Τα αποτελέσματα εξηγούνται παρακάτω.

- i. Χωρίζουμε το διάστημα $[0.98, 1.02]$ μέσα στο οποίο κυμαίνεται η μεταβλητή x , σε πέντε ίσα τμήματα. Τα αποτελέσματα που επέστρεψε το πρόγραμμα για την ελάχιστη ενέργεια, τον ελάχιστο όγκο και το υδροστατικό μέτρο ελαστικότητας B , φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Γράφημα 3: Μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει της ενέργειας, χωρίζοντας το διάστημα $[0.98, 1.02]$ σε πέντε ίσα τμήματα.

Έχουμε ότι:

$$V = a^2 c \sin 60^\circ$$

Όπου :

$$a = a_0 x^{2/3}$$

$$c = c_0 x^{-1/3}$$

Επομένως :

$$V = a_0^2 x^{4/3} c_0 x^{-1/3} \sin 60^\circ = a_0^2 c_0 x \sin 60^\circ$$

Και επειδή :

$$V_0 = a_0^2 c_0 \sin 60^\circ$$

Ισχύει ότι :

$$x = V/V_0$$

Στην περίπτωση μας, από το διάγραμμα έχουμε ότι:

$$V = 108.211 \text{ \AA}^3$$

$$V_0 = 108.277 \text{ \AA}^3$$

Άρα θα είναι $x = 0.999 \approx 1$, οπότε συμπεραίνουμε ότι η ελάχιστη ενέργεια που βρήκαμε στην προηγούμενη υποενότητα είναι ήδη η ελάχιστη.

- ii. Στην περίπτωση όπου χωρίσουμε το διάστημα σε δέκα ίσα τμήματα, θα ισχύουν ομοίως με πριν:

$$V = a^2 c \sin 60^\circ$$

Όπου :

$$a = a_0 x^{2/3}$$

$$c = c_0 x^{-1/3}$$

Επομένως :

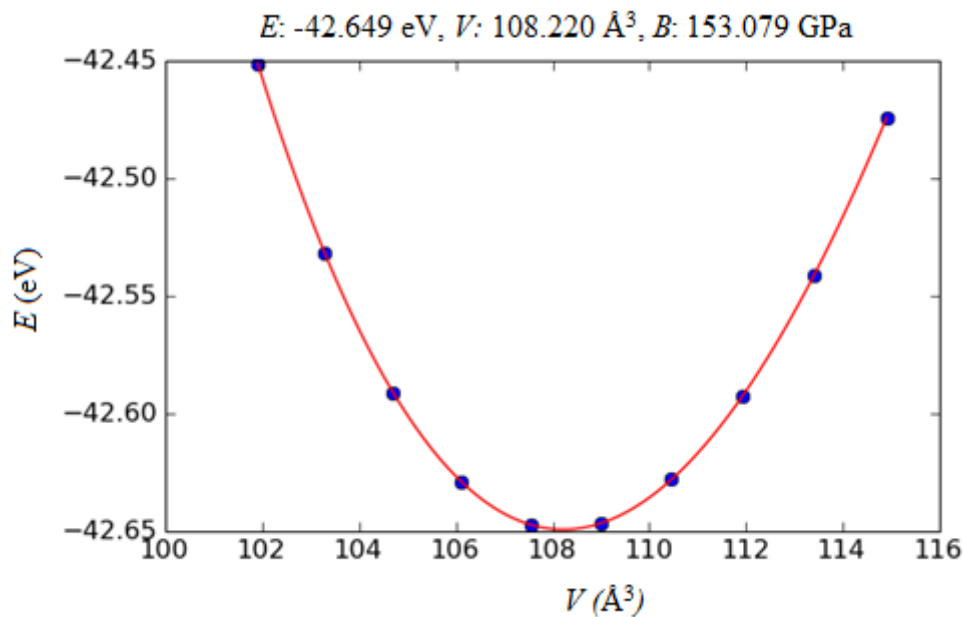
$$V = a_0^2 x^{4/3} c_0 x^{-1/3} \sin 60^\circ = a_0^2 c_0 x \sin 60^\circ$$

Και επειδή :

$$V_0 = a_0^2 c_0 \sin 60^\circ$$

Θα ισχύει ότι :

$$x = V/V_0$$



Γράφημα 4: Μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει της ενέργειας, χωρίζοντας το διάστημα $[0.98, 1.02]$ σε δέκα ίσα τμήματα.

Σε αυτήν την περίπτωση, από το διάγραμμα έχουμε ότι:

$$V = 108.220 \text{ \AA}^3$$

$$V_0 = 108.277 \text{ \AA}^3$$

Ομοίως με πριν, θα είναι $x = 0.999 \approx 1$. Είτε λοιπόν χωρίσουμε το διάστημα $[0.98, 1.02]$ σε πέντε είτε σε δέκα ίσα τμήματα, βρίσκουμε την ίδια τιμή για το x και διαπιστώνουμε ότι εφόσον είναι $x = 1$, η ελάχιστη ενέργεια που είχαμε βρει πριν είναι ήδη ελάχιστη.

8.1.3 Ελαχιστοποίηση με τη μέθοδο simplex

Η μέθοδος simplex³³ για την ελαχιστοποίηση μιας συνάρτησης N μεταβλητών είναι μία επαναληπτική μέθοδος, η οποία αφορά προβλήματα γραμμικών και τα επιλύει συνήθως με τρόπο ανάλογο με αυτόν της αντιστροφής πινάκων με γκαουσιανή εξάλειψη, για να καταλήξει στην εύρεση του ελάχιστου που ζητείται.

Με απλά λόγια, στην περίπτωσή μας θα οριστούν οι πλεγματικές παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας του υλικού, τις οποίες βρήκαμε πριν. Από αυτές θα ξεκινήσει το πρόγραμμα, και μετά από πολλές επαναλήψεις (iterations) θα καταλήξει στη δομή

³³http://projecteuclid.org/DPubS?service=Repository&version=1.0&verb=Disseminate&handle=euclid.pjm/1103044531&view=body&content-type=pdf_1

ελάχιστης ενέργειας. Σκοπός είναι να βρεθεί ποιος συνδυασμός των σημείων πλέγματος θα δώσει τη δομή με την ελάχιστη ενέργεια. Θα μελετήσουμε τα αποτελέσματα για δύο συνδυασμούς:

1. $gpts = (12,12,56)$ και
2. $gpts = (16,16,64)$

Και στις δύο περιπτώσεις, οι αρχικές παράμετροι που εισάγουμε είναι:

$$\begin{aligned} a &= 3.16 \text{ \AA} \\ c &= 12.295 \text{ \AA} \\ u &= 0.629 \text{ \AA} \end{aligned}$$

και στον υπολογιστή του GPAW:

```
calc = GPAW(kpts = (8,8,2),
            nbands = 54,
            xc = 'PBE')
```

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνολικά στον επόμενο πίνακα.

$gpts$	E_{min} (eV)	a (\AA)	c (\AA)	u
(12,12,56)	-42.74	3.195	13.585	0.634
(16,16,64)	-42.92	3.198	13.717	0.635

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ελαχιστοποίησης με τη μέθοδο *simplex*

- Ο συνδυασμός που δίνει την ελάχιστη ενέργεια είναι $gpts = (16,16,64)$ με τιμές πλεγματικές παραμέτρων

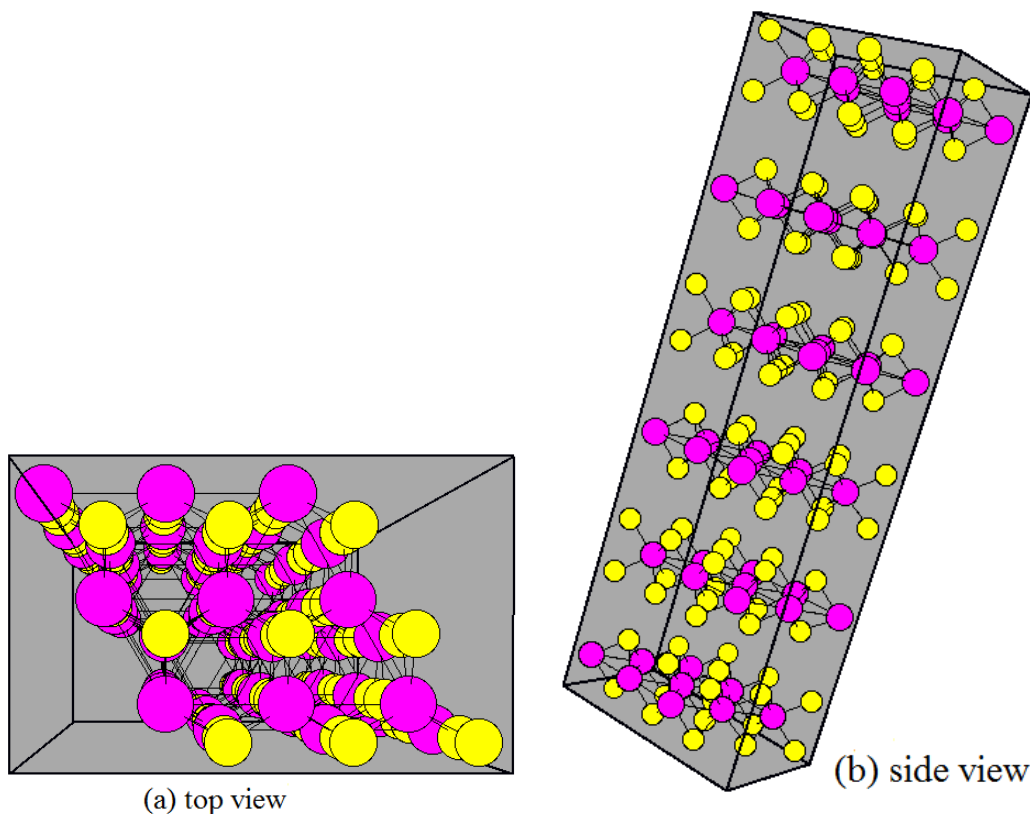
$$\begin{aligned} a &= \mathbf{3.198 \text{ \AA}} \\ c &= \mathbf{13.717 \text{ \AA}} \\ u &= \mathbf{0.635} \end{aligned}$$

οι οποίες και υιοθετούνται.

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με συγκρίσεις των πλεγματικών παραμέτρων, στην πειραματική δομή και τη δομή ελάχιστης ενέργειας που μόλις βρέθηκε.

	Θεωρητική τιμή	Πειραματική τιμή ³⁴	%Απόκλιση
$a(\text{\AA})$	3.198	3.1604	1.2
$c(\text{\AA})$	13.717	12.295	1.0
u	0.635	0.629	0.9

Πίνακας 12: Αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές τιμές των πλεγματικών σταθερών της μοναδιαίας κυψελίδας του MoS_2



Εικόνα 6: Διάφορες απόψεις της δομής ελάχιστης ενέργειας του τριδιάστατου MoS_2 . Με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα θείου και με ροζ τα άτομα μολύβδου.

8.2 Η δομή ελάχιστης ενέργειας του MoS_2 δύο επιπέδων (bilayer)

Για την εύρεση της δομής διστρωματικού (bilayer) θειούχου μολυβδένιου, αρχικά θα πρέπει να αφαιρεθούν οι περιοδικές συνθήκες από το z άξονα έτσι ώστε να δημιουργηθούν δύο στρώματα S-Mo-S (sandwich), ανάμεσα στα οποία θα υπάρχει κενό. Παρακάτω, εξετάζεται πόση είναι η ενέργεια δύο στρωμάτων S-Mo-S, για διάφορες τιμές κενού (από 3 έως 21 \AA) που μπορεί να υπάρχουν ανάμεσά τους.

³⁴ R. G. Wyckoff, "Crystal Structures" (John Wiley & Sons, 1969)

<i>Vacuum</i> (Å)	<i>E</i> (eV)
3	-42.89
4	-42.94
5	-42.94
6	-42.93
7	-42.94
8	-42.94
9	-42.93
10	-42.93
11	-42.94
12	-42.94
13	-42.93
14	-42.93
15	-42.94
16	-42.93
17	-42.93
18	-42.93
19	-42.93
20	-42.93
21	-42.93

Πίνακας 13: Μεταβολή της ενέργειας διδιάστατου MoS₂ για διάφορες τιμές κενού

Επιλέχθηκε μία ασφαλής τιμή κενού, η οποία δίνει μία σχετικά χαμηλή ενέργεια, και παράλληλα εξασφαλίζει ότι τα δύο στρώματα S-Mo-S έχουν αρκετή απόσταση μεταξύ τους ώστε να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.

➤ Η τιμή αυτή είναι *vacuum* = 6Å.

Στην ελαχιστοποίηση που ακολουθεί διατηρούνται σταθερές οι πλεγματικές παράμετροι :

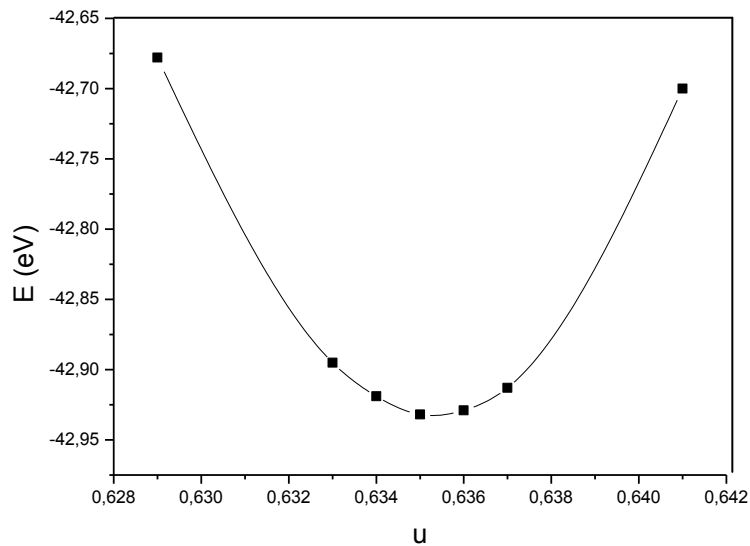
$$a = 3.198 \text{ \AA}$$

$$c = 13.717 \text{ \AA}$$

(αυτές που βρέθηκαν για το τριδιάστατο υλικό με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης simplex) ενώ το *u* μεταβάλλεται. Αυτή η μεταβολή είναι απαραίτητη, για να ελεγχθεί εάν και κατά πόσο αλλάζει η εσωτερική αυτή παράμετρος που σχετίζεται με τον άξονα z, από τον οποίο άρθηκαν προηγουμένως οι περιοδικές συνθήκες.

u (Å)	E (eV)
0.598	-36.768
0.613	-40.362
0.629	-42.678
0.633	-42.895
0.634	-42.919
0.635	-42.932
0.636	-42.929
0.637	-42.913
0.641	-42.700
0.645	-42.224
0.660	-37.093

Πίνακας 14: Μεταβολή u συναρτήσει της ενέργειας σε διδιάστατο MoS_2 με κενό 6Å ανάμεσα στα δύο στρώματα



Γράφημα 5: Μεταβολή u συναρτήσει της ενέργειας σε διδιάστατο MoS_2 σε κενό 6Å ανάμεσα στα δύο στρώματα

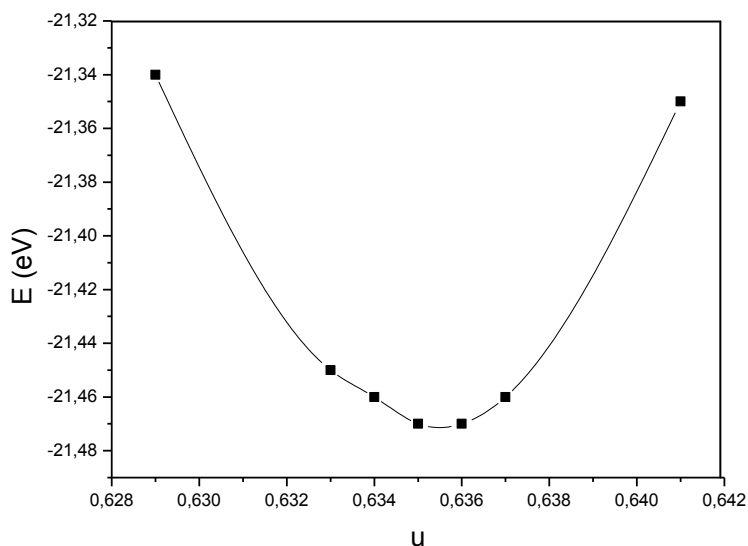
- Η ενέργεια ελαχιστοποιείται για $u = 0.635$. Δηλαδή, το u παραμένει το ίδιο με αυτό που είχε βρεθεί για την τριδιάστατη δομή, και δεν αλλάζει καθόλου.

8.2.1 Η δομή ελάχιστης ενέργειας ενός επιπέδου MoS₂ (single layer)

Για τη δημιουργία του μονοστρωματικού θειούχου μολυβδένιου, δηλαδή ενός *single layer*, αφαιρέθηκε το επάνω στρώμα S-Mo-S, μένοντας έτσι μόνο το κάτω στρώμα. Γι' αυτό πρέπει να εξετασθεί ξανά το ενδεχόμενο αλλαγής της εσωτερικής παραμέτρου u . Ξεκινώντας από την τιμή $u = 0.635$, αυτή μεταβάλλεται κατά 0.001. Το πρόγραμμα επιστρέφει την ενέργεια για κάθε τιμή του u . Επιλέγεται η τιμή εκείνη στην οποία η ενέργεια ελαχιστοποιείται.

u (Å)	E (eV)
0.598	-18.39
0.613	-20.18
0.629	-21.34
0.633	-21.45
0.634	-21.46
0.635	-21.47
0.636	-21.47
0.637	-21.46
0.641	-21.35
0.645	-21.12
0.660	-18.54

Πίνακας 15: Μεταβολή u συναρτήσει της ενέργειας σε *single layer* MoS₂



Γράφημα 6: Μεταβολή u συναρτήσει της ενέργειας σε *single layer* MoS₂

- Η ενέργεια ελεχιστοποιείται για $u = 0.635$, δηλαδή η εσωτερική παράμετρος u δεν αλλάζει καθόλου.

Ακολουθεί μία ακόμη ελαχιστοποίηση με τη μέθοδο simplex, για να βρεθεί με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια η δομή ελάχιστης ενέργειας του single layer MoS₂. Οι αρχικές (initials) τιμές που δόθηκαν ήταν:

$$a = 3.198 \text{ \AA}$$

$$u = 0.635$$

Τα αποτελέσματα για τη δομή ελάχιστης ενέργειας, που έδωσε η ελαχιστοποίηση, ήταν:

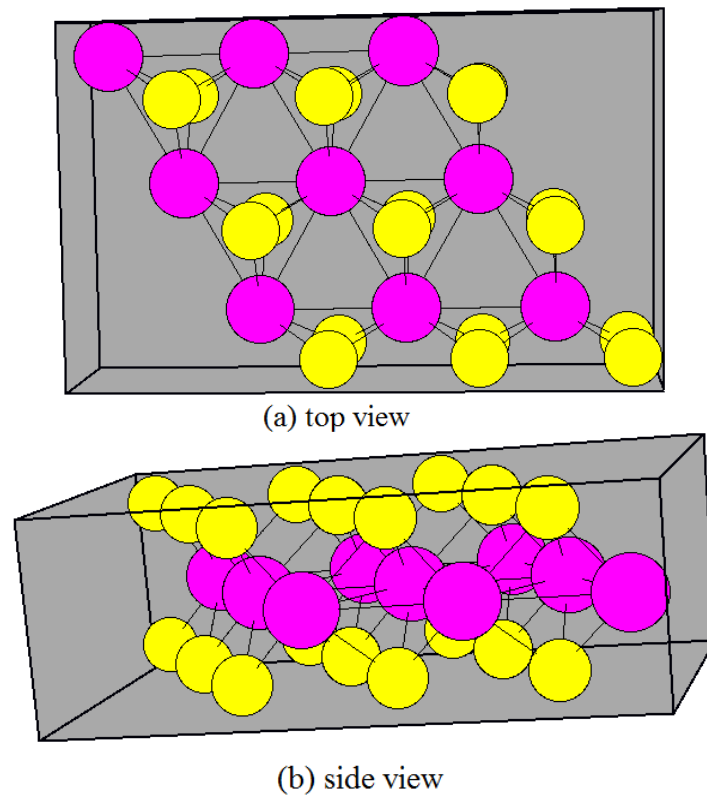
$$a = 3.195 \text{ \AA}$$

$$u = 0.635$$

Μόνο η πλεγματική σταθερά a άλλαξε ελάχιστα. Παρακάτω δίδεται ένας πίνακας σύγκρισης τιμών διαφόρων μεγεθών στο τριδιάστατο και διδιάστατο MoS₂. Δεν παρατηρούνται διαφορές, εκτός μία ελάχιστη διαφορά στη γωνία που σχηματίζουν τα δύο άτομα θείου με το μόλυβδο.

	Τριδιάστατο (bulk) MoS₂	Μονοστρωματικό (single layer) MoS₂
$a(\text{\AA})$	3.198	3.195
$c(\text{\AA})$	13.717	-
u	0.635	0.635
Απόσταση S-S δύο διαδοχικών στρωμάτων (Å)	4.14	-
Απόσταση S-S ίδιου στρώματος (Å)	3.15	3.15
Απόσταση S-Mo στο ίδιο στρώμα(Å)	2.43	2.43
Γωνία S-Mo-S	81.02°	81.07°

Πίνακας 16: Σύγκριση μεγεθών στο τριδιάστατο και διδιάστατο MoS₂



Εικόνα 7: Διάφορες απόψεις της δομής ελάχιστης ενέργειας του single layer MoS_2 . Με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα θείου και με ροζ τα άτομα μολύβδου

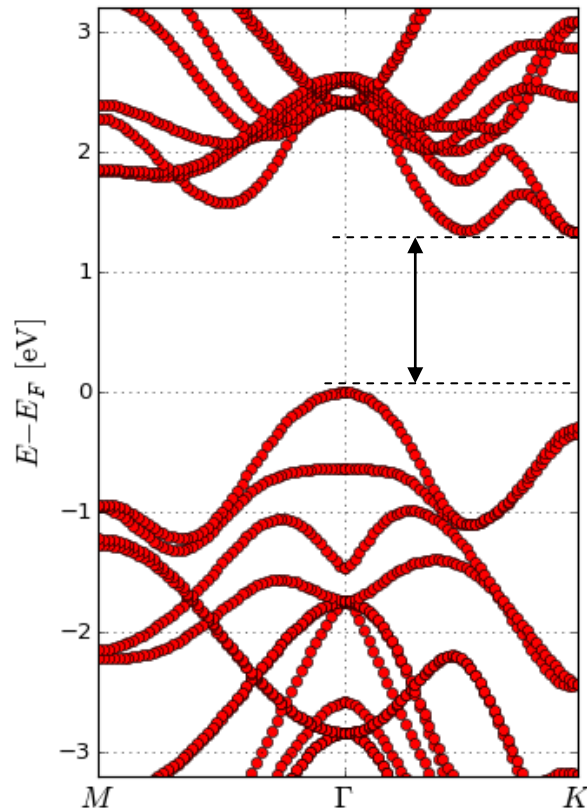
Κεφάλαιο 9

Η δομή ζωνών (Band Structure)

Όταν τα άτομα ενός υλικού πλησιάσουν αρκετά κοντά το ένα με το άλλο προς σχηματισμό κρυστάλλου, το ηλεκτρόνιο σε ένα συγκεκριμένο κρύσταλλο βλέπει τους γειτονικούς πυρήνες και τις διακριτές στάθμες να διευρύνονται, μέχρι να σχηματίσουν ζώνες.

Στις τρεις υποενότητες που ακολουθούν, παρουσιάζονται, εξηγούνται και συγκρίνονται τα διαγράμματα της δομής ζωνών για τριδιάστατο και μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο, με διαδρομή από την κοιλάδα M, στη Γ και τέλος στην Κ.

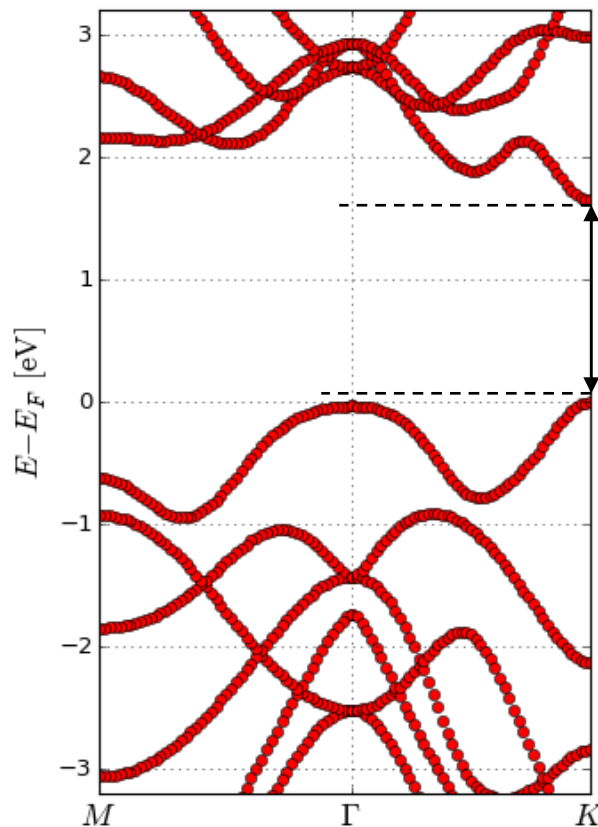
9.1 Η δομή ζωνών του τριδιάστατου (bulk) MoS₂



Διάγραμμα 1: Η δομή ζωνών του τριδιάστατου MoS₂

Οι καμπύλες που βρίσκονται υπό το μηδέν αναπαριστούν τη ζώνη σθένους, ενώ εκείνες που βρίσκονται πάνω από το μηδέν δίνουν τη ζώνη αγωγιμότητας. Το τριδιάστατο (bulk) θειούχο μολυβδένιο θεωρείται ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, με έμμεσο χάσμα $\Gamma \rightarrow K$ (περίπου 1.33 eV). Η ανώτερη ζώνη σθένους (Valence Band Maximum-VBMAX) στο Γ -σημείο βρίσκεται περίπου 0.30 eV πάνω από τις ενέργειες του K -σημείου, ενώ η κατώτατη ζώνη αγωγιμότητας (Conductivity Band-CBMIN) στο Γ -σημείο, βρίσκεται 1.13 eV περίπου, πάνω από τις ενέργειες του K -σημείου.

9.2 Η δομή ζωνών μονοστρωματικού (single layer) MoS₂



Διάγραμμα 2: Η δομή ζωνών του μονοστρωματικού MoS₂

Οι καμπύλες που βρίσκονται υπό το μηδέν αναπαριστούν τη ζώνη σθένους, ενώ εκείνες που βρίσκονται πάνω από το μηδέν δίνουν τη ζώνη αγωγιμότητας. Το ένα στρώμα (single layer) του θειούχου μολυβδένιου θεωρείται ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος, με άμεσο χάσμα K→K (περίπου 1.70 eV). Η ανώτατη ζώνη σθένους (Valence Band-VBMAX) στο Γ-σημείο βρίσκεται ελάχιστα πιο χαμηλά (περίπου κατά 0.02 eV) από τις ενέργειες του K-σημείου. Η κατώτατη ζώνη αγωγιμότητας (Conductivity Band-CBMIN) βρίσκεται 1.12 eV περίπου, ψηλότερα από τις ενέργειες του K-σημείου.

9.3 Σύγκριση της δομής ζωνών τριδιάστατου και μονοστρωματικού MoS₂

Παρακάτω παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τις πληροφορίες που δίνει η δομή ζωνών για bulk και single layer υλικό.

Τύπος MoS ₂	Χάσμα (eV)	Τύπος ημιαγωγού
Bulk	1.33	Έμμεσου εν.χάσματος
Single Layer	1.70	Άμεσου εν.χάσματος

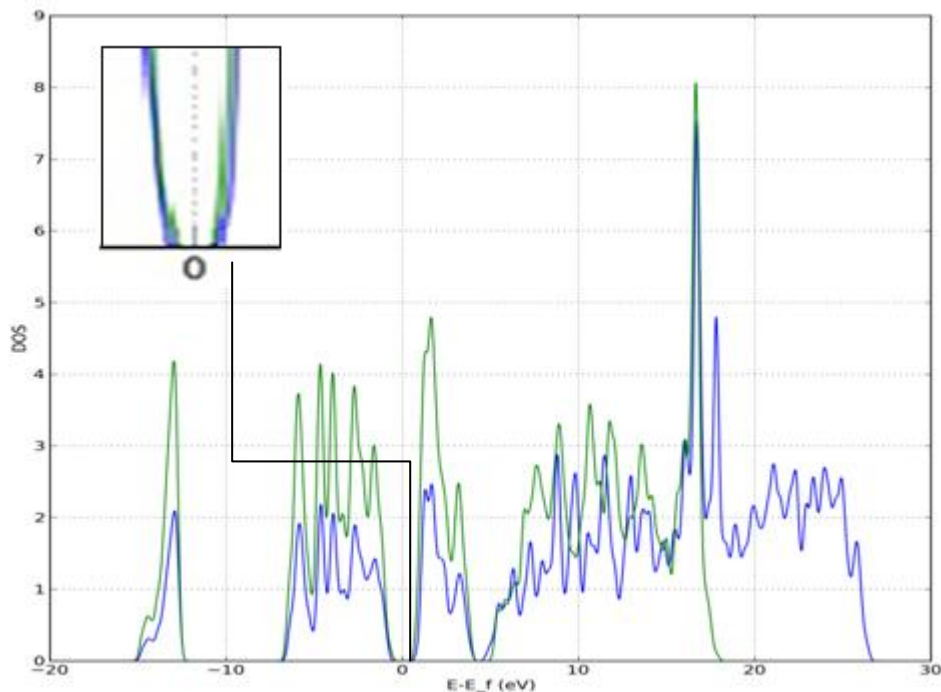
Πίνακας 17: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δομής ζωνών

Στην περίπτωση όπου έχουμε bulk υλικό, το χάσμα είναι έμμεσο, πράγμα που σημαίνει ότι για να μεταφερθεί το ηλεκτρόνιο από τη μία κοιλάδα στην επόμενη, αλλάζει η ορμή του $p = \hbar k$ (εφόσον αλλάζει και το κυματόνισμα k). Αντιθέτως, στο single layer η ορμή διατηρείται αφού το χάσμα είναι άμεσο ($k = 0$).

Στο διάγραμμα της δομής ζωνών του μονοστρωματικού υλικού, αξιοσημείωτη είναι η αλλαγή που παρατηρείται στη διαπλάτυνση της κορυφής της ανώτατης ζώνης σθένους στο Γ σημείο, ενώ στο K σημείο η ανώτατες ζώνες σθένους και αγωγιμότητας βρίσκονται σε υψηλότερα σημεία (σε σχέση με το διάγραμμα δομής ζωνών του τριδιάστατου υλικού). Το «πέρασμα» από το έμμεσο σε άμεσο χάσμα θα μπορούσε κανείς να εικάσει ότι σχετίζεται με την μείωση του N αριθμού στρωμάτων στο υλικό.

9.4 Σύγκριση της πυκνότητας καταστάσεων (Density of States-DOS) τριδιάστατου και μονοστρωματικού MoS₂

Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις σε ένα ημιαγωγό έχουν τη μορφή επίπεδου κύματος διαμορφωμένου από το τμήμα κεντρικής κυψελίδας. Ως ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων ορίζεται ο αριθμός των διαθέσιμων ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου, ανά μονάδα ενέργειας, γύρω από μια ενέργεια E . Η έννοια της πυκνότητας καταστάσεων είναι πολύ σημαντική, καθώς διάφορες φυσικές ιδιότητες, όπως οπτική απορρόφηση, μεταφορά κλπ. εξαρτώνται από αυτήν. Παρακάτω, θα μελετηθούν οι πυκνότητες καταστάσεων του τριδιάστατου και μονοστρωματικού MoS₂.



Διάγραμμα 3: Πυκνότητα καταστάσεων για το *bulk* (με πράσινο χρώμα) και το *single layer* (με μπλε χρώμα) MoS₂

Στην πυκνότητα καταστάσεων υπάρχει συνεισφορά κυρίως ατομικών τροχιακών τύπου-d (μόλυβδος) και τύπου-p (θείο)³⁵. Το διάγραμμα της ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι σύμφωνο με τα διαγράμματα δομής ζωνών του τριδιάστατου και μονοστρωματικού υλικού. Στη μεγέθυνση που έχει γίνει πάνω αριστερά, φαίνεται ότι το χάσμα του τριδιάστατου θειούχου μολυβδενίου (πράσινη γραμμή) είναι μικρότερο από αυτό για το μονοστρωματικό υλικό, πράγμα που επιβεβαιώνει τα παραπάνω.

³⁵ Eugene S. Kadantsev, Pawel Hawrylak, Solid State Communications 152 909-913,(2012)

Μπορούμε επίσης να ταυτοποιήσουμε κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές που βλέπουμε, π.χ. αυτές στα -1.8 και 2 eV στο διάγραμμα του τριδιάστατου υλικού, και αυτές στα -1.7 και 1.7 eV στο μονοστρωματικό υλικό. Γενικά, τα χαρακτηριστικά των δύο γραφημάτων είναι παρόμοια, αυτό που διαφέρει είναι ότι στο γράφημα του τριδιάστατου υλικού (πράσινο χρώμα) οι καμπύλες είναι ψηλότερες και πιο αιχμηρές, ενώ αυτές του μονοστρωματικού (μπλε χρώμα) είναι χαμηλότερες και πιο ομαλές.

Κεφάλαιο 10

Απόκριση σε διαταραχές

10.1 Η διηλεκτρική συνάρτηση

Πολλές σημαντικές ιδιότητες των υλικών σχετίζονται με τον τρόπο που αποκρίνονται, όταν σε αυτά ενεργεί μία εξωτερική διαταραχή που τα εκτρέπει από τη θερμοδυναμική τους ισορροπία. Η πιο συνήθης διαταραχή που δημιουργούμε σε ένα σύστημα είναι ένα εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που μεταβάλλεται χωρικά και χρονικά. Με αυτόν τον τρόπο διαταράσσεται η κατανομή ισορροπίας των ηλεκτρονίων και των ιόντων και δημιουργείται ένα επαγόμενο πεδίο. Η κίνηση και κατανομή των σωματίων του συστήματος αλλάζει, και πρέπει να υπολογιστεί εκ νέου λαμβάνοντας υπόψη το συνολικό πεδίο (εξωτερικό και επαγόμενο). Η δυσκολία στον υπολογισμό αυτόν έγκειται όχι τόσο στα εύκολα μετρήσιμα ηλεκτρομαγνητικά πεδία, αλλά στα μεγάλου μεγέθους μικροσκοπικά ηλεκτρομαγνητικά πεδία, που μεταβάλλονται έντονα.

Η διηλεκτρική συνάρτηση συνδέει την ηλεκτρική μετατόπιση $\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega)$ με το ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ μέσω της σχέσης:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

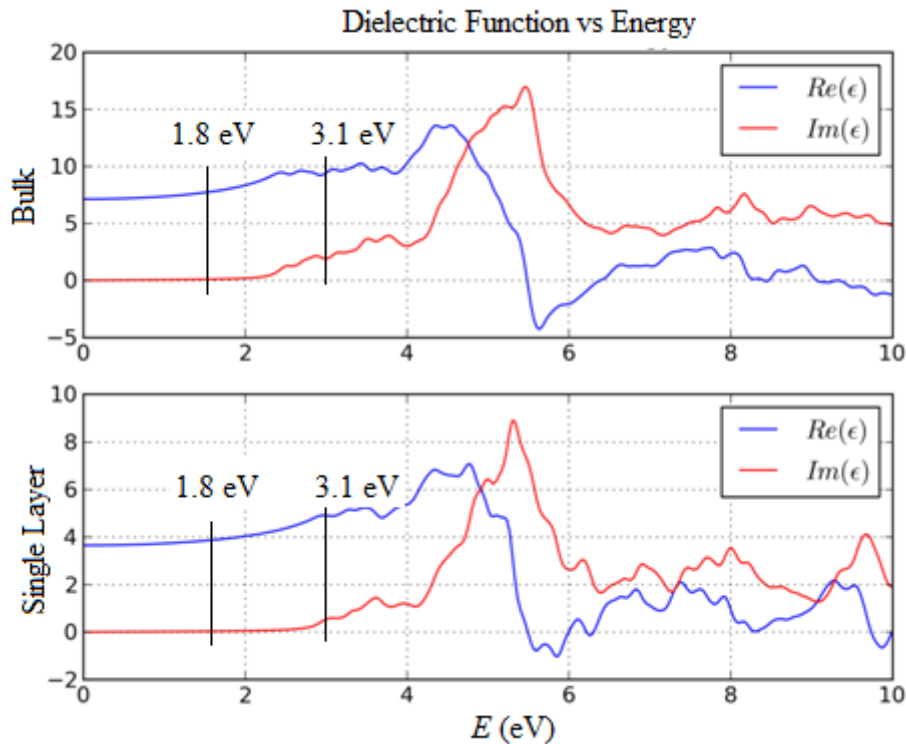
Επίσης, η διηλεκτρική συνάρτηση αποτελείται από το πραγματικό μέρος $Re(\epsilon)$ ή ϵ_1 (εκφράζει την ενέργεια που αποθηκεύεται στο μέσο), και το φανταστικό $Im(\epsilon)$ ή ϵ_2 (εκφράζει την ενέργεια που χάνεται). Το φανταστικό μέρος εκφράζεται ως:

$$\epsilon_2 = \sigma_0 / \omega$$

όπου το σ_0 είναι η στατική ($\omega = 0$) ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνεπώς, η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να γραφεί ως:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

Η χρησιμότητά της έγκειται στο ότι πολλά φυσικά μεγέθη μπορούν να εκφραστούν μέσω αυτής, και παράλληλα η μικροσκοπική συμπεριφορά αντικατοπτρίζεται στην εξάρτησή της από τα ω, k . Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι η διηλεκτρική συνάρτηση συνδέει το μικρόκοσμο με το μακρόκοσμο³⁶.



Διάγραμμα 4: Η διηλεκτρική συνάρτηση για τριδιάστατο (επάνω) και μονοστρωματικό (κάτω) MoS_2 . Το πραγματικό μέρος της απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη, ενώ το φανταστικό με την κόκκινη.

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η διηλεκτρική συνάρτηση σε σχέση με την ενέργεια (συνεπώς και τη συχνότητα) στο τριδιάστατο υλικό (επάνω) και στο μονοστρωματικό (κάτω), η οποία έχει υπολογιστεί με έτοιμο πακέτο που υπάρχει στο GPAW. Η περιοχή που μας ενδιαφέρει είναι από το 1.8- 3.1 eV περίπου, που αντιστοιχεί στο φάσμα του ορατού φωτός (700-400 nm). Γενικά, παρατηρούμε η καμπύλη του τριδιάστατου MoS_2 φτάνει σε διπλάσιο ύψος στον άξονα y απ'ότι αυτή του διδιάστατου (συγκεκριμένα η πρώτη είναι στο 7 και η δεύτερη στο 3.8 περίπου). Επίσης, το μονοστρωματικό υλικό έχει περισσότερες κορυφές (στο πραγματικό και στο φανταστικό μέρος) και πιο αιχμηρές, σε αντίθεση με το τριδιάστατο υλικό, του οποίου οι κορυφές είναι φανερά λιγότερες, αλλά και πιο ομαλές. Μεταβάσεις

³⁶Ε.Ν.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος I:Μέταλλα, ημιαγωγοί,μονωτές” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1997)

εξιτονίων δεν παρατηρούνται λόγω του ότι χρησιμοποιείται η DFT , η οποία μελετά τα ανεξάρτητα ηλεκτρόνια.

10.2 Ο συντελεστής απορρόφησης (Absorption coefficient)

Ο συντελεστής απορρόφησης αποτελεί ένα μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να απορροφήσει το φως σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, και υπολογίζεται από τη σχέση:

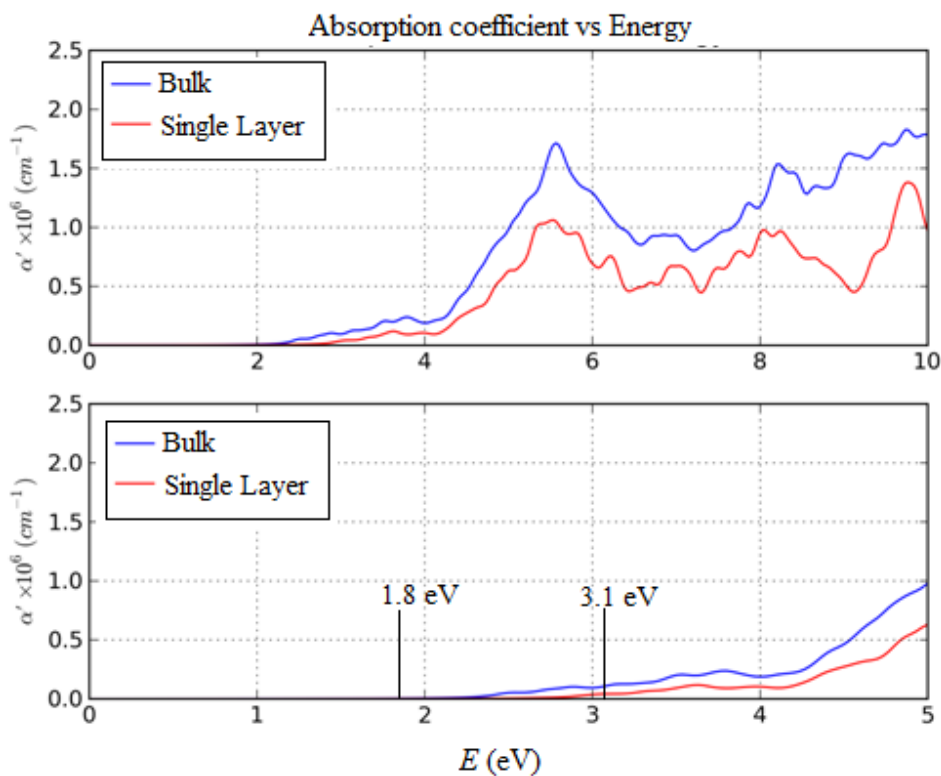
$$\alpha' = 2\omega\kappa / c = 4\pi\kappa / \lambda = \omega\varepsilon_2 / \varepsilon_0 cn = \sigma_1 / \varepsilon_0 cn$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος, c η ταχύτητα του φωτός και n ο συντελεστής διάθλασης, ο οποίος αποτελείται από πραγματικό (n) και φανταστικό μέρος (κ), και μπορεί να γραφεί ως³⁷:

$$n' \equiv n + i\kappa$$

Παρακάτω, μελετάται ο συντελεστής απορρόφησης στο τριδιάστατο (μπλε καμπύλη) και μονοστρωματικό (κόκκινη καμπύλη) θειούχο μολυβδένιο.

³⁷Ε.Ν.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος I:Μέταλλα, ημιαγωγοί,μονωτές” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1997)



Διάγραμμα 5: Η σταθερά απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας για το τριδιάστατο (μπλε καμπύλη) και το μονοστρωματικό (κόκκινη καμπύλη) MoS_2 , σε χαμηλές ενέργειες (κάτω) και υψηλότερες (επάνω)

Και σε αυτό το διάγραμμα, η περιοχή που μας ενδιαφέρει βρίσκεται στις ενέργειες του ορατού φωτός (1.8-3.1 eV). Η περιοχή αυτή φαίνεται πιο καθαρά στο κάτω διάγραμμα. Η απορρόφηση στο τριδιάστατο θειούχο μολυβδένιο ξεκινάει στα 2.3 eV, ενώ αυτή για το single layer ξεκινά στα 2.5 eV περίπου. Το τριδιάστατο υλικό παρουσιάζει μεγαλύτερη απορρόφηση απ'ότι το μονοστρωματικό, σχεδόν διπλάσια. Επίσης, η καμπύλη του τριδιάστατου υλικού στο σύνολό της είναι περισσότερο ομαλή από αυτήν του μονοστρωματικού. Αυτά επιβεβαιώνουν πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν ότι το μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο έχει πλούσιες οπτικές ιδιότητες.

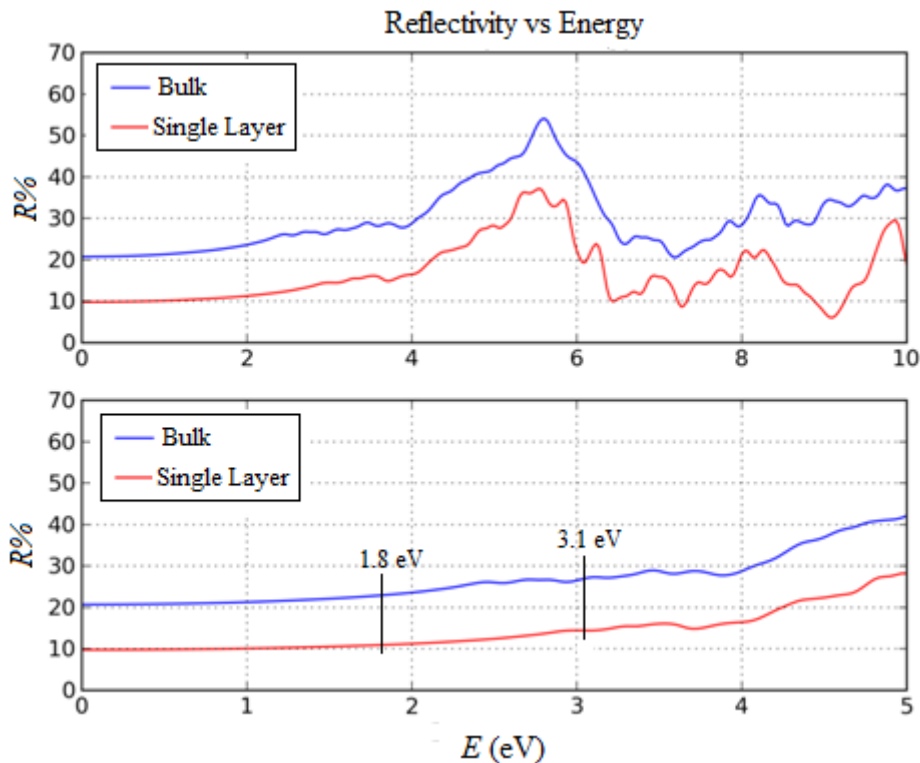
10.3 Η ανάκλαση (Reflectivity)

Η ανάκλαση αναφέρεται στο κλάσμα της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής δύναμης που ανακλάται σε μια επιφάνεια. Ο συντελεστής ανάκλασης εκφράζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$R = [(n - 1)^2 + \kappa^2] / [(n + 1)^2 + \kappa^2]$$

η οποία ισχύει για κάθετη πρόσπτωση. Σημειώνεται ότι για ισχυρή απορρόφηση (μεγάλο κ) ο συντελεστής ανάκλασης τείνει στη μονάδα³⁸.

Παρακάτω παρουσιάζεται το ποσοστό της ανάκλασης στο τριδιάστατο και στο μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο.



Διάγραμμα 6: Το ποσοστό ανάκλασης συναρτήσει της ενέργειας για το τριδιάστατο (μπλε καμπύλη) και το μονοστρωματικό (κόκκινη καμπύλη) MoS_2

Τα παραπάνω διαγράμματα αναπαριστούν το ποσοστό της ανάκλασης στο τριδιάστατο (μπλε καμπύλη) και μονοστρωματικό (κόκκινη καμπύλη) υλικό. Και εδώ παρατηρείται μία συμπεριφορά ανάλογη με αυτήν στην απορρόφηση, δηλαδή το τριδιάστατο υλικό παρουσιάζει διπλάσιο ποσοστό ανάκλασης σχετικά με το μονοστρωματικό. Το θειούχο μολυβδένιο, ως ημιαγωγός έχει την ιδιότητα να απορροφά και να ανακλά το φως (γι' αυτό μάλιστα σαν υλικό είναι και σκουρόχρωμο και γυαλιστερό³⁹).

³⁸Ε.Ν.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι:Μέταλλα, ημιαγωγοί,μονωτές” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1997)

³⁹http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disulfide

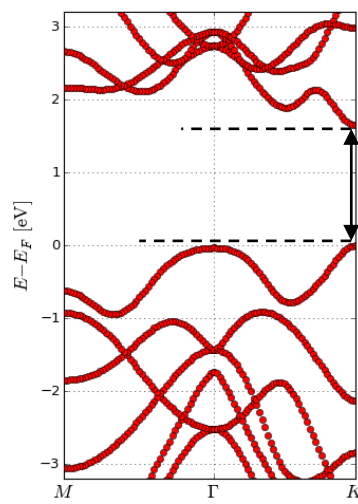
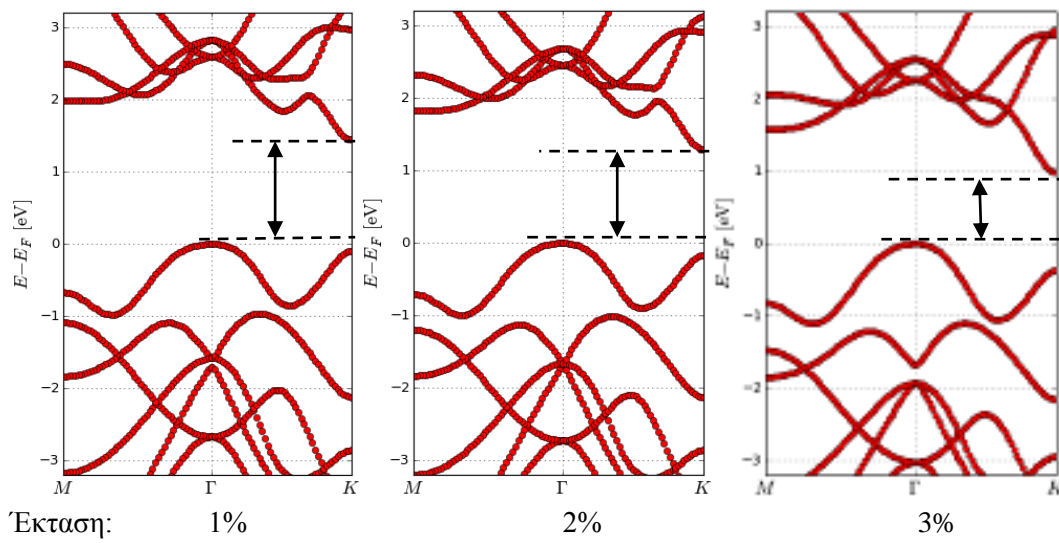
10.4 Η δομή ζωνών single layer υπό μηχανική παραμόρφωση

Στο τελευταίο μέρος της εργασίας μελετήθηκε η δομή ζωνών του μονοστρωματικού θειούχου μολυβδένιου υπό μηχανική παραμόρφωση. Δηλαδή, μελετάται η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος, καθώς αλλάζει η πλεγματική σταθερά a και η εσωτερική παράμετρος u . Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τα ποσοστά παραμόρφωσης (έκταση και συμπίεση) που έλαβαν χώρα, και τις τιμές a και u στην κάθε περίπτωση. Η παράμετρος u υπολογίζεται κάθε φορά με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης simplex, που έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

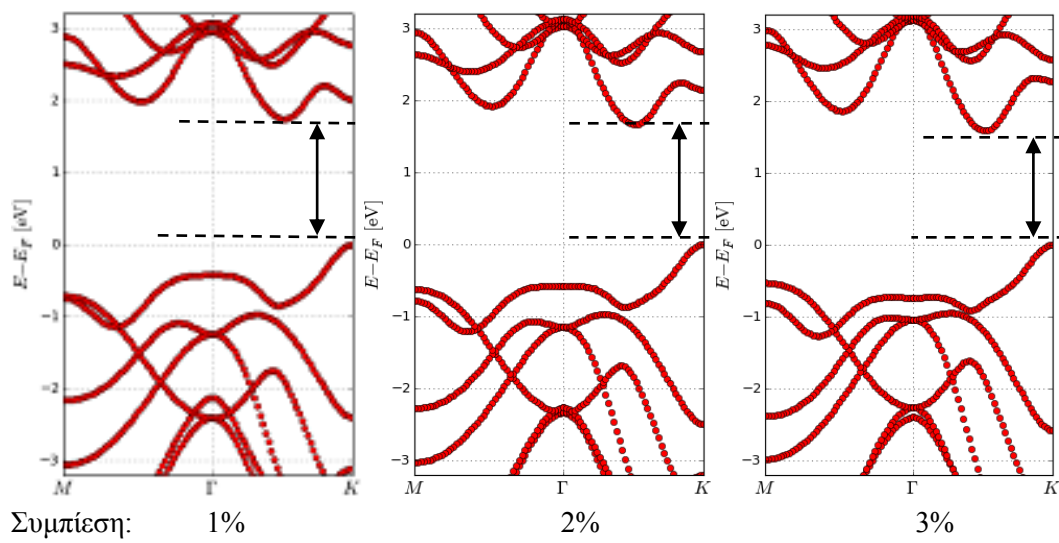
	a (Å)	u
Έκταση		
1%	3.227	0.636
2%	3.259	0.636
3%	3.291	0.638
0%	3.195	0.635
Μηχ.παραμόρφωση		
Συμπίεση		
1%	3.163	0.631
2%	3.131	0.632
3%	3.099	0.633

Πίνακας 18: Μεταβολή πλεγματικών παραμέτρων συναρτήσει της μηχανικής παραμόρφωσης

Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα της δομής ζωνών, και πώς μεταβάλλεται το ενεργειακό χάσμα, για κάθε περίπτωση μηχανικής παραμόρφωσης.



0% Μηχανική παραμόρφωση

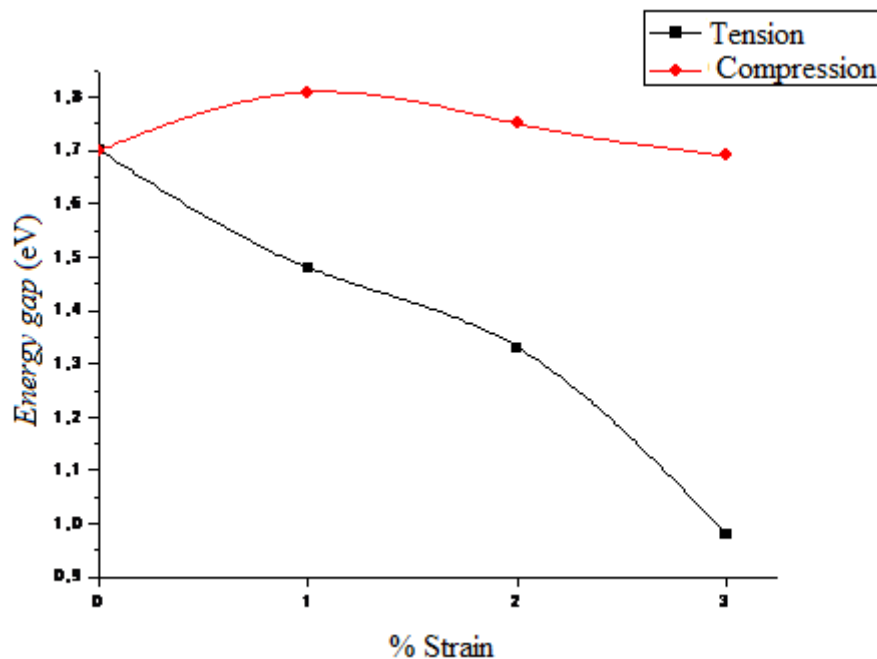


Μελετώντας αρχικά τα διαγράμματα της έκτασης, παρατηρούμε μία σταδιακή μείωση του ενεργειακού χάσματος, όσο περισσότερο εκτείνεται το υλικό. Αυτό συμβαίνει επειδή η ανώτατη ζώνη σθένους στο Γ σημείο, μετατοπίζεται ελάχιστα προς τα πάνω, και η κατώτατη ζώνη αγωγιμότητας μετατοπίζεται εμφανώς πολύ περισσότερο προς τα κάτω. Αυτό εξηγείται διότι στην έκταση μειώνεται η απόσταση S-S στο layer και αυξάνεται η απόσταση Mo-S.

Όσον αφορά τα διαγράμματα της συμπίεσης, παρατηρείται μείωση του χάσματος με την αύξηση της συμπίεσης στο υλικό, όχι όμως τόσο δραματική όσο στην έκταση. Αυτό που φαίνεται ξεκάθαρα είναι η διαπλάτυνση της ανώτατης ζώνης σθένους στο Γ σημείο, η οποία και κατεβαίνει χαμηλότερα όσο περισσότερο συμπιέζεται το υλικό.

	E_g (eV)	Τύπος χάσματος
Έκταση		
1%	1.48	Έμμεσο $\Gamma \rightarrow K$
2%	1.33	Έμμεσο $\Gamma \rightarrow K$
3%	0.98	Έμμεσο $\Gamma \rightarrow K$
0% Μηχ. παραμόρφωση	1.70	Άμεσο $K \rightarrow K$
Συμπίεση		
1%	1.81	Έμμεσο
2%	1.75	Έμμεσο
3%	1.69	Έμμεσο

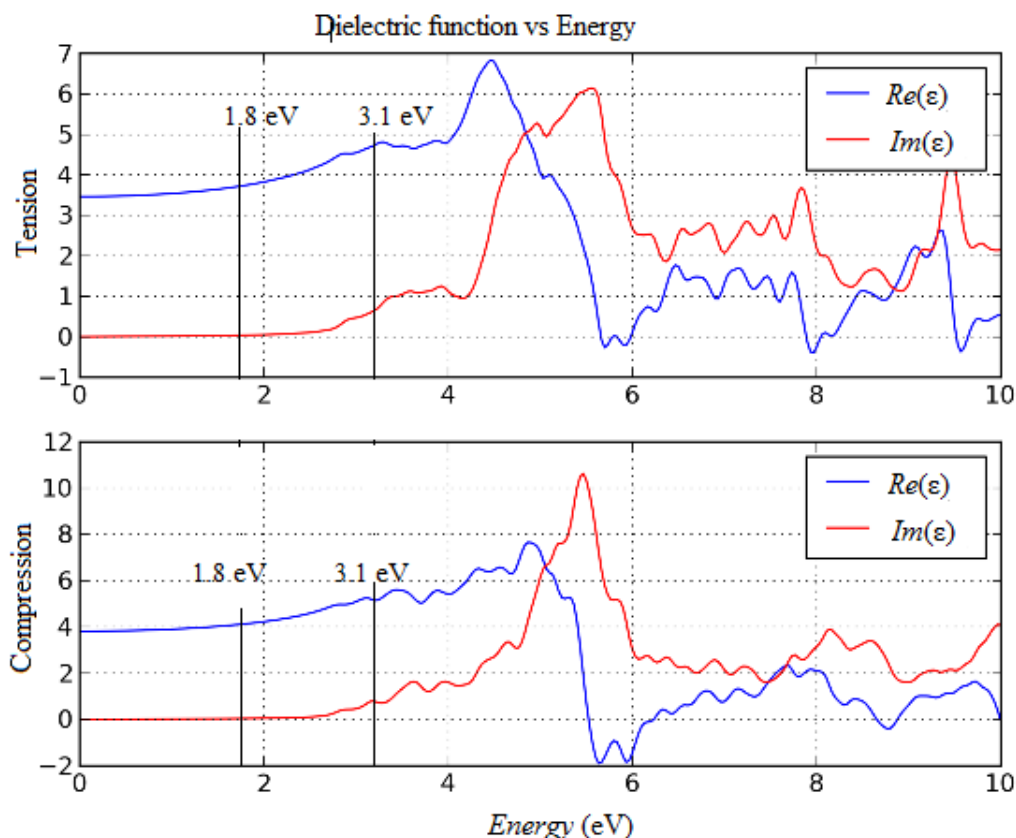
Πίνακας 19: Μεταβολή ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της μηχανικής παραμόρφωσης



Γράφημα 7: Καμπύλη μεταβολής του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το ποσοστό παραμόρφωσης. Η κόκκινη καμπύλη με σημεία-ρόμβους (επάνω) απεικονίζει τη συμπίεση, ενώ η μαύρη με τα σημεία-τετράγωνα (κάτω) απεικονίζει την έκταση.

Γενικά, παρατηρείται ότι και οι δύο καμπύλες "πέφτουν" με την αύξηση του ποσοστού παραμόρφωσης, δηλαδή το χάσμα μειώνεται. Συγκεκριμένα, στην καμπύλη της συμπίεσης, ενώ παρατηρείται μία μικρή αύξηση του χάσματος αρχικά (συγκριτικά με την δομή μηδενικής παραμόρφωσης), ύστερα "πέφτει" ομαλά. Στην καμπύλη της έκτασης όμως, παρατηρείται μία πολύ πιο απότομη "πτώση". Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά⁴⁰.

10.5 Η διηλεκτρική συνάρτηση σε 3% μηχανική παραμόρφωση



Διάγραμμα 7: Η διηλεκτρική συνάρτηση σε σχέση με την ενέργεια για 3% παραμόρφωση (συμπίεση και έκταση) στο μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο. Το πραγματικό μέρος απεικονίζεται με τη μπλε καμπύλη και το φανταστικό με την κόκκινη.

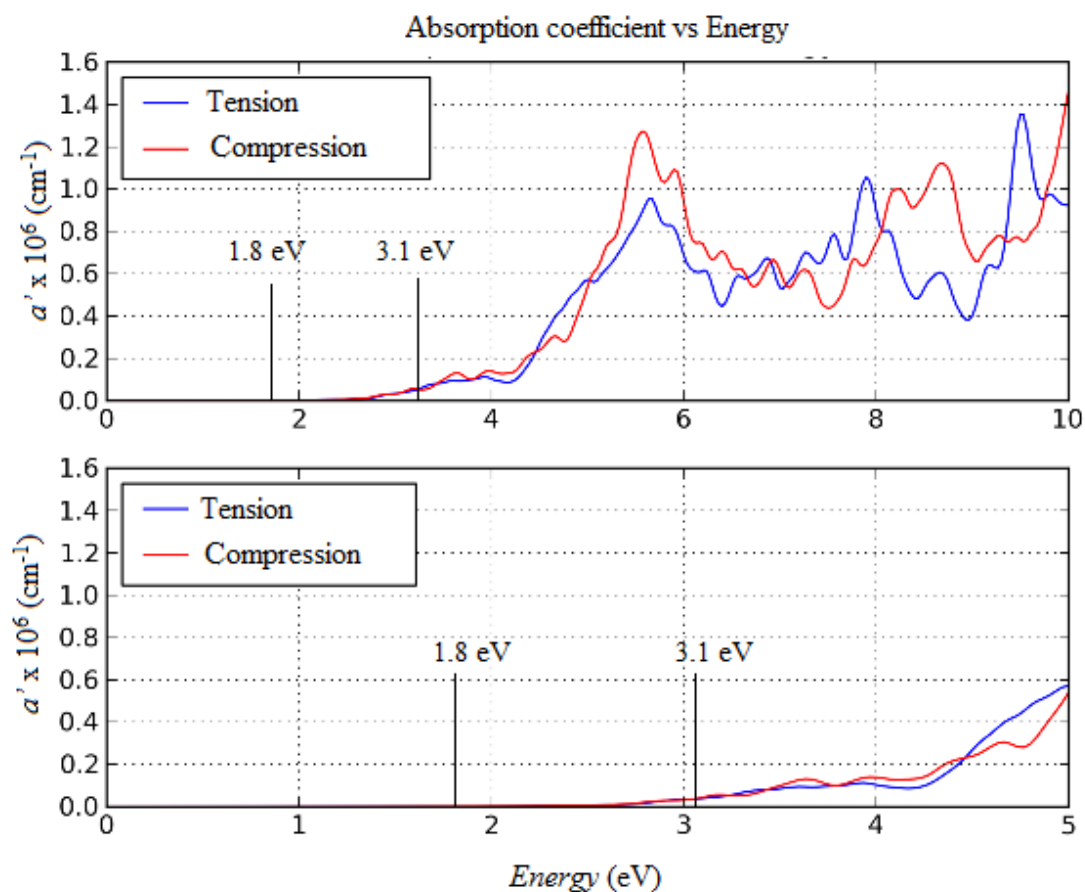
Παρατηρείται ότι το διάγραμμα της συμπίεσης (κάτω) είναι πολύ όμοιο με το αντίστοιχο διάγραμμα για single layer, χωρίς όμως παραμόρφωση, το οποίο μελετήθηκε προηγουμένως. Κάτι τέτοιο υποδεικνύει ότι πιθανώς η συμπίεση του υλικού δεν παίζει τόσο μεγάλο ρόλο όσο η έκταση, όσον αφορά τις ιδιότητες που παρουσιάζει υπό συμπίεση και έκταση αντίστοιχα, και μάλιστα όταν υπάρχει τόσο μεγάλη διαφορά παραμόρφωσης (συγκεκριμένα, 3% εδώ).

⁴⁰ Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, Valery Afanas'ev and Andre Stesmans, Nano Research **5(1)**, ISSN 1998-0124, CN 11-5974/O4 (2012)

Μελετώντας το διάγραμμα της έκτασης (επάνω) βλέπουμε την καμπύλη του φανταστικού μέρους να κατεβαίνει, σε σχέση με το διάγραμμα της συμπίεσης (στη συμπίεση βρίσκεται στο 4 ενώ στην έκταση στο 3.5). Παρόλα αυτά, στην περιοχή που μας ενδιαφέρει (1.8-3.1 eV) δεν παρατηρείται καμία ουσιαστική διαφορά στα δύο διαγράμματα, οι καμπύλες είναι πανομοιότυπες.

Σε γενικές γραμμές, μπορούμε να πούμε ότι το διάγραμμα της έκτασης εμφανίζει πιο πεπλατυσμένες κορυφές από το αντίστοιχο της συμπίεσης. Επιπλέον παρουσιάζει μέγιστο (υψηλότερη καμπύλη) στο πραγματικό μέρος, ενώ το διάγραμμα της συμπίεσης έχει μέγιστο στο φανταστικό μέρος.

10.6 Ο συντελεστής απορρόφησης σε 3% μηχανική παραμόρφωση



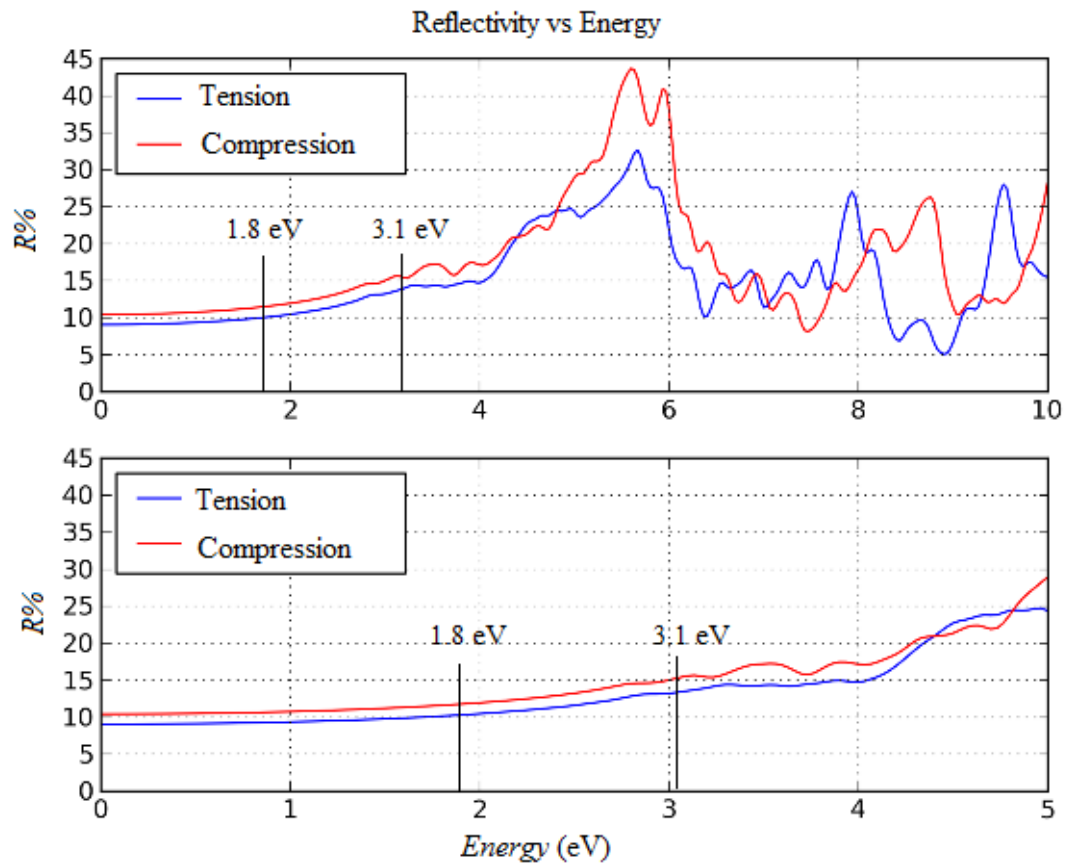
Διάγραμμα 8: Ο συντελεστής απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας για 3% παραμόρφωση (συμπίεση και έκταση) στο μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα αυτό με το αντίστοιχο σε μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο που δεν υφίσταται παραμόρφωση, η βασική διαφορά που παρατηρείται είναι ότι σε αυτό εδώ η απορρόφηση ξεκινάει γύρω στα 2.7 eV, ενώ εάν δεν υπάρχει παραμόρφωση ξεκινάει στα 2.5 eV περίπου (η διαφορά είναι πάρα πολύ μικρή).

Σε γενικές γραμμές η καμπύλη της συμπίεσης εμφανίζει κάποιες παραπάνω κορυφές (η καμπύλη της έκτασης είναι πιο ομαλή), στην περιοχή όμως, από 1.8 έως

3.1 eV, που μας ενδιαφέρει για οπτικές ιδιότητες, οι δύο καμπύλες είναι όμοιες (η μία «πέφτει πάνω στην άλλη»). Αυτό υποδεικνύει ότι έχουν ίδια απορρόφηση.

10.7 Η ανάκλαση σε 3% μηχανική παραμόρφωση



Διάγραμμα 9: Το ποσοστό ανάκλασης συναρτήσει της ενέργειας για 3% παραμόρφωση (συμπίεση και έκταση) στο μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο.

Σε αυτό το διάγραμμα, το ποσοστό ανάκλασης είναι ελαφρώς υψηλότερο (10%) για τη συμπίεση σε σχέση με την έκταση (9%). Άρα το συμπιεσμένο κατά 3% single layer MoS₂ ανακλά περισσότερο απ' ό τι αν θα είχε εκταθεί. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται όχι μόνο στην περιοχή των ενεργειών του ορατού φωτός, αλλά και γενικότερα στο συνολικό διάγραμμα (επάνω).

Μέρος V

Επίλογος

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο πρώτο κομμάτι αυτής της εργασίας μελετήθηκε αναλυτικά η δομή του θειούχου μολυβδενίου για τριδιάστατο, διδιάστατο και μονοστρωματικό υλικό, μέσω της θεωρίας του συναρτησιακού ηλεκτρονιολογίας DFT και του προγράμματος GPAW. Η έρευνα επικεντρώθηκε στο τριδιάστατο και μονοστρωματικό υλικό. Η δομή ελάχιστης ενέργειας για το τριδιάστατο υλικό βρέθηκε ότι δε διαφέρει πολύ από εκείνη του μονοστρωματικού.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δομή ζωνών για το τριδιάστατο και μονοστρωματικό MoS₂ αντίστοιχα. Βρέθηκε ότι το τριδιάστατο MoS₂ είναι ημιαγωγός έμμεσου χάσματος περίπου 1.33 eV, ενώ το single layer έχει άμεσο χάσμα στα 1.70 eV. Το «πέραςμα» αυτό από το έμμεσο στο άμεσο χάσμα ίσως θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός της μείωσης των στρωμάτων, οπότε παύουν να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και ισχύουν οι αλληλεπιδράσεις των d τροχιακών Mo και p τροχιακών S. Η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων βρέθηκε σύμφωνη με τα διαγράμματα της δομής ζωνών. Επιπλέον, μελετήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση και συναφείς ποσότητες, δηλαδή η σταθερά απορρόφησης και η ανάκλαση για bulk και single layer MoS₂. Μεταβάσεις εξιτονίων δεν παρατηρούνται καθότι η DFT λαμβάνει υπόψη τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μόνο (τα εξιτόνια αποτελούν δεσμευμένα ηλεκτρόνια και οπές μαζί), όμως βρέθηκε ότι το bulk MoS₂ έχει υψηλότερο συντελεστή απορρόφησης, και υψηλότερο ποσοστό στην ανάκλαση, συγκριτικά με το single layer.

Τέλος, βρέθηκαν τα διαγράμματα δομής ζωνών σε έκταση και συμπίεση 1,2, και 3% αντίστοιχα, στο single layer. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της συμπίεσης το ενεργειακό χάσμα (έμμεσο) μειώνεται, όχι τόσο απότομα όμως όσο μειώθηκε στην περίπτωση της έκτασης. Πιθανώς αυτό οφείλεται διότι στην έκταση αυξάνεται η απόσταση S-Mo και μειώνεται η απόσταση S-S. Όσον αφορά τη διηλεκτρική συνάρτηση, το συντελεστή απορρόφησης και την ανάκλαση, μελετήθηκαν σε 3% παραμόρφωση. Βρέθηκε ότι το single layer υπό 3% παραμόρφωση απορροφάει σε λίγο υψηλότερες ενέργειες απ'ότι εάν δε βρισκόταν υπό παραμόρφωση. Σε συμπίεση και παραμόρφωση απορροφάει το ίδιο. Το συμπιεσμένο κατά 3% single layer MoS₂ ανακλά περισσότερο απ'ότι το εκτεταμένο. Όλα τα αποτελέσματα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται η ιδέα που υποστηρίζεται από πολλούς επιστήμονες ότι το μονοστρωματικό θειούχο μολυβδένιο έχει πλούσιες οπτικές ιδιότητες, διότι είναι ημιαγωγός εξαιρετικά μικρού πάχους, άμεσου χάσματος, με οπτικές ιδιότητες που αναδεικνύονται καλύτερα όταν βρίσκεται υπό παραμόρφωση (έκταση κατά προτίμηση, αλλά σε εύλογα όρια). Για τους λόγους που προειπώθηκαν, το θειούχο μολυβδένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, κυρίως σε εφαρμογές νανοφωτονικών.

Η συγκεκριμένη έρευνα έχει παρουσιασθεί ήδη στο συνέδριο:

E-MRS (European Materials Research Society)

September 17-21

Warsaw University of Technology

Αναμένεται να παρουσιασθεί στο συνέδριο:

4th International Symposium on Transparent Conductive Materials – Heraklion (Crete, Greece), October 21-26, 2012

Βιβλιογραφία

- [1] E.N.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος I:Μέταλλα, ημιαγωγοί,μονωτές” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1997)
- [2] E.N.Οικονόμου “Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος II:Τάξη, αταξία,συσχετίσεις” (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2003)
- [3] Jaspit Singh “Οπτοηλεκτρονική” (Εκδόσεις Α.Τζιόλα Ε., Θεσσαλονίκη 1998)
- [4] R. G. Wyckoff “*Crystal Structures*” (John Wiley & Sons, 1969)
- [5] J. M. Thijssen “*Computational Physics*” (Cambridge University Press, 1999)
- [6] P. Frondelius “*Electronic, structural and chemical properties of gold clusters on ultra-thin oxide films*” (PhD thesis, Jyvaskyla University, Finland, 2009)
- [7] Mikkel V. Bollinger “*Structure and electronic properties of MoS₂ and metallic nano-scale systems*” (Ph.D. Thesis, September 2002, Center for Atomic-Scale Materials Physics, Department of Physics, Technical University of Denmark)
- [8] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli and Feng Wang, *Nano Lett.***2010**, *10*, 1271-1275
- [9] Kin Fai Mak, Chang gu Lee, James Hone, Lie Shan and Tony F. Heinz, *Physical Review Letters*, PRL **105**, 136805 (2010)
- [10] Eugene S. Kadantsev, Pawel Hawrylak, *Solid State Communications* 152 909-913,(2012)
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109812000889>)
- [11] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng and U. Schwingenschlogl, *Physical Review B* **84**, 153402 (2011)
- [12] John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang, *Physical Review B* **54**, Number 23 (15 December 1996-I)
- [13] Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, Valery Afanas'ev and Andre Stesmans, *Nano Research* **5(1)**, ISSN 1998-0124, CN 11-5974/O4 (2012)
- [13] <http://en.wikipedia.org>