



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

**ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΚΑΛΩΔΙΩΝ  
ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΩΣ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**ΔΗΜΗΤΡΗ Ε. ΚΑΛΤΣΑ**

**Επιβλέπων:** Λεωνίδα Τσέτσερης

Επίκουρος Καθηγητής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. - Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2011





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΚΑΛΩΔΙΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΩΣ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**ΔΗΜΗΤΡΗ Ε. ΚΑΛΤΣΑ**

**Επιβλέπων:** Λεωνίδας Τσέτσερης

Επίκουρος Καθηγητής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. - Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

Λεωνίδας Τσέτσερης  
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κωσταντίνος Παρασκευαΐδης  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Τσουκαλάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2011

(Υπογραφή)

.....

**ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΚΑΛΤΣΑΣ**

Μεταπτυχιακός Φοιτητής Ε.Μ.Π.

© 2011 – All rights reserved

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα νανοκαλώδια είναι νανοδιατάξεις ατόμων που έχουν εντυπωσιακή αναλογία μήκους-πάχους καθώς μπορούν να είναι εξαιρετικά λεπτά. Μελέτες έχουν δείξει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως φωτοβολταϊκές πλάκες, στην κατασκευή νανοτρανζίστορ, σε θερμοηλεκτρικά στοιχεία κ.ά. Χρησιμοποιήσαμε υπολογισμούς από πρώτες αρχές για να προσδιορίσουμε τις πιο σταθερές γεωμετρίες νανοκαλωδίων SiGe, των οποίων ο κατά μήκος άξονας βρίσκεται κατά την κρυσταλλική κατεύθυνση [111]. Το σχήμα αυτών των νανοκαλωδίων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου της κατασκευής Wulff. Μέσω της υδρογονοποίησης των επιφανειακών ακόρεστων δεσμών, οι χημικές αντιδράσεις με τα άτομα υδρογόνου εμφανίζουν τις διαδικασίες της αφαίρεσης και διάχυσης επηρεάζοντας άμεσα το σχήμα των νανοκαλωδίων. Επιπλέον, διερευνήσαμε την εξάρτηση της σταθερότητας των δομών από την κατανομή των ατόμων γερμανίου. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι είναι ενεργειακά προτιμητέο για τα άτομα γερμανίου να τοποθετηθούν στην επιφάνεια και η ανακατανομή αυτών των ατόμων επιδρά άμεσα στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοκαλωδίου. Ένας τρόπος να επηρεάσουμε αυτήν την ανακατανομή είναι η υδρογονοποίηση, καθώς η αδρανοποίηση της επιφάνειας με άτομα υδρογόνου εξαναγκάζει τα επιφανειακά άτομα γερμανίου να μετατοπιστούν σε υποεπιφανειακές θέσεις ή κοντά στο κέντρο του νανοκαλωδίου.

## ABSTRACT

Nanowires are nano-structures with an outstanding length-to-width ratio as they can be ultrathin. Research has shown that they can be used in many applications such as photovoltaic panels, development of nanotransistors, thermoelectric components, etc. We have used ab initio calculations to identify the most stable geometries of SiGe nanowires whose long axis is the crystalline [111] direction. The shape of these nanowires was determined using the method of Wulff construction. Upon hydrogenation of surface dangling bonds, chemical reactions with hydrogen atoms introduce the processes of etching and diffusion, resulting in the alteration of the equilibrium shape. Furthermore, we probed the dependence of nanowire stability on the distribution profile for Ge atoms. The calculations showed that it is energetically favorable for Ge atoms to aggregate at the surface and the re-distribution of these atoms affects the electronic properties of the nanowire. One way to control redistribution is hydrogenation as surface passivation with H atoms forces the Ge atoms of the nanowire facets to move into subsurface positions or towards the core of the nanowire.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	8
<b>1 ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΟΥΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DFT)</b>	
1.1 Πυκνότητα των ηλεκτρονίων.....	9
1.2 Θεμελίωση της DFT.....	9
1.3 Εξισώσεις Kohn-Sham.....	11
1.4 «Ανταλλαγή-Συσχέτιση».....	13
1.5 Ψευδοδυναμικά.....	16
1.6 Λογισμικό για υπολογισμούς DFT.....	18
<b>2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	
2.1 Βασικά χαρακτηριστικά του πυριτίου.....	23
2.2 Βασικά χαρακτηριστικά του γερμανίου.....	29
2.3 Κρυσταλλικές επιφάνειες.....	30
2.4 Βασικά χαρακτηριστικά του νανοκαλωδίου.....	34
2.5 Υδρογονοποίηση (Hydrogenation).....	37
2.6 Διάχυση-Αφαίρεση ατόμων.....	38
2.7 Πυκνότητα καταστάσεων νανοκαλωδίου από πυρίτιο.....	41
2.8 Κράματα πυριτίου-γερμανίου (SiGe).....	43
2.9 Υδρογονοποίηση γερμανίου.....	48
2.10 Πυκνότητα καταστάσεων κραμάτων SiGe.....	52
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	54
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	55

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από διαστημικούς ανελκυστήρες έως πιο αποδοτικές μπαταρίες, ή ακόμη και αντηλιακά, η επιστήμη των νανοδομών αποτελεί έναν από τους πιο πολλά υποσχόμενους τομείς της τεχνολογίας. Η νανοτεχνολογία παρέχει στην ανθρωπότητα την ευκαιρία να αλλάξει τον κόσμο με πολλούς ευεργετικούς τρόπους. Μπορεί να βελτιώσει υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση, αλλά και να δημιουργήσει καινούργια υλικά τα οποία έως τώρα ήταν αδύνατο να κατασκευαστούν. Τα πιο πολλά αντικείμενα κατασκευάζονται παίρνοντας μεγάλα κομμάτια υλικών και διαμορφώνοντάς τα. Στον κόσμο της νανοτεχνολογίας όμως, η κατασκευή μπορεί να ξεκινήσει με ένα άτομο και να χτιστεί προσθέτοντας σταδιακά περισσότερα. Η νανοεπιστήμη αποτελεί ακόμη έναν σχετικά νέο τομέα της τεχνολογίας, αλλά καθώς επεκτείνεται από την ιατρική έως υπολογιστές και αυτοκίνητα, είναι εντυπωσιακό να παρακολουθήσει κανείς την εξέλιξή της.

Το πλήθος των ατόμων σε ένα στερεό είναι της τάξης του  $10^{23}$ . Σε μια τέλεια κρυσταλλική δομή αυτά τα άτομα είναι τοποθετημένα περιοδικά σε συγκεκριμένες θέσεις. Η ακριβής επίλυση όμως της εξίσωσης του Schrödinger για ένα τέτοιο σύστημα αποτελεί ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων που παραμένει άλυτο μέχρι και σήμερα. Υπάρχουν όμως διάφορες τεχνικές οι οποίες με προσεγγίσεις και απλοποιήσεις προσπαθούν να δώσουν απαντήσεις στα χαρακτηριστικά κρυσταλλικών δομών. Με τη χρήση υπολογιστών τέτοια συστήματα μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά και να δώσουν αποτελέσματα που πολλές φορές περιέχουν σφάλμα κάτω του 1% σε σχέση με το πείραμα. Μια τέτοια θεωρία αποτελεί και η θεωρία DFT (Density Functional Theory) ή αλλιώς Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας, η οποία αντί να επιλύει την εξίσωση Schrödinger για κάθε σωματίδιο του κρυστάλλου, απλοποιεί τις κβαντομηχανικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας ως μεταβλητή μια βαθμωτή συνάρτηση, την πυκνότητα των ηλεκτρονίων.



## ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΟΥΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DFT)

### 1.1 Πυκνότητα των Ηλεκτρονίων

Σε μια πρωτοποριακή προσέγγιση στο πρόβλημα των πολλών σωματιδίων οι Hohenberg, Kohn και Sham<sup>[1],[2]</sup> ανέπτυξαν μια θεωρία που επηρέασε δραματικά τον τρόπο με τον οποίο προσδιορίζονται οι βασικές ιδιότητες των μορίων και των στερεών, την *Θεωρία Συναρτησιοειδούς της Πυκνότητας* (Density Functional Theory ή αλλιώς DFT). Έδειξαν ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην βασική κατάσταση ενός κβαντικού συστήματος πολλών σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ως μια «βασική μεταβλητή». Όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι μοναδιαία συναρτησιοειδή της πυκνότητας της βασικής κατάστασης. Η ιδέα είναι να μην χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση των πολλών σωματιδίων του Schrödinger και άρα την κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ , αλλά να προχωρήσουμε διατυπώνοντας το πρόβλημα σε μια μορφή όπου υπεισέρχεται η συνολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων  $n(\mathbf{r})$ . Έτσι αντί να ξεκινήσουμε κάνοντας δραστικές προσεγγίσεις στη συμπεριφορά του συστήματος, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των θεωριών Hartree και Hartree-Fock, μπορούμε να κατασκευάσουμε τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις επακριβώς και να εμφανίσουμε απλοποιήσεις όπου αυτές χρειάζονται. Πρόκειται για μια σημαντική απλοποίηση στο πρόβλημα εφ' όσον η κυματοσυνάρτηση των πολλών σωματιδίων δεν χρειάζεται να προσδιοριστεί. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων ορίζεται ως εξής:

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

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

### 1.2 Θεμελίωση της DFT

Η DFT θεμελιώθηκε με το λεγόμενο θεώρημα Kohn-Hohenberg<sup>[1]</sup> σύμφωνα με το οποίο η πυκνότητα των ηλεκτρονίων  $n(\mathbf{r})$  ορίζεται μονοσήμαντα από το εξωτερικό δυναμικό  $V(\mathbf{r})$  δηλαδή το δυναμικό των ιόντων του στερεού. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί<sup>[1-3]</sup> με εις άτοπον απαγωγή θεωρώντας αρχικά πως δύο διαφορετικά δυναμικά  $V(\mathbf{r})$  και  $V'(\mathbf{r})$  μπορούν να ορίσουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n(\mathbf{r})$ . Θεωρούμε πως τα δύο δυναμικά διαφέρουν μεταξύ τους με μη τετριμμένο τρόπο, δηλαδή πέρα από μια σταθερά. Έστω δύο συστήματα με Χαμιλτονιανές τις  $\hat{H}$  και  $\hat{H}'$  που περιλαμβάνουν τα δυναμικά  $V(\mathbf{r})$

και  $V'(\mathbf{r})$  αντίστοιχα. Τα  $\hat{H}$  και  $\hat{H}'$  έχουν ολικές ενέργειες  $E$  και  $E'$  και κυματοσυναρτήσεις  $\Psi$  και  $\Psi'$  αντίστοιχα. Έχουμε:

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

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

$$E < E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle$$

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

$$E' < E - \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle$$

Προσθέτοντας τις δύο εξισώσεις παίρνουμε:

$$E + E' < E + E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi \rangle$$

Οι δύο τελευταίοι όροι μπορούν να γραφούν:

$$\int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad \begin{matrix} n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \\ = 0 \end{matrix}$$

όμως η έκφραση μηδενίζεται λόγω της αρχικής μας υπόθεσης ότι τα δύο διαφορετικά δυναμικά ορίζουν την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων.

Από την ανισότητα και με το αποτέλεσμα της εξίσωσης καταλήγουμε στο αποτέλεσμα:

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

το οποίο είναι φυσικά λανθασμένο. Συνεπώς η αρχική μας υπόθεση για τις πυκνότητες δεν μπορεί να είναι σωστή. Έτσι αποδείξαμε ότι υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία πυκνότητας  $n(\mathbf{r})$  με εξωτερικό δυναμικό  $V(\mathbf{r})$ .

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

Άρα ισχύει:

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

δηλαδή αυτή η έκφραση είναι ένα γενικό συναρτησιοειδές<sup>[3]</sup> της πυκνότητας. Αν προσθέσουμε και την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το ιοντικό δυναμικό συμπεραίνουμε ότι και η ενέργεια είναι ένα συναρτησιοειδές της πυκνότητας:

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

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

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

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

### 1.3 Εξισώσεις Kohn-Sham

Η προσέγγιση των Kohn-Sham<sup>[2]</sup> περιλαμβάνει την αντικατάσταση του συστήματος των πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με ένα άλλο βοηθητικό σύστημα που μπορεί να λυθεί πιο εύκολα. Η υπόθεση των Kohn-Sham θεωρεί ότι η πυκνότητα της βασικής κατάστασης του αρχικού συστήματος είναι ίση με αυτήν ενός άλλου επιλεγμένου μη αλληλεπιδρώντος συστήματος που οδηγεί σε επιλύσιμες εξισώσεις. Όλοι οι περίπλοκοι όροι της αλληλεπίδρασης πολλών σωματιδίων απορροφούνται σε ένα συναρτησιοειδές «ανταλλαγής-συσχέτισης» της πυκνότητας ("exchange-correlation" functional). Έτσι μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα και η ενέργεια της βασικής κατάστασης του αρχικού συστήματος με όση ακρίβεια περιλαμβάνεται στις προσεγγίσεις του όρου ανταλλαγής-συσχέτισης. Το βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι δεν χρειάζεται να ερμηνεύσουμε αυτές τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις ως ηλεκτρόνια αλλά ως πλασματικά φερμιονικά σωματίδια που έχουν την ίδια πυκνότητα με αυτή των πραγματικών ηλεκτρονίων. Αυτά τα φανταστικά σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν μη αλληλεπιδρώντα, κάτι που απλοποιεί ιδιαιτέρως το πρόβλημα εφ' όσον η συμπεριφορά τους δεν περιπλέκεται με αλληλεπιδράσεις. Αυτή η

αντιμετώπιση έχει οδηγήσει σε πολύ χρήσιμες προσεγγίσεις που τώρα αποτελούν τη βάση για τους υπολογισμούς από «πρώτες αρχές», όπως αποκαλούνται (“ab initio” ή “first-principles”).

Το συναρτησιοειδές της ενέργειας (εκτός του ιοντικού δυναμικού) γράφεται<sup>[3]</sup>:

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

όπου ο πρώτος όρος

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

είναι η κινητική ενέργεια, η οποία μπορεί να γραφεί σε αυτή τη μορφή λόγω της μη αλληλεπίδρασης των σωματιδίων.

Ο δεύτερος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb την οποία γράφουμε ξεχωριστά από την ολική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Εξ ορισμού οι όροι που περισεύουν είναι οι αλληλεπιδράσεις λόγω «ανταλλαγής» και «συσχέτισης», τους οποίους συμπύσσουμε σε έναν όρο ο οποίος είναι και αυτός συναρτησιοειδές της πυκνότητας  $n(\mathbf{r})$ . Αυτός ο όρος  $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$  περιλαμβάνει όλα τα χαρακτηριστικά του προβλήματος των πολλών σωματιδίων.

Χρησιμοποιώντας θεωρία μεταβολών καταλήγουμε στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις:

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

όπου  $\varepsilon_i$  οι πολλαπλασιαστές Lagrange και το ενεργό δυναμικό<sup>[3]</sup> δίνεται από:

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

Αυτές οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham και τα μονοσωματιδιακά τροχιακά  $\varphi_i(\mathbf{r})$  που αποτελούν τις λύσεις τους ονομάζονται τροχιακά Kohn-Sham. Το ενεργό δυναμικό είναι συνάρτηση της πυκνότητας, η οποία όμως εξαρτάται από όλα τα μονοσωματιδιακά τροχιακά. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί υπολογιστικά θεωρώντας κάποια αρχικά τροχιακά, λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham για να βρούμε κάποια καινούργια τροχιακά και επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία μέχρι έναν ικανοποιητικό βαθμό αυτόσυνέπειας.

#### 1.4 “Ανταλλαγή-Συσχέτιση”

Αυτό που λείπει όμως είναι να προσδιορίσουμε τη μορφή του  $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ . Σε μια πρώτη προσέγγιση για τη δομή των στερεών τα ηλεκτρόνια μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα ομοιογενές ιοντικό δυναμικό (μοντέλο Jellium). Μπορούμε να θεωρήσουμε πως η μόνη άλλη αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων πέρα από την αλληλεπίδραση Coulomb είναι η «ανταλλαγή». Η συνεισφορά στην ενέργεια της «ανταλλαγής» μέσω της θεωρίας Hartree-Fock για ένα ομοιογενές σύστημα είναι<sup>[3]</sup>:

$$E^X = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F N$$

όπου  $k_F$  η ορμή Fermi του ελεύθερου ηλεκτρονίου και  $N$  ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Ο Slater<sup>[4]</sup> πρώτος το 1951 γενίκευσε αυτήν την εξάρτηση στις περιπτώσεις ανομοιογενούς πυκνότητας. Χρησιμοποιώντας την πυκνότητα ( $N = \int n d\mathbf{r}$ ) μπορούμε να γράψουμε:

$$E^X[n] = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} \int k_F n d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [n]^{1/3} n d\mathbf{r}$$

Γενικεύοντας για περιπτώσεις όπου η πυκνότητα δεν είναι ομοιογενής και θεωρώντας ότι ισχύει η ίδια έκφραση γράφουμε:

$$E^X[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon^X[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

όπου

$$\epsilon^X[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

Οι εξισώσεις αυτές μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε τον όρο  $\frac{\delta E^X[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$  που χρειαζόμαστε για να περιγράψουμε το φαινόμενο της «ανταλλαγής» στην έκφραση του ενεργού δυναμικού.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε:

$$\frac{\delta E^X[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial n(\mathbf{r})} \{ \epsilon^X[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \} = \frac{4}{3} \epsilon^X[n(\mathbf{r})] = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

Με αυτή την ανάλυση βρίσκουμε την διόρθωση στο ενεργό δυναμικό εάν τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούσαν μόνο μέσω της αρχής του Pauli, η οποία διόρθωση είναι μια ακριβής λύση με βάση τις μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Όμως γνωρίζουμε ότι τα ηλεκτρόνια, εκτός της απαγορευτικής αρχής, αλληλεπιδρούν και μέσω του δυναμικού Coulomb, απωθητικά μεταξύ τους και ελκτικά με τα ιόντα του κρυστάλλου. Η κίνηση κάθε ηλεκτρονίου όμως εξαρτάται από την κίνηση όλων των υπολοίπων ηλεκτρονίων, η οποία περιλαμβάνει με τη σειρά της όλες τις συσχετίσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους αποτελώντας έτσι ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων. Αυτή η διόρθωση στο ενεργό δυναμικό, όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, ονομάζεται «συσχέτιση» (“correlation”) και είναι αποτέλεσμα του μεγάλου εύρους της αλληλεπίδρασης Coulomb. Συνεπώς το συνολικό δυναμικό που νιώθουν τα «φανταστικά» σωματίδια λόγω των αλληλεπιδράσεων πολλών σωματιδίων δεν μπορεί να περιγραφεί μόνο μέσω της «ανταλλαγής».

Εφ’ όσον δεν αρκεί η «ανταλλαγή», τι θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί στην έκφραση του  $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$  για να περιγραφούν όλα τα χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων των πολλών σωματιδίων; Η απάντηση σε αυτή την ερώτηση δεν έχει δοθεί και αποτελεί μέχρι και σήμερα πεδίο ενεργούς έρευνας. Υπάρχουν όμως πολλά μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν τη δομή των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό.

Ο Slater<sup>[4]</sup> πρώτος εισήγαγε τον όρο “α” σε μια προσπάθεια να περιγράψει την συσχέτιση των ηλεκτρονίων καταλήγοντας στις εκφράσεις του πίνακα 1.1. Μερικά άλλα παραδείγματα τέτοιων μοντέλων παρουσιάζονται στον ίδιο πίνακα και σε όλες αυτές τις εκφράσεις το συναρτησιοειδές της «συσχέτισης-ανταλλαγής» γράφεται<sup>[3]</sup> ως:

$$E^{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \{ \epsilon^X[n(\mathbf{r})] + \epsilon^{cor}[n(\mathbf{r})] \} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Συναρτησιοειδή της ενέργειας συσχέτισης και δυναμικά

«ανταλλαγής-συσχέτισης» σε διάφορα μοντέλα<sup>[3]</sup>

Μοντέλο	$\epsilon^{cor}[n(\mathbf{r})]$	$V^{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$
Exchange	0	$\frac{4}{3}\epsilon^X$
Slater <sup>[4]</sup>	$\left(\frac{3}{2}\alpha - 1\right)\epsilon^X$ $\alpha = 0.7$ (typical value)	$2\alpha\epsilon^X$
Wigner	$A(B + r_s)^{-1}$ $A = 0.884, B = 7.8$	$\frac{4}{3}\epsilon^X[1 + Br_s \ln(1 + Ar_s^{-1})]$ $A = 21, B = 0.0368$
H-L <sup>[5]</sup>		
P-Z <sup>[6]</sup>	$A_1 + A_2 r_s + [A_3 + A_4 r_s] \ln(r_s)$ $r_s < 1$ $A_1 = -0.096, A_2 = -0.0232$ $A_3 = 0.0622, A_4 = 0.004$ $B_1[1 + B_2\sqrt{r_s} + B_3 r_s]^{-1}$ $r_s \geq 1$ $B_1 = -0.2846, B_2 = 1.0529$ $B_3 = 0.3334$	
<p>Το <math>r_s</math> είναι η ακτίνα της σφαίρας της οποίας ο όγκος αντιστοιχεί στον μέσο όγκο ανά ηλεκτρόνιο</p> $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = n^{-1}$		

Όμως, οποιαδήποτε έκφραση που εξαρτάται μόνο από την τιμή της πυκνότητας  $n(\mathbf{r})$  σε κάποια θέση " $\mathbf{r}$ " (τοπική προσέγγιση-local density approximation) πιθανώς να μην είναι επαρκής για να περιγράψει τον όρο «συσχέτισης-ανταλλαγής» που εκ φύσεως είναι αλληλεπίδραση μεγάλου εύρους. Στον τομέα της έρευνας υπάρχουν προσπάθειες να γραφτούν εκφράσεις για το  $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$  που δεν εξαρτώνται μόνο από την πυκνότητα  $n(\mathbf{r})$  αλλά και από τις παραγώγους της σε κάποια θέση " $\mathbf{r}$ " (generalized gradient approximation).

Το πιο γνωστό ίσως τέτοιο παράδειγμα είναι το συναρτησιοειδές του Becke<sup>[7]</sup> το οποίο είναι της μορφής:

$$F_x = 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \beta \frac{x(\mathbf{r})^2}{1 + 6\beta x(\mathbf{r}) \sinh^{-1} x(\mathbf{r})}$$

όπου  $\beta = 0.0042$  και  $x(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})^{4/3}}$

Όπως βλέπουμε, η περιγραφή της «συσχέτισης» με έναν ρεαλιστικό τρόπο αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα. Στις σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους ο όρος «συσχέτισης-ανταλλαγής» προσαρμόζεται για διαφορετικές πυκνότητες με βάση την θεωρία πολλών σωματιδίων ή προσομοιώσεις Quantum Monte Carlo<sup>[31]</sup> αναλόγως με το σύστημα που μελετάται.

### 1.5 Ψευδοδυναμικά

Στις προηγούμενες ενότητες περιγράψαμε πώς το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων μπορεί να γραφεί ως ένα σύνολο μονοσωματιδιακών εξισώσεων που μπορούν να επιλυθούν με τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Για να λυθούν οι εξισώσεις αυτές πρέπει να προσδιοριστεί και το ιοντικό δυναμικό. Ένα πρώτο βήμα προς αυτή την κατεύθυνση είναι να χωρίσουμε την πυκνότητα σε δύο μέρη, των ηλεκτρονίων που βρίσκονται περιορισμένα κοντά στον πυρήνα και των ηλεκτρονίων σθένους. Καθώς τα ηλεκτρόνια του πυρήνα δεν εκτείνονται πολύ μακριά από αυτόν δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τα υπόλοιπα ιόντα του στερεού, δηλαδή νιώθουν κατά κύριο λόγο το δυναμικό του ατόμου στο οποίο ανήκουν. Αντίθετα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι πιο «ελεύθερα» να κινηθούν και οι κυματοσυναρτήσεις τους εκτείνονται μακριά από τον πυρήνα. Έτσι η συμμετοχή των ηλεκτρονίων σθένους στην συνολική πυκνότητα κυριαρχεί μακριά από τον πυρήνα ενώ είναι ασήμαντη κοντά σε αυτόν. Λόγω αυτού του διαχωρισμού μπορεί να εφαρμοστεί μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος, γνωστή ως *μέθοδος ψευδοδυναμικών*<sup>[8]</sup> (*pseudopotential*), όπου επιτρέπει να «αφαιρούνται» τα ηλεκτρόνια του πυρήνα και ταυτόχρονα δημιουργεί ένα πιο ομαλό δυναμικό για τα ηλεκτρόνια σθένους.

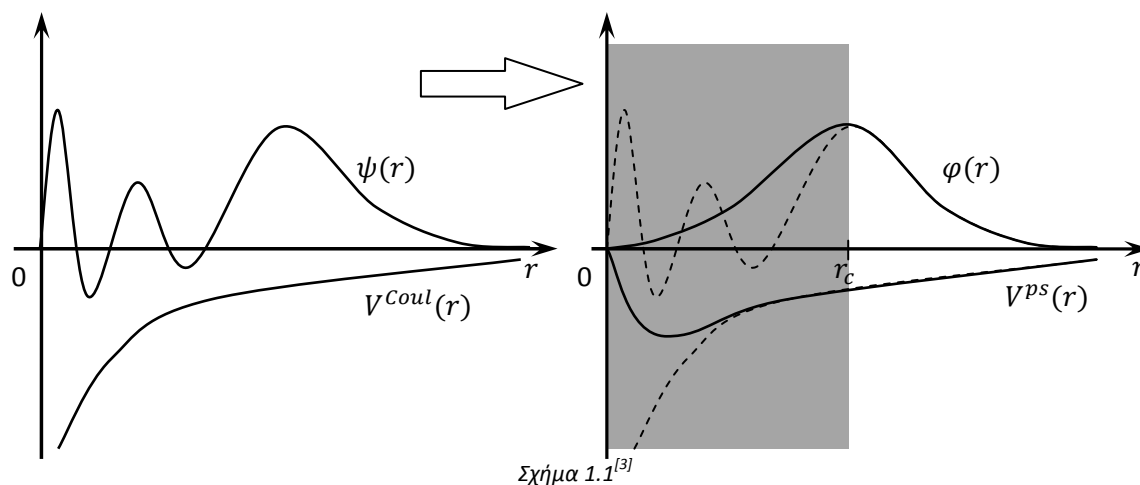
Οι καινούργιες καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους ονομάζονται ψευδοκαταστάσεις και συνοπτικά έχουν δύο πολύ χρήσιμα χαρακτηριστικά:

- μηδενική επικάλυψη με τις καταστάσεις του πυρήνα
- ίδιες ιδιοτιμές με τις αρχικές καταστάσεις σθένους.



Οι ψευδοκαταστάσεις νιώθουν ένα ελκτικό δυναμικό Coulomb που θωρακίζεται («shielded») από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων κοντά στη θέση του πυρήνα. Το ψευδοδυναμικό είναι πιο ομαλό και δεν έχει την ασυνέχεια του  $1/r$ . Μακριά από τον πυρήνα οι κυματοσυναρτήσεις των εσωτερικών στοιβάδων χάνονται οπότε τα ηλεκτρόνια σθένους νιώθουν ένα ελκτικό δυναμικό Coulomb από ένα ιόν που αποτελείται από τον πυρήνα μαζί με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Σε αυτή την εξωτερική περιοχή είναι που τα ηλεκτρόνια σθένους αλληλεπιδρούν για να δημιουργήσουν τους δεσμούς του στερεού. Συνεπώς οι ψευδοκυματοσυναρτήσεις απλοποιούν την εικόνα για τις θέσεις κοντά στον πυρήνα ενώ ταυτόχρονα κρατούν όλα τα βασικά χαρακτηριστικά που χρειάζεται για να περιγραφεί η συμπεριφορά του στερεού.

Η κατασκευή τέτοιων ψευδοδυναμικών αποτελεί από μόνη της έναν τομέα στη Φυσική και μέσα από την προσεκτική δουλειά πολλών φυσικών τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κατασκευαστεί ψευδοδυναμικά για τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Για να βρεθεί η μορφή των ψευδοδυναμικών<sup>[8]</sup>, αρχικά επιλύονται αυτοσυνεπώς οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις για όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου. Για κάθε κατάσταση σθένους κρατάμε μόνο το μέρος της κυματοσυνάρτησης λίγο πριν το τελευταίο μέγιστο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1<sup>[3]</sup>.



Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής μιας ψευδοκυματοσυνάρτησης  $\varphi(r)$  και ενός ψευδοδυναμικού  $V^{ps}(r)$  ξεκινώντας από την πραγματική κυματοσυνάρτηση σθένους  $\psi(r)$  και το πραγματικό δυναμικό Coulomb  $V^{Coul}(r)$ . Το  $r_c$  είναι το κατώφλι πέρα από το οποίο η κυματοσυνάρτηση και το δυναμικό δεν επηρεάζονται.

Η αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων σε αυτό το τμήμα προκαλεί την αλληλεπίδραση που κρατά τα άτομα στις κρυσταλλικές θέσεις. Το υπόλοιπο μέρος της κυματοσυνάρτησης (διακεκομμένη γραμμή) περιλαμβάνει τη συμπεριφορά κοντά στον πυρήνα, που όπως περιγράφηκε δεν είναι τόσο σημαντική για τις ιδιότητες των στερεών.

Συνεπώς, η πραγματική λύση για αποστάσεις μέχρι μια ακτίνα κατωφλίου  $r_c$  (“cutoff radius”) μπορεί να αντικατασταθεί με μια πιο ομαλή συνάρτηση που δεν περιέχει μηδενισμούς αλλά καταλήγει στο μηδέν στην αρχή των αξόνων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί παίρνοντας συνδυασμούς ομαλών συναρτήσεων και προσαρμόζοντάς τις ώστε στην απόσταση κατωφλίου  $r_c$  να υπάρχει συνέχεια της κυματοσυνάρτησης, συνέχεια των πρώτων και δεύτερων παραγώγων της και υπολογίζοντας πάντα η συνολική κυματοσυνάρτηση να είναι κανονικοποιημένη. Έχοντας αυτήν την λύση, η εξίσωση Schrödinger μπορεί να αναστραφεί ώστε να βρεθεί το δυναμικό που θα έδινε μια τέτοια κυματοσυνάρτηση. Αυτό είναι το επιθυμητό ψευδοδυναμικό το οποίο αναπαράγει τη σωστή συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους για αποστάσεις μακριά από τον πυρήνα, ενώ παραμένει ομαλό και χωρίς κρίσιμα σημεία κοντά σε αυτόν.

## 1.6 Λογισμικό για υπολογισμούς DFT

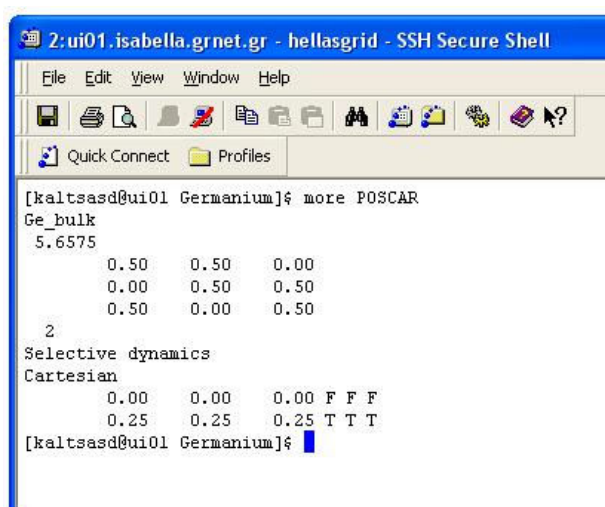
Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές σε προσομιώσεις υπολογιστή χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Ο κώδικας του VASP ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του '80 βασισμένο σε ένα άλλο πρόγραμμα, το CASTEP<sup>[33]</sup>. Έκτοτε, όμως, έχει «μεταφραστεί» σε FORTRAN 90 και έχει αναβαθμιστεί σε νέες εκδόσεις<sup>[33]</sup> όπου σταδιακά του έχει προστεθεί «καινούργια» φυσική καθώς και δυνατότητα παράλληλης επεξεργασίας. Είναι βασισμένο στην θεωρία DFT και πραγματοποιεί υπολογισμούς χρησιμοποιώντας σύνολα βάσης επιπέδων κυμάτων (plane-wave basis set), ψευδοδυναμικά διαφόρων ειδών καθώς και συναρτησιοειδή (functional) που μπορεί να είναι είτε τοπικής προσέγγισης (LDA), είτε διορθωμένα για την κλίση της πυκνότητας (GGA). Πρόκειται για ένα πρόγραμμα με πάνω από 90000 γραμμές κώδικα.

Η δυνατότητα παράλληλης επεξεργασίας είναι αυτή που κάνει το VASP ένα τόσο χρήσιμο εργαλείο στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί χρειάστηκε πρόσβαση στο ελληνικό δίκτυο υπολογιστών, το Hellasgrid. Πρόκειται για μια υποδομή πλέγματος (grid infrastructure) που αποτελείται από ένα ενδιάμεσο λογισμικό που ενοποιεί επεξεργαστές, αποθηκευτικούς πόρους και βάσεις δεδομένων για έναν αποτελεσματικό διαμοιρασμό ανάμεσα στους χρήστες. Για να αποκτηθεί η πρόσβαση στο Hellasgrid χρειάστηκε μια διαδικασία εγγραφής και στη συνέχεια εξοικείωση με τον τρόπο που στέλνονται και εκτελούνται οι υπολογισμοί.

Το VASP χρειάζεται πάντα τουλάχιστον τέσσερα αρχεία:

- 1) *POSCAR*: περιλαμβάνει τα στοιχεία της γεωμετρίας του συστήματος, π.χ. τις θέσεις των ατόμων κτλ.
- 2) *POTCAR*: το παίρνουμε από μια βάση δεδομένων και περιέχει τα ψευδοδυναμικά και τα συναρτησιοειδή που θα χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς.
- 3) *KPOINTS*: περιλαμβάνει πληροφορίες σχετικά με το σύνολο των σημείων  $k$  που θα χρησιμοποιηθούν.
- 4) *INCAR*: είναι η βασική είσοδος του προγράμματος και περιλαμβάνει όλες τις ρυθμίσεις και τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν. (π.χ. ενέργεια αποκοπής, κριτήριο σύγκλισης, τρόπος ολοκλήρωσης της ζώνης Brillouin κ.α.)

Για μια πρώτη επαφή με το πρόγραμμα υπολογίστηκαν κάποια βασικά χαρακτηριστικά απλών συστημάτων, συγκεκριμένα για έναν κρύσταλλο πυριτίου και έναν κρύσταλλο γερμανίου. Τα στοιχεία της δομής του διαμαντιού εισάγονται στο αρχείο *POSCAR* που περιέχει τη γεωμετρία του συστήματος και έχει τη μορφή:



```
[kaltsas@ui01 Germanium]$ more POSCAR
Ge_bulk
5.6575
      0.50   0.50   0.00
      0.00   0.50   0.50
      0.50   0.00   0.50

2
Selective dynamics
Cartesian
      0.00   0.00   0.00 F F F
      0.25   0.25   0.25 T T T
[kaltsas@ui01 Germanium]$
```

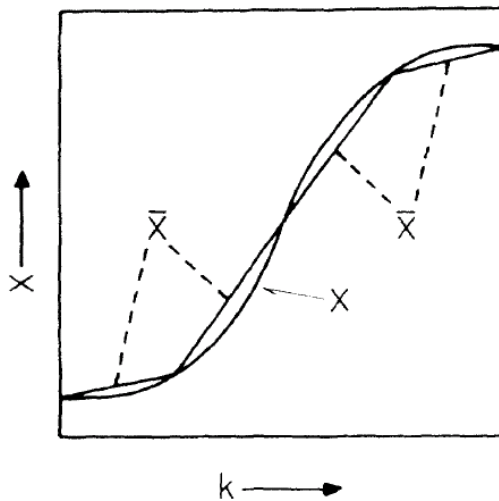
Σχήμα 1.2

Τα περιεχόμενα ενός αρχείου εισόδου POSCAR του προγράμματος VASP. Περιλαμβάνει τα στοιχεία της γεωμετρίας του συστήματος για το οποίο πραγματοποιείται ο υπολογισμός. (θέσεις ατόμων, σταθερά πλέγματος κ.α.)

Το αρχείο *POTCAR* περιέχει τα ψευδοδυναμικά και τα συναρτησιοειδή για κάθε «είδος» ατόμου στο σύστημα και δίνονται έτοιμα από μια βάση δεδομένων όπου βρίσκονται συγκεντρωμένες οι λεπτομέρειες για τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η κατασκευή των ψευδοδυναμικών είναι μια δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, οπότε αρκούμαστε στην απλή χρήση τους καθώς αυτές οι βάσεις δεδομένων αναβαθμίζονται κάθε φορά που επισημαίνεται και αντιμετωπίζεται κάποιο πρόβλημα.

Το αρχείο *KPOINTS* περιέχει λεπτομέρειες για τα σημεία  $k$  που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς. Για ένα περιοδικό σύστημα, τα ολοκληρώματα στον πραγματικό χώρο που εκτείνονται σε όλο το σύστημα αντικαθίστανται από ολοκληρώματα που υπολογίζονται στην πρώτη ζώνη Brillouin στον αντίστροφο χώρο, βάσει του θεωρήματος Bloch. Τέτοια ολοκληρώματα υπολογίζονται αθροίζοντας τις τιμές των συναρτήσεων σε έναν συγκεκριμένο αριθμό σημείων της ζώνης Brillouin, που ονομάζεται πλέγμα  $k$ -σημείων ( $k$ -point mesh). Η επιλογή του πλέγματος δεν είναι μονοσήμαντη καθώς για κάθε σύστημα μπορεί να χρειαστεί διαφορετικός αριθμός ή και διαφορετική συμμετρία σημείων  $k$ .

- Οι Monkhorst και Pack<sup>[9]</sup> πρότειναν τα  $k$ -σημεία να είναι ομοιογενώς επιλεγμένα στη ζώνη Brillouin, με στήλες και γραμμές  $k$ -σημείων επιλεγμένα παράλληλα στα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστροφου χώρου. Λόγω της συμμετρίας του πλέγματος ορισμένα σημεία  $k$  είναι ισοδύναμα οπότε ο υπολογισμός γίνεται μόνο για όσα χρειάζεται μέσα στην ελάχιστη δυνατή ζώνη Brillouin (“Irreducible Brillouin Zone”)
- Έναν άλλο τρόπο ολοκλήρωσης αποτελεί η μέθοδος τετραέδρων (“Tetrahedron method”) όπου η πρώτη ζώνη Brillouin χωρίζεται σε τετράεδρα και η ολοκληρώσιμη συνάρτηση προσεγγίζεται γραμμικά στις περιοχές μέσα στα τετράεδρα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3 (“linear interpolation”). Για να αποφευχθούν λάθη στους υπολογισμούς χρειάζονται τουλάχιστον 4  $k$ -σημεία και το σημείο  $\Gamma$  πρέπει να συμπεριλαμβάνεται πάντα. Αυτή η μέθοδος συνήθως υπερεκτιμά η υποτιμά την πραγματική τιμή της συνάρτησης, όμως υπάρχουν διορθώσεις που μπορούν να γίνουν (όπως η μέθοδος Blöchl<sup>[10]</sup>).



Σχήμα 1.3

Σχηματική αναπαράσταση της γραμμικής προσέγγισης τετραέδρων<sup>[10]</sup>. Η πρώτη ζώνη Brillouin χωρίζεται σε τετράεδρα και η πραγματική συνάρτηση  $X$  που πρέπει να υπολογιστεί αντικαθίσταται από μια γραμμική συνάρτηση  $\bar{X}$  στις περιοχές μέσα σε αυτά.

Το αρχείο INCAR είναι το κεντρικό αρχείο εισόδου του VASP και «επιλέγει» τί υπολογισμοί θα πραγματοποιηθούν και με ποιον τρόπο. Περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, οι περισσότερες εκ των οποίων είναι κατάλληλα προεπιλεγμένες από το VASP ώστε ένας χρήστης που δεν είναι επαρκώς εξοικειωμένος με το πρόγραμμα να μπορεί να το χρησιμοποιήσει.

```
[kaltsasd@ui01 Silicon]$ more INCAR
general:
SYSTEM = Ge Bulk           !comment- title of file
ISTART = 0                 !0 start from scratch
ICHARG = 2                 !2 superposition atoms
ISMEAR = 1                !Methfessel-Paxton scheme
SIGMA = 0.1               !width smearing
EDIFF = 1.0E-6            !electronic convergence criterium
EDIFFG = -0.001           !ionic relaxation stops if all
                           !forces are smaller tha lmeV
PREC = HIGH                !High precision
LWAVE = .TRUE              !write the WAVECAR file
LCHARG = .TRUE             !write the CHGCAR file
LVTOT = .FALSE            !do not write the potential file
ENCUT = 350               !kinetic energy cutoff
ISIF = 2                   !relax ions only

dynamics:
IBRION = 2                 !2 Conjugate Gradient method
NSW = 100                 !No more than 100 ionic steps
[kaltsasd@ui01 Silicon]$
```

Σχήμα 1.4

Τα περιεχόμενα ενός αρχείου εισόδου INCAR του προγράμματος VASP. Περιλαμβάνει όλες τις ρυθμίσεις και τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν. (π.χ. ενέργεια αποκοπής, κριτήριο σύγκλισης, τρόπος ολοκλήρωσης της ζώνης Brillouin κ.α.)

Τα ISMEAR και SIGMA προσδιορίζουν τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται τα ολοκληρώματα στα όρια της ζώνης Brillouin. Οι ασυνέχειες στα σημεία αυτά μπορούν να προσεγγιστούν με ομαλές ολοκληρώσιμες συναρτήσεις και η συγκεκριμένη μέθοδος Methfessel-Paxton<sup>[11]</sup> χρησιμοποιεί πολυώνυμα του Hermite.

Το EDIFF αποτελεί το κριτήριο σύγκλισης. Οι υπολογισμοί για τους ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας διακόπτονται όταν η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σε δύο διαδοχικά βήματα είναι λιγότερη από αυτό το νούμερο.

Το EDIFFG επίσης διακόπτει τους υπολογισμούς αλλά για τους ιοντικούς βαθμούς ελευθερίας, όταν οι δυνάμεις γίνουν μικρότερες από 0.001 eV.

Το ENCUT προσδιορίζει τον αριθμό των επίπεδων κυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση. Όλα τα επίπεδα κύματα με κινητική ενέργεια λιγότερη του ENCUT συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς.

Το IBRION προσδιορίζει τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι μοριακές δυνάμεις. Η "Conjugate Gradient Method"<sup>[32]</sup> είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αριθμητική επίλυση γραμμικών συστημάτων.

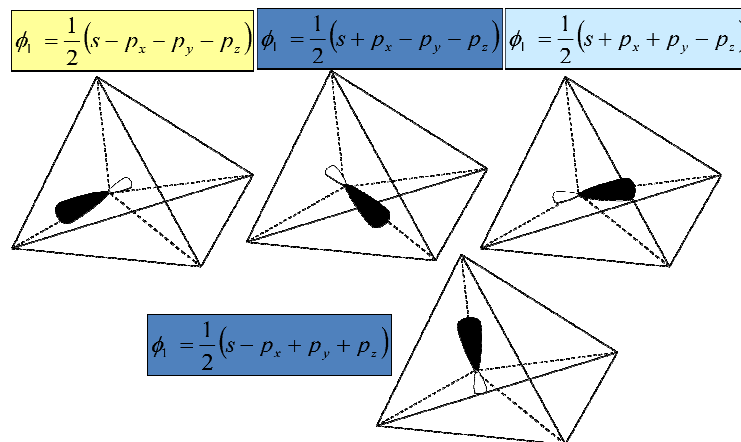
Όπως είναι κατανοητό, το αρχείο INCAR περιλαμβάνει περίπλοκες μεταβλητές για τον τρόπο με τον οποίο γίνονται οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές, και βασίζεται σε αποτελέσματα έρευνας που έχει γίνει σε διάφορους τομείς στη Φυσική και τα Μαθηματικά. Για τους περισσότερους υπολογισμούς μπορούν να βρεθούν στο διαδίκτυο οι κατάλληλες τιμές που πρέπει να χρησιμοποιηθούν ανάλογα με το σύστημα, και στην ιστοσελίδα του VASP [<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>] υπάρχουν περισσότερες λεπτομέρειες για το τι κάνει ακριβώς η κάθε μία.

Για έναν υπολογισμό εισάγονται τα τέσσερα αρχεία που περιγράφηκαν σε ένα φάκελο στο σύστημα του Hellasgrid και στέλνονται για παράλληλη επεξεργασία σε κάποιο από τα ενεργά μηχανήματα. Μετά την ολοκλήρωση του προγράμματος η επιτυχία της προσομοίωσης επιβεβαιώνεται μέσω κάποιων αρχείων που ελέγχουν για πιθανά σφάλματα και γίνεται επεξεργασία των αποτελεσμάτων των υπολογισμών. Με τη βοήθεια κάποιων scripts τα αποτελέσματα αρχειοθετούνται και από αυτά εξάγονται η ενέργεια, οι ενεργειακές ζώνες, η πυκνότητα καταστάσεων κ.ά. Γίνεται επίσης απεικόνιση του συστήματος μέσω του προγράμματος JMOL, το οποίο παίρνει τις συντεταγμένες όλων των ατόμων από ένα αρχείο και τα τοποθετεί στις αντίστοιχες θέσεις δίνοντας μια άμεση τρισδιάστατη εικόνα της μορφής του στερεού.

## ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 2.1 Βασικά χαρακτηριστικά του πυριτίου

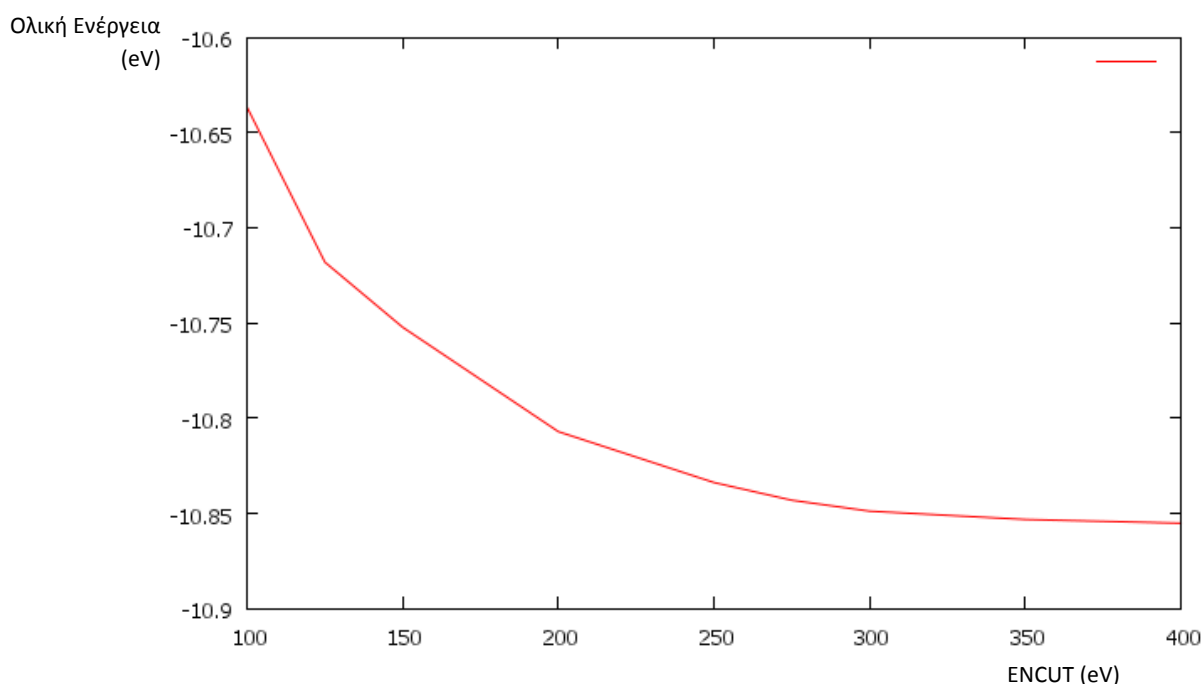
Το άτομο του πυριτίου (Si) έχει συνολικά δεκατέσσερα ηλεκτρόνια από τα οποία τα τέσσερα ανήκουν στον εξωτερικό φλοιό και καταλαμβάνουν τις στοιβάδες s και p ( $3s^2 3p^2$ ). Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να σχηματίσουν τέσσερις δεσμούς με γειτονικά άτομα λόγω της αλληλοεπικάλυψης των κυματοσυναρτήσεών τους με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους γειτονικών ατόμων. Τα p τροχιακά είναι κατευθυντικά και αυτό που συμβαίνει όταν συνδυάζονται γραμμικά με τα s τροχιακά ονομάζεται υβριδισμός  $sp^3$  (δηλαδή τα υβριδισμένα τροχιακά αποτελούνται από 1 s και 3 p). Σχηματίζουν έτσι τετραεδρικούς δεσμούς όπου τα τροχιακά «δείχνουν» σε κατευθύνσεις που έχουν τις μεγαλύτερες δυνατές γωνίες μεταξύ τους (σχήμα 2.1). Το πυρίτιο, λόγω των τεσσάρων δεσμών του, κρυσταλλώνεται στην «ανοιχτή» δομή του διαμαντιού.



Σχήμα 2.1

Απεικόνιση των τετραεδρικών δεσμών του υβριδισμού  $sp^3$  οι οποίοι αποτελούνται από γραμμικούς συνδυασμούς των s και p τροχιακών<sup>[3]</sup>.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιήθηκαν αρχικά κάποιοι απλοί υπολογισμοί για τον κρύσταλλο πυριτίου. Ο πρώτος υπολογισμός ήταν ένας έλεγχος για τη σύγκλιση της ολικής ενέργειας του συστήματος σε σχέση με το ENCUT, δηλαδή τον αριθμό των επιπέδων κυμάτων που αποτελούν τη βάση. Παρατηρείται στο σχήμα 2.2 ότι όσο αυξάνεται το ENCUT η ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται και συγχρόνως συγκλίνει σε μια ελάχιστη τιμή κοντά στα -10.85 eV.



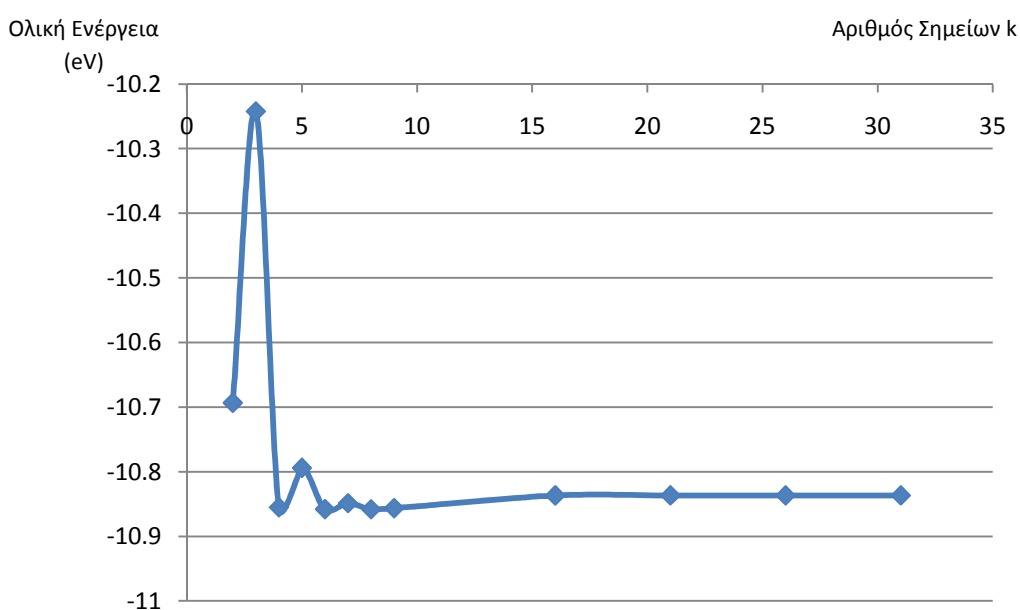
Σχήμα 2.2

Σύγκλιση της ολικής ενέργειας καθώς αυξάνεται ο αριθμός των επιπέδων κυμάτων που αποτελούν τη βάση των υπολογισμών, δηλαδή το ENCUT.

Όσο πιο πολλά επίπεδα κύματα επιλεχθούν για την βάση, τόσο πιο ακριβής είναι ο υπολογισμός, όμως ταυτόχρονα γίνεται και πιο απαιτητικός-χρονοβόρος υπολογιστικά. Αναλόγως με την ακρίβεια που απαιτείται και τις δυνατότητες του επεξεργαστή (ή των επεξεργαστών) ο χρήστης πρέπει να επιλέξει μια καλή τιμή για το ENCUT (αν και συνήθως εάν δεν δοθεί από το χρήστη εμπεριέχεται στο αρχείο POTCAR ανάλογα με το είδος των ατόμων). Για το πυρίτιο βλέπουμε ότι περίπου στα 250-300 eV ο υπολογισμός συγκλίνει επαρκώς.



Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένας αντίστοιχος έλεγχος για την σύγκλιση της ενέργειας σε σχέση όμως με το πλέγμα των σημείων  $k$ . Συγκεκριμένα τα σημεία  $k$  επιλέχθηκαν αυτόματα με τη μέθοδο Monkhorst-Pack<sup>[9]</sup> και το μόνο που άλλαζε ήταν το μέγεθος του πλέγματος (δηλαδή πόσα σημεία ανά διεύθυνση του θεμελιώδους διανύσματος). Εφ' όσον ο κρύσταλλος έχει το ίδιο μήκος σε όλες τις κατευθύνσεις χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά πλέγματα με (1 1 1), (2 2 2), (3 3 3)... (31 31 31)  $k$ -σημεία ανά διεύθυνση. Στο σχήμα 2.3 παρατηρείται ότι η ολική ενέργεια συγκλίνει μεν όσο αυξάνονται τα σημεία  $k$  αλλά όχι μονοτονικά, καθώς παρουσιάζει διαδοχικά ελάχιστα και μέγιστα.

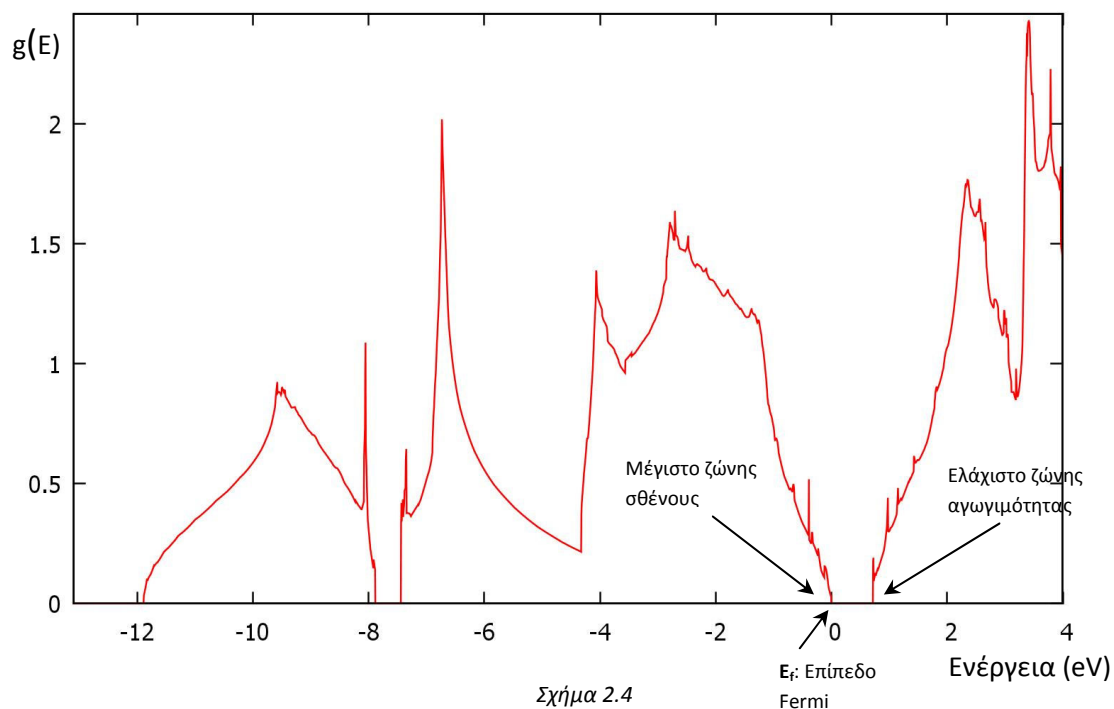


Σχήμα 2.3

Σύγκλιση της ολικής ενέργειας καθώς αυξάνονται τα σημεία  $k$ . Το πλέγμα των σημείων  $k$  κατασκευάστηκε με τη μέθοδο Monkhorst-Pack<sup>[9]</sup>.

Όπως στην σύγκλιση για το ENCUT, και εδώ ο χρήστης πρέπει να επιλέξει κάποιες τιμές για τα σημεία  $k$  τα οποία να αποδίδουν την απαραίτητη ακρίβεια αλλά ταυτόχρονα να μπορούν να υποστηριχθούν από το σύστημα στο οποίο τρέχει το πρόγραμμα. Όσο πιο πολλά  $k$ -σημεία επιλεχθούν, τόσο πιο απαιτητικός και χρονοβόρος γίνεται ο υπολογισμός.

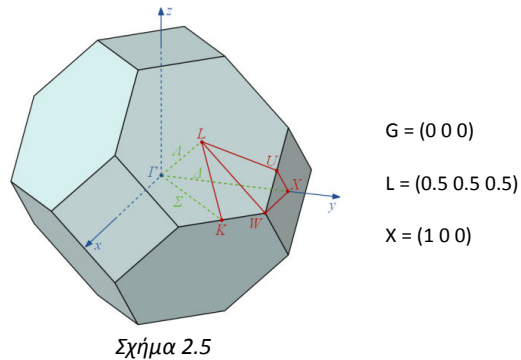
Στη συνέχεια εξάχθηκε η πυκνότητα καταστάσεων για το κρυσταλλικό πυρίτιο, χρησιμοποιώντας την τιμή ENCUT = 250 eV και ένα Monkhorst-Pack k-πλέγμα 12x12x12.



Η πυκνότητα καταστάσεων του κρυσταλλικού πυριτίου υπολογισμένη από πρώτες αρχές με το πρόγραμμα VASP.

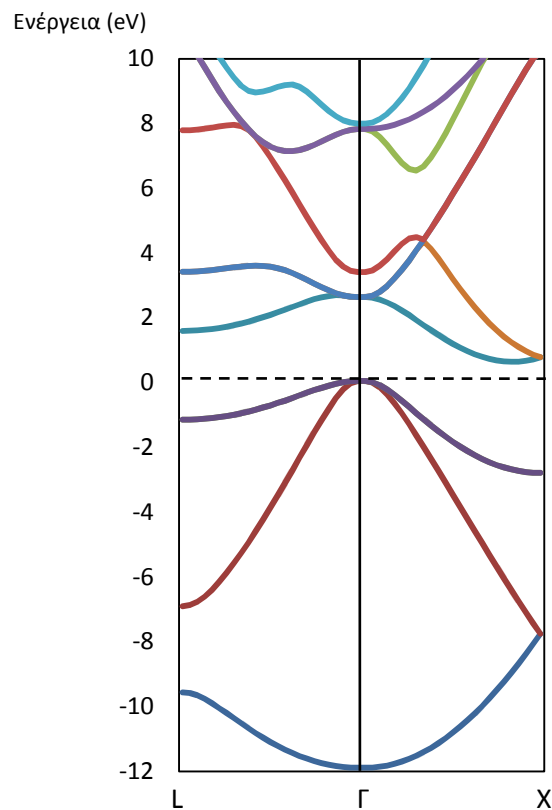
Τα αποτελέσματα του σχήματος 2.4 είναι σε άριστη συμφωνία με αυτά της βιβλιογραφίας<sup>[3]</sup>, περιλαμβάνοντας όλα τα σημεία Van Hove και προβλέποντας ότι το πυρίτιο παρουσιάζει χάσμα στο επίπεδο Fermi. Βέβαια η προσομοίωση υποτιμά το μέγεθος του χάσματος υπολογίζοντάς το κοντά στα 0.56 eV ενώ η πειραματική τιμή είναι 1.11 eV<sup>[12]</sup>. Είναι ένα γνωστό μειονέκτημα της DFT, καθώς η θεωρία είναι κατασκευασμένη να αναπαράγει και να υπολογίζει την βασική κατάσταση του συστήματος. Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 1, το σύστημα που λύνεται μέσω των εξισώσεων Kohn-Sham είναι για κάποια «φανταστικά» σωματίδια που έχουν την ίδια πυκνότητα με αυτή των πραγματικών ηλεκτρονίων. Το χάσμα, καθώς και οι ενεργειακές ζώνες, περιλαμβάνουν τις διεγερμένες καταστάσεις των ηλεκτρονίων και όχι μόνο την βασική κατάσταση του συστήματος, οπότε η DFT δεν είναι η πιο σωστή αντιμετώπιση για τον υπολογισμό τους.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε το ενεργειακό διάγραμμα του πυριτίου όπως αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 2.6. Οι ζώνες υπολογίστηκαν για 50 k-σημεία συνολικά που εκτείνονταν γραμμικά ανάμεσα στα σημεία υψηλής συμμετρίας L και Γ, και στα Γ και X (L→Γ→X).



Σχήμα 2.5

Η πρώτη ζώνη Brillouin του εδροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος, και ορισμένα σημεία υψηλής συμμετρίας. ([http://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin\\_zone](http://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone))



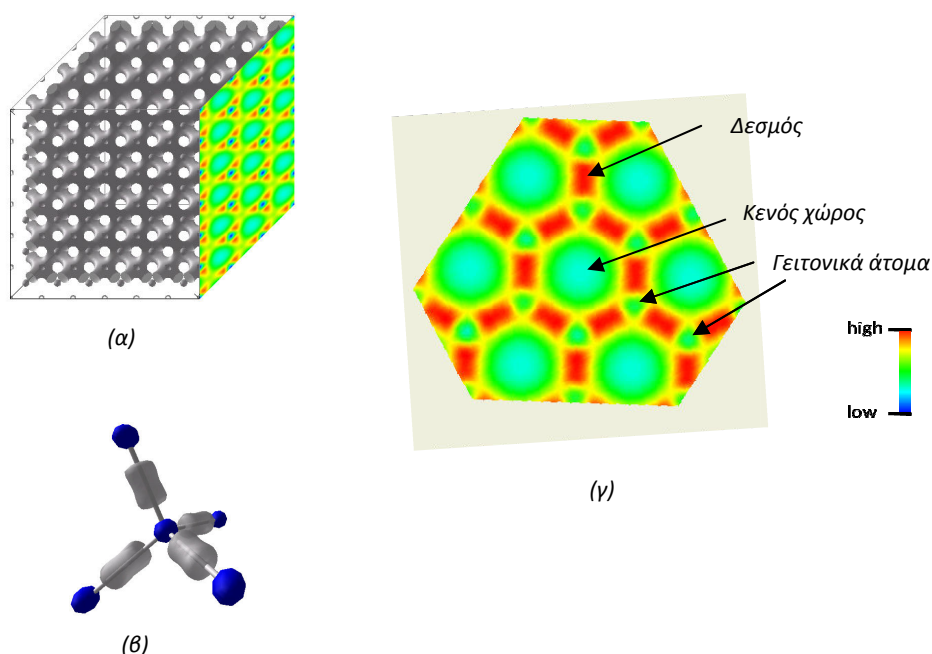
Σχήμα 2.6

Οι ενεργειακές ζώνες του πυριτίου ανάμεσα στα σημεία υψηλής συμμετρίας L→Γ→X υπολογισμένες από πρώτες αρχές με το πρόγραμμα VASP.

Παρατηρείται ότι το ενεργειακό διάγραμμα είναι αρκετά κοντά σε αυτό της βιβλιογραφίας<sup>[3]</sup> αναπαράγοντας αρκετά καλά το σχήμα των ζωνών. Συγχρόνως προβλέπει την ύπαρξη του έμμεσου χάσματος του πυριτίου στο επίπεδο Fermi αλλά υποτιμά την τιμή

του κατά περίπου 0.56 eV για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η πυκνότητα των ηλεκτρονίων όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7. Η χρωματική κλίμακα κυμαίνεται ανάμεσα από τις τιμές 0 (μπλε) και 1 (κόκκινο) και απεικονίζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια συγκεκριμένη θέση. Παρατηρείται η δομή πλέγματος του κρυσταλλικού πυριτίου όπου τα ηλεκτρόνια βρίσκονται κατά κύριο λόγο περιορισμένα σε μια στενή ζώνη ανάμεσα στα άτομα κρατώντας τα στις θέσεις τους, ενώ ο υπόλοιπος χώρος είναι κενός. Αυτό οφείλεται στην κατευθυντικότητα που παρουσιάζει ο υβριδισμός  $sp^3$ , όπως αναφέρθηκε στην αρχή της ενότητας.



Σχήμα 2.7

Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του κρυσταλλικού πυριτίου:

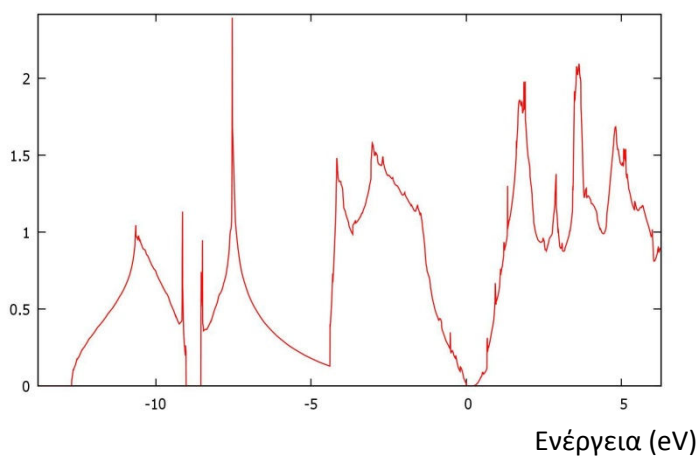
(α),(β) Σε τρεις διαστάσεις. Παρατηρείται ο τετραεδρικός δεσμός του υβριδισμού  $sp^3$  όπου τα ηλεκτρόνια περιορίζονται στην περιοχή ανάμεσα σε δύο γειτονικά άτομα

(γ) Σε δύο διαστάσεις για την κατεύθυνση [111]. Η εικόνα είναι σε χρωματική κλίμακα και απεικονίζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια συγκεκριμένη θέση.

## 2.2 Βασικά χαρακτηριστικά του γερμανίου

Το γερμάνιο (Ge) έχει συνολικά 32 ηλεκτρόνια όμως όπως και το πυρίτιο έχει 4 ηλεκτρόνια στον εξωτερικό φλοιό και κρυσταλλώνεται και αυτό στη δομή του διαμαντιού. Είναι πιο δυσεύρετο και ενώ για αρκετά χρόνια το πυρίτιο βρισκόταν στο επίκεντρο της προσοχής στα ημιαγωγιμα υλικά (παραμένει καλός ημιαγωγός σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες), οι τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις στην ηλεκτρονική έχουν ωθήσει ενδιαφέρον και στο γερμάνιο (π.χ. φωτοβολταϊκά). Ειδικότερα, το κράμα πυριτίου-γερμανίου (SiGe) βρίσκει ευρεία εφαρμογή στους ημιαγωγούς κυρίως για χρήση σε ολοκληρωμένα κυκλώματα μεγάλης ταχύτητας<sup>[13]</sup> (απόκρισης). Κυκλώματα που χρησιμοποιούν τις ιδιότητες διόδων Si-SiGe είναι πιο γρήγορα από αυτά που χρησιμοποιούν διόδους σκέτου πυριτίου, ενώ κράματα SiGe αρχίζουν να αντικαθιστούν το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) σε ασύρματες συσκευές τηλεπικοινωνίας<sup>[14]</sup>. Με βάση την δομή του νανοκαλωδίου της ενότητας 2.3, μελετήθηκαν συστήματα όπου άτομα πυριτίου αντικαταστάθηκαν με άτομα γερμανίου σε διάφορες θέσεις, διατάξεις και ποσότητες, καθώς και σε συνδυασμό με αδρανοποίηση δεσμών μέσω Υδρογόνου. Όπως και για το πυρίτιο, αρχικά πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές σύγκλισης για το κρυσταλλικό γερμάνιο, με την ενέργεια να συγκλίνει πιο γρήγορα σε σχέση με το ENCUT, κοντά στα 200 eV. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν η πυκνότητα καταστάσεων και οι ενεργειακές ζώνες όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 2.8-2.9. Παρατηρείται ότι η μορφή των διαγραμμάτων μοιάζει αρκετά με της βιβλιογραφίας<sup>[15]</sup>, προβλέποντας το ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο Fermi αλλά υποτιμώντας το περίπου στα 0.17 eV ενώ η πειραματική τιμή είναι κοντά στα 0.67 eV<sup>[12]</sup>.

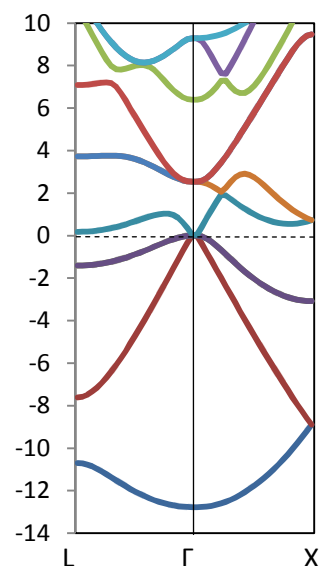
$g(E)$



Σχήμα 2.8

Η πυκνότητα καταστάσεων του κρυσταλλικού γερμανίου υπολογισμένη από πρώτες αρχές με το πρόγραμμα VASP.

Ενέργεια (eV)



Σχήμα 2.9

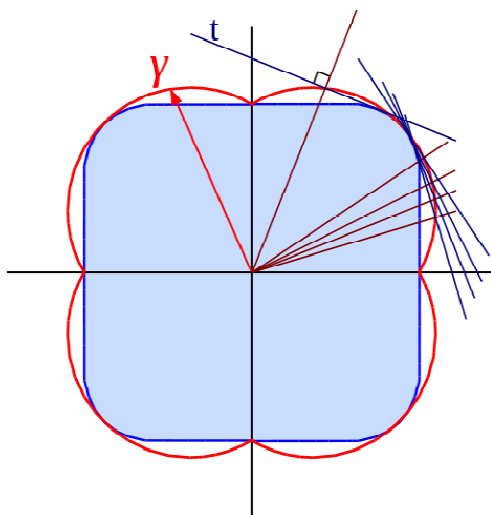
Οι ενεργειακές ζώνες του γερμανίου υπολογισμένες από πρώτες αρχές.

## 2.3 Κρυσταλλικές Επιφάνειες

### 2.3.1 Κατασκευή Wulff

Στα νανοκαλώδια, και γενικότερα στις νανοδομές, οι κρύσταλλοι οι οποίοι σχηματίζουν την τελική διάταξη δημιουργούνται μέσα από μια κατάσταση η οποία βρίσκεται μακριά από την ισορροπία. Το τελικό σχήμα όταν έρθουν σε ηρεμία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και ακόμη δεν έχει δοθεί απόλυτη λύση στο πρόβλημα αυτό. Μια μέθοδος πρόβλεψης του σχήματος στο οποίο θα καταλήξει ο κρύσταλλος στην κατάσταση ηρεμίας ονομάζεται Wulff Construction<sup>[16],[17]</sup>.

Όταν ένας κρύσταλλος κόβεται σε ένα επίπεδο, κάποια άτομα χάνουν ορισμένους από τους δεσμούς τους οπότε η ενέργεια της διάταξης αυξάνεται. Συνεπώς η δημιουργία μιας επιφάνειας σε μια κρυσταλλική δομή έχει κάποιο ενεργειακό κόστος. Το 1878 ο J. W. Gibbs πρότεινε ότι μία κρυσταλλική σταγόνα όταν έρθει σε ηρεμία θα λάβει τέτοιο σχήμα ώστε να ελαχιστοποιήσει το ενεργειακό κόστος των επιφανειών. Αυτή η ενέργεια μπορεί να οριστεί ως η διαφορά ανάμεσα στην ενέργεια  $N$  ατόμων που ανήκουν σε μια άπειρη κρυσταλλική δομή και  $N$  ατόμων ενός κρυστάλλου με επιφάνειες. Ο G. Wulff το 1901 πρότεινε<sup>[16]</sup>, χωρίς απόδειξη, ότι το μήκος του διανύσματος που τέμνει κάθετα μια κρυσταλλική επιφάνεια από την αρχή των αξόνων είναι ανάλογο της ενέργειας της συγκεκριμένης επιφάνειας, γνωστό ως θεώρημα Gibbs-Wulff.



Σχήμα 2.10

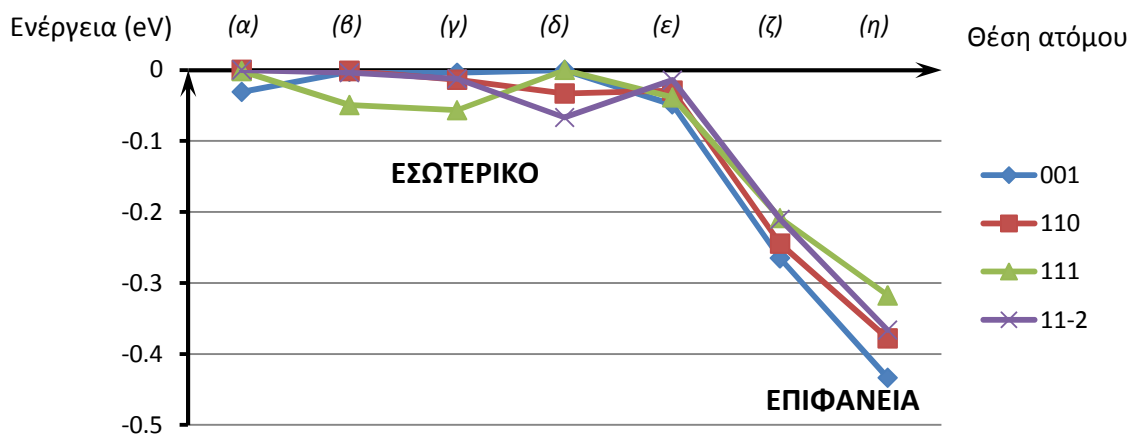
Απεικόνιση της μεθόδου Wulff για μια διάταξη. Η κόκκινη γραμμή είναι η ενέργεια της επιφάνειας ως συνάρτηση της κατεύθυνσης. Το τελικό σχήμα του κρυστάλλου απεικονίζεται με μπλε χρώμα.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Wulff-Konstruktion>

Το 1953 ο C. Herring<sup>[17]</sup> απέδειξε το θεώρημα Wulff και ταυτόχρονα πρότεινε μια μέθοδο για την πρόβλεψη του σχήματος ενός κρυστάλλου σε ισορροπία. Μέσω της ελαχιστοποίησης της επιφανειακής ενέργειας και του θεωρήματος Gibbs-Wulff είναι δυνατό να προβλεφθούν οι διατάξεις διαφόρων νανοδομών. Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται ένα τέτοιο παράδειγμα. Η κόκκινη γραμμή είναι το λεγόμενο διάγραμμα Γ και απεικονίζει την ενέργεια των κρυσταλλικών επιφανειών ως συνάρτηση της κατεύθυνσης στην οποία βρίσκονται. Το μήκος του κόκκινου διανύσματος είναι ανάλογο της ενέργειας αυτής. Σχεδιάζοντας γραμμές που εκτείνονται ακτινικά προς τα έξω (καφέ χρώμα) και παίρνοντας τις καθέτους (διανύσματα  $t$  με μπλε χρώμα) στο σημείο τομής τους με την κόκκινη γραμμή, σχηματίζεται η επιφάνεια. Συγκεκριμένα το περίγραμμα του κρυστάλλου ορίζεται από τα σημεία τομής των κάθετων τμημάτων  $t$  μεταξύ τους και απεικονίζεται με σκούρο μπλε χρώμα.

### 2.3.2 Επιφάνειες κρυσταλλικού πυριτίου

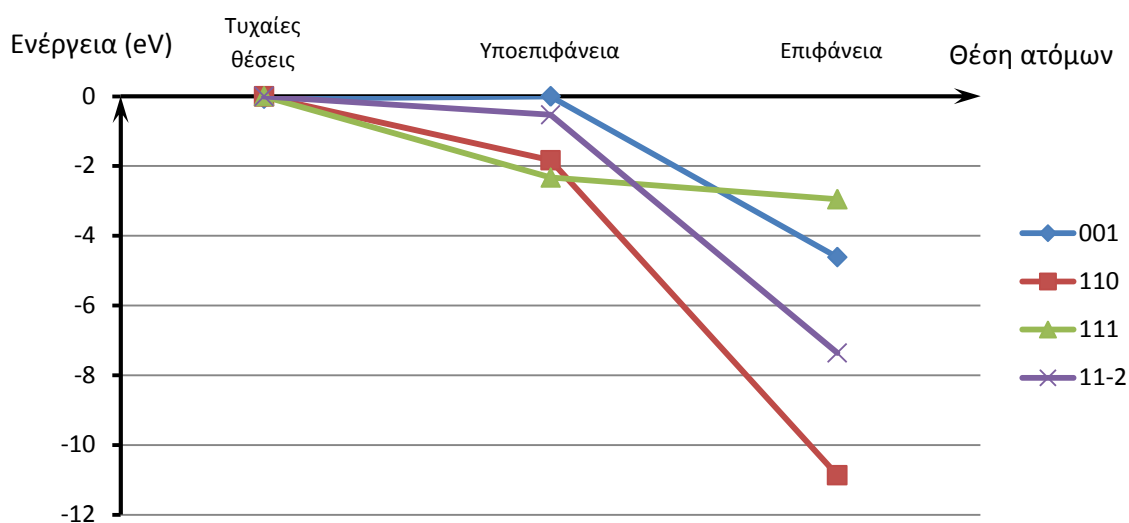
Για την πρόσμιξη γερμανίου σε κρυσταλλικό πυρίτιο, η απόσταση όπου τοποθετούνται τα άτομα αυτά από την επιφάνεια της διάταξης έχει σημαντικές επιπτώσεις. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί πρόσμιξης γερμανίου σε κρυσταλλικές επιφάνειες τεσσάρων διαφορετικών κατευθύνσεων που μπορεί να σχηματίζουν την περίμετρο ενός νανοκαλωδίου. Σε όλες τις περιπτώσεις μελετήθηκε η επίπτωση στην ολική ενέργεια του συστήματος καθώς ένα άτομο γερμανίου τοποθετείται διαδοχικά από κεντρικές θέσεις έως θέσεις επιφανείας. Οι ίδιοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για κράματα πυριτίου-γερμανίου μεγαλύτερων προσμίξεων όπου τα άτομα γερμανίου τοποθετούνται σε τυχαίες θέσεις, στην επιφάνεια και λίγο κάτω από αυτή, με και χωρίς υδρογονοποίηση των ακόρεστων δεσμών. Οι ολικές ενέργειες μετατράπηκαν σε ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στις διατάξεις και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 2.11-2.13.



Σχήμα 2.11

Οι ενεργειακές διαφορές καθώς ένα άτομο γερμανίου τοποθετείται διαδοχικά από κεντρικές θέσεις προς μια θέση στην επιφάνεια κρυσταλλικού πυριτίου. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για επιφάνειες κατευθύνσεων [110], [111],  $[11\bar{2}]$  και [001].

Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζονται οι ενεργειακές διαφορές για πρόσμιξη ενός ατόμου γερμανίου όταν αυτό τοποθετείται διαδοχικά από το εσωτερικό (θέσεις (α)-(ε)) προς την επιφάνεια κρυσταλλικού πυριτίου (θέσεις (ζ)-(η)). Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στις τέσσερις διαφορετικές επιφάνειες που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι το γερμάνιο «προτιμά» θέσεις κοντά στην επιφάνεια του κρυστάλλου καθώς για όλες τις κατευθύνσεις οι επιφανειακές θέσεις είναι απόλυτα οι πιο σταθερές. Οι διαφορές στην ενέργεια είναι αρκετά μικρότερες για τις εσωτερικές θέσεις και παρά το ότι δεν παρατηρείται μονοτονική συμπεριφορά και υπάρχουν τοπικά ελάχιστα και μέγιστα, τα αποτελέσματα αυτά είναι στα όρια της ακρίβειας των υπολογισμών (0.05 eV).

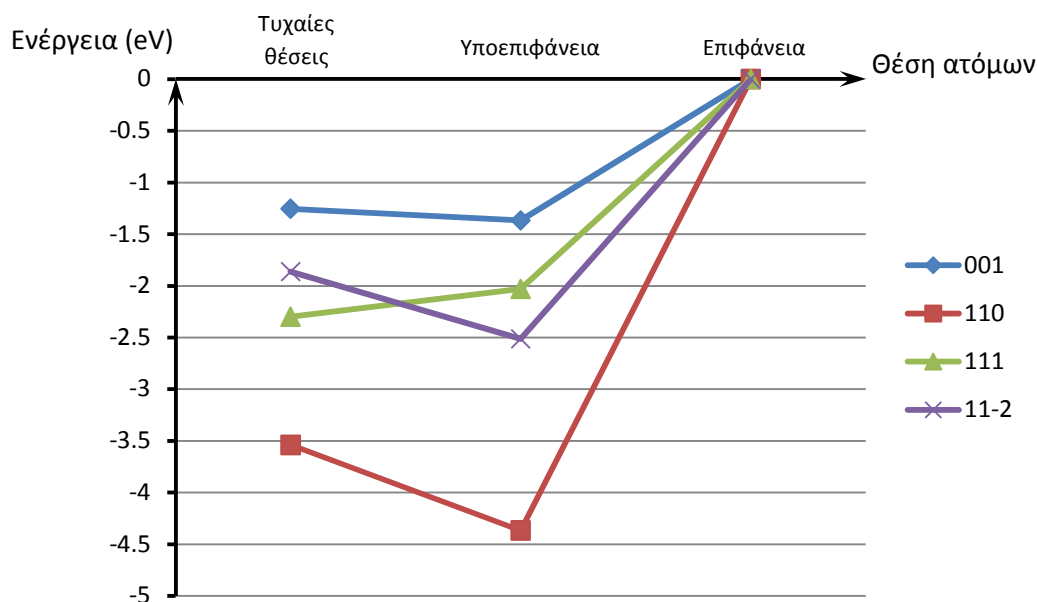


Σχήμα 2.12

Οι ενεργειακές διαφορές καθώς άτομα γερμανίου πρόσμιξης 10% τοποθετούνται σε διάφορες θέσεις μέσα σε έναν κρύσταλλο πυριτίου.



Στο σχήμα 2.12 παρουσιάζονται οι ενεργειακές διαφορές για πρόσμιξη 10% ατόμων γερμανίου σε διαφορετικές θέσεις μιας κρυσταλλικής επιφάνειας πυριτίου. Παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις η πιο σταθερή διάταξη είναι αυτή όπου όλο το γερμάνιο τοποθετείται στην επιφάνεια.



Σχήμα 2.13

Οι ενεργειακές διαφορές καθώς άτομα γερμανίου πρόσμιξης 10% τοποθετούνται σε τυχαίο κράμα, λίγο κάτω από την επιφάνεια και στην επιφάνεια ενός αδρανοποιημένου νανοκαλωδίου.

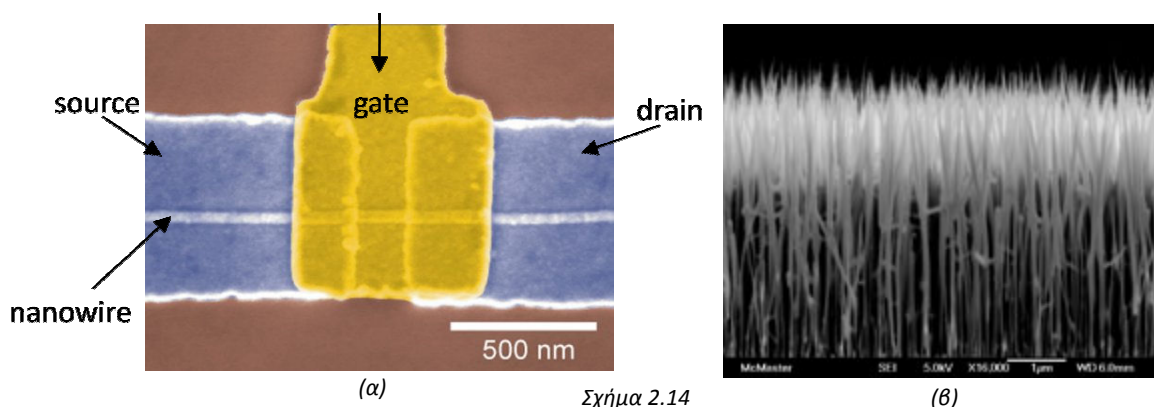
Για τις παραστάσεις του σχήματος 2.13 το νανοκαλώδιο αδρανοποιήθηκε πλήρως, υδρογονοποιώντας όλους τους ακόρεστους δεσμούς, και στη συνέχεια άτομα γερμανίου πρόσμιξης 10% τοποθετήθηκαν διαδοχικά σε τυχαίες θέσεις, λίγο κάτω από την επιφάνεια και στην επιφάνεια. Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του γερμανίου αντιστρέφεται σε σχέση με τις προηγούμενες διατάξεις και πλέον οι επιφανειακές θέσεις δεν είναι οι πιο σταθερές. Μέσω αδρανοποίησης των επιφανειακών ακόρεστων δεσμών είναι πιθανό τα άτομα γερμανίου να μπορούν να περιοριστούν στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Επίσης παρατηρείται ότι για τις κατευθύνσεις  $[110]$  και  $[11\bar{2}]$  η πιο σταθερή διάταξη είναι όταν τα άτομα γερμανίου βρίσκονται λίγο κάτω από την επιφάνεια.

## 2.4 Βασικά χαρακτηριστικά του νανοκαλωδίου

### 2.4.1 Νανοκαλώδια

Στον κόσμο της ηλεκτρονικής υπάρχει μια διαδεδομένη πρόβλεψη, γνωστή ως νόμος του Moore<sup>[18]</sup>, κατά την οποία κάθε δύο χρόνια ο αριθμός των τρανζίστορ πάνω σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα θα διπλασιάζεται. Αυτή η τάση συνεχίζεται εδώ και πάνω από μισό αιώνα και προβλέπεται πως θα συνεχιστεί έως το 2020 ή και πιο μετά. Οι κατασκευαστικές εταιρίες παλεύουν να κρατήσουν αυτό το ρυθμό ανάπτυξης καθώς εάν δεν τα καταφέρουν οι ίδιες, θα το καταφέρει κάποιος ανταγωνιστής τους. Τα πρώτα τσιπ είχαν μερικές χιλιάδες τρανζίστορ πάνω τους ενώ σήμερα δισεκατομμύρια τρανζίστορ χωράνε πάνω σε έναν μικροεπεξεργαστή. Για να χωρέσουν ακόμη περισσότερα θα πρέπει να κατασκευαστούν τρανζίστορ μεγέθους νάνο ( $10^{-9}$ m).

Αυτός είναι ένας από τους λόγους που οδήγησαν στην κατασκευή των νανοκαλωδίων, διατάξεων που έχουν μια εντυπωσιακή αναλογία μήκους-πάχους καθώς μπορούν να είναι εκπληκτικά λεπτά (μέχρι και 1nm). Σε τέτοια μεγέθη τα κβαντικά φαινόμενα κυριαρχούν δίνοντας βάση και στο εναλλακτικό όνομα «κβαντικά-καλώδια». Μπορούν να κατασκευαστούν από διάφορα υλικά τα οποία μπορεί να είναι μέταλλα (π.χ. νικέλιο, λευκόχρυσος) ημιαγωγοί (π.χ. πυρίτιο, γερμάνιο) ή και μονωτές (π.χ. διοξείδια πυριτίου, τιτανίου). Καθώς τα ηλεκτρόνια είναι περιορισμένα να κινούνται μόνο κατά μήκος, τα νανοκαλώδια παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες που δεν εμφανίζονται σε τρισδιάστατα και πιο ογκώδη υλικά. Η επιστήμη προβλέπει ότι τέτοιες νανοδομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή τρανζίστορ και όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14(α) έχουν ήδη γίνει τέτοιες προσπάθειες<sup>[19]</sup>.



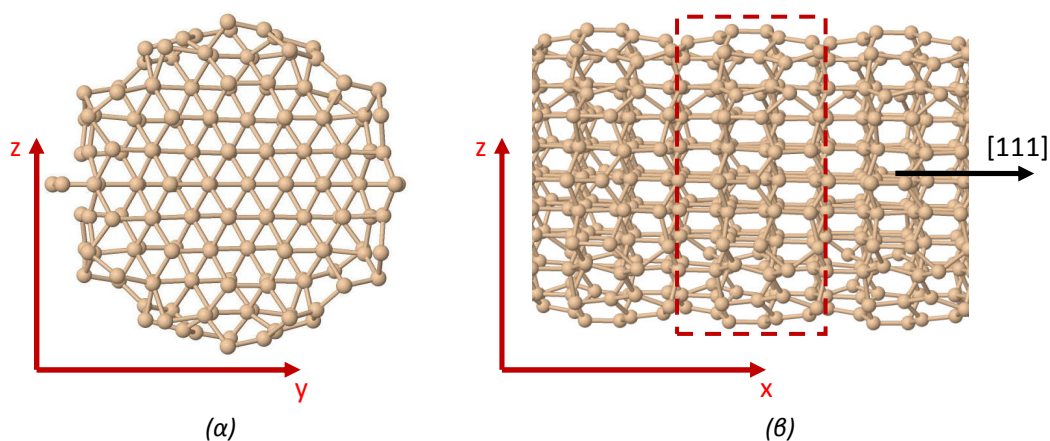
(α) Εικόνα SEM ενός τρανζίστορ που χρησιμοποιεί ως ενεργό υλικό ένα νανοκαλώδιο πυριτίου-γερμάνιου. Το νανοκαλώδιο διακρίνεται στο κέντρο της εικόνας με γκρι χρώμα<sup>[19]</sup>.

(β) Νανοκαλώδια αρσενικούχου γαλλίου που εκτείνονται κάθετα πάνω από ένα υπόστρωμα πυριτίου<sup>[20]</sup>. Ερευνάται η χρήση τους στην κατασκευή φωτοβολταϊκών.

Τέτοιες διατάξεις μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και σε άλλους τομείς, για παράδειγμα, στο σχήμα 2.14 (β) φαίνονται μέσω ενός μικροσκοπίου ηλεκτρονίων (SEM) νανοκαλώδια αρσενικούχου γαλλίου πάνω σε ένα υπόστρωμα πυριτίου<sup>[20]</sup>. Τα νανοκαλώδια εκτείνονται κάθετα πάνω από το υπόστρωμα δημιουργώντας μια επιφάνεια που είναι ικανή να απορροφήσει περισσότερο ηλιακό φως αντικαθιστώντας τα συμβατικά φωτοβολταϊκά τα οποία έχουν επίπεδες επιφάνειες.

#### 2.4.1 Νανοκαλώδιο πυριτίου κατεύθυνσης [111]

Στην εργασία μελετήθηκε η δομή ενός νανοκαλωδίου από πυρίτιο όταν του προστίθενται άτομα γερμανίου ή/και υδρογόνου σε διάφορες θέσεις και διατάξεις.



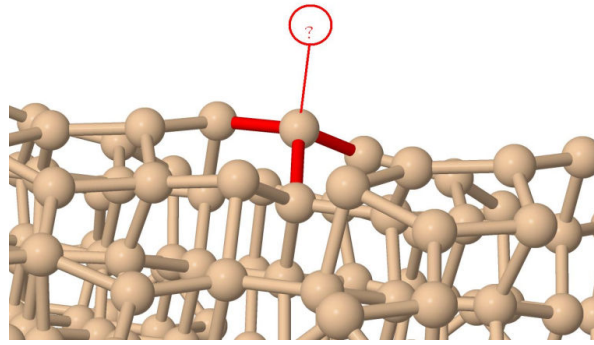
Σχήμα 2.15

Απεικόνιση της διάταξης του νανοκαλωδίου που χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθούν όλοι οι υπολογισμοί. Αποτελείτο από 160 άτομα κρυσταλλωμένα στη δομή του διαμαντιού κατά τη διεύθυνση [111]

(α) Εγκάρσια διατομή,

(β) Πλάγια όψη όπου η διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει την βασική κυψελίδα όπου πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί

Το νανοκαλώδιο αποτελείτο από άτομα πυριτίου κρυσταλλωμένα στη δομή του διαμαντιού και ο κατά μήκος άξονάς του ήταν στη κατεύθυνση [111] (σχήμα 2.15). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για την μικρή κυψελίδα των 160 ατόμων που φαίνεται ανάμεσα στις διακεκομμένες γραμμές στο σχήμα 2.15(β). Χρησιμοποιώντας περιοδικές συνθήκες στα όρια της μικρής κυψελίδας κατασκευάζεται μια υπερκυψελίδα (supercell) και προσομοιώνεται ένα νανοκαλώδιο απείρου μήκους κατά τον άξονα x.



Σχήμα 2.16

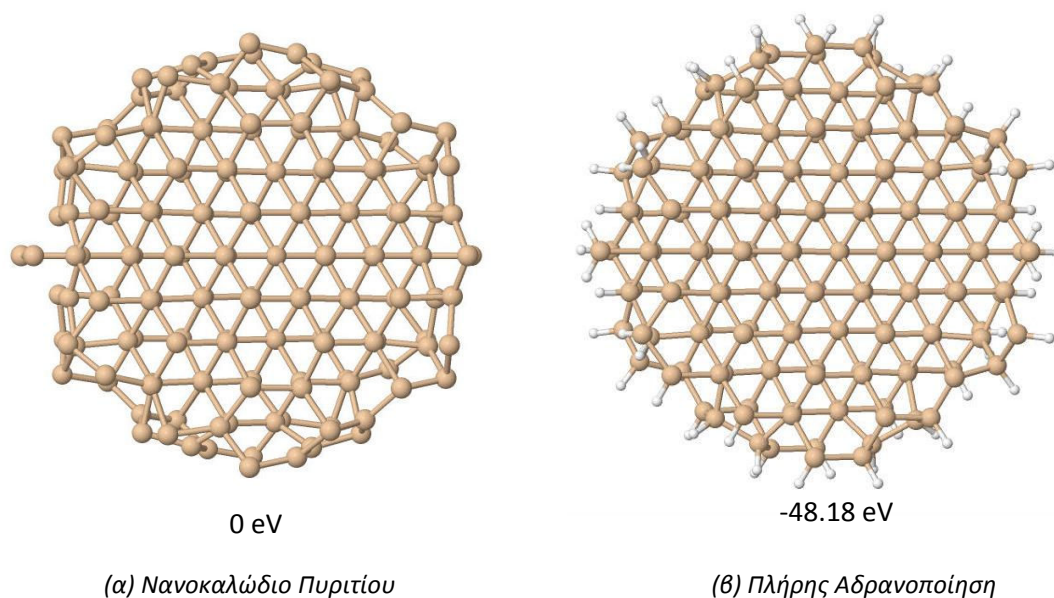
*Απεικόνιση της επιφάνειας του νανοκαλωδίου όπου φαίνεται ένας ακόρεστος δεσμός.*

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.16, τα εσωτερικά άτομα πυριτίου έχουν συμπληρωμένους τους τετραεδρικούς δεσμούς με τέσσερις γείτονες. Στην επιφάνεια όμως επειδή η δομή κόβεται υπάρχουν κάποια άτομα τα οποία έχουν σχηματίσει μόνο τρεις δεσμούς και ο δεσμός που τους λείπει ονομάζεται «ακόρεστος» (“dangling bond”). Όπως είναι γνωστό, εάν βρεθεί ένα άτομο υδρογόνου κοντά σε έναν ακόρεστο δεσμό μπορεί να τον συμπληρώσει αδρανοποιώντας το άτομο (passivation). Αφήνοντας το νανοκαλώδιο να αντιδράσει με μόρια υδρογόνου θα μπορούσαν να συμπληρωθούν όλοι οι ακόρεστοι δεσμοί της επιφάνειάς του, επιτυγχάνοντας την πλήρη αδρανοποίηση του νανοκαλωδίου.

## 2.5 Υδρογονοποίηση (Hydrogenation)

Κάνοντας τον υπολογισμό με το πρόγραμμα VASP βρέθηκε η ολική ενέργεια ενός μορίου Υδρογόνου και του νανοκαλωδίου του σχήματος 2.17(α). Αρχικά υπολογίστηκε η ενέργεια όταν ένα μόριο Υδρογόνου αδρανοποιεί μόνο δύο ακόρεστους δεσμούς. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μείωση της ενέργειας κατά 2.55 eV, δίνοντας μια πιο σταθερή δομή. Πρόκειται λοιπόν για μία *εξώθερμη χημική αντίδραση* με σημαντικό ενεργειακό κέρδος.

Για πλήρη αδρανοποίηση της συγκεκριμένης διάταξης χρειάζονται 54 άτομα Υδρογόνου δηλαδή 27 μόρια. Τρέχοντας το μοντέλο με πλήρη αδρανοποίηση η ενέργεια του συστήματος υπολογίστηκε στα -48.18 eV. Διαιρώντας αυτή την ενεργειακή διαφορά με τα 27 μόρια H που χρειάστηκαν, βρίσκουμε ότι η ενέργεια του συστήματος μειώνεται κατά 1.78 eV ανά μόριο Υδρογόνου που αδρανοποιεί δύο ακόρεστους δεσμούς, ενώ για μόνο ένα άτομο η διαφορά ήταν 2.55 eV. Μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι καθώς το νανοκαλώδιο πλησιάζει προς την πλήρη υδρογονοποίηση της επιφανείας του, το κέρδος του να σχηματίσει νέους δεσμούς με μόρια H<sub>2</sub> σταδιακά ελαττώνεται. Αντίθετα όταν η επιφάνεια έχει όλους τους ακόρεστους δεσμούς της, το νανοκαλώδιο είναι πιο ενεργό προς τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση.



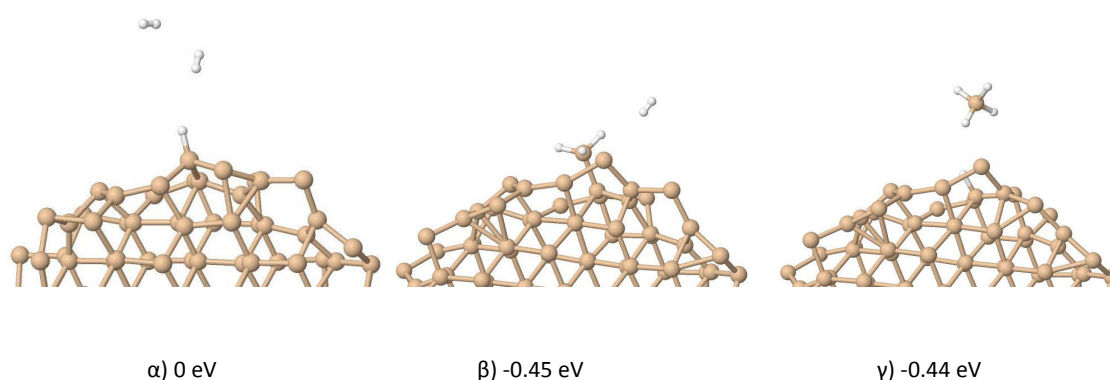
Σχήμα 2.17

Απεικόνιση της εγκάρσιας διατομής ενός νανοκαλωδίου και της αδρανοποίησης των ακόρεστων δεσμών της επιφανείας.

## 2.6 Διάχυση- Αφαίρεση ατόμων

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, κάποια από τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια του νανοκαλωδίου έχουν μόνο τους τρεις ή και λιγότερους δεσμούς συμπληρωμένους, αντί για τους τέσσερις που μπορούν εν γένει να σχηματίσουν. Είναι δυνατό για ορισμένα από αυτά τα άτομα, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, να σπάσουν κάποιους από τους δεσμούς τους και είτε να μετακινηθούν σε γειτονικά σημεία φτιάχνοντας καινούργιους δεσμούς (διάχυση-diffusion), είτε να αποκολληθούν τελείως από τα υπόλοιπα άτομα (αφαίρεση-etching). Τέτοιοι μηχανισμοί είναι σημαντικό να μελετηθούν, καθώς μας επιτρέπουν να καταλάβουμε τον τρόπο με τον οποίο δημιουργούνται αλλά και διαμορφώνονται διάφορες νανοδιατάξεις και ταυτόχρονα μας δίνουν τρόπους με τους οποίους μπορούμε να επηρεάσουμε τις διατάξεις αυτές προς όφελός μας.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά ενός ατόμου της επιφανείας σε διαδοχικές κινήσεις (diffusion) αλλά και σε αφαίρεση (etching) υπό αντιδράσεις με μόρια υδρογόνου.



Σχήμα 2.18

α) Αδρανοποίηση ενός ατόμου της επιφανείας όπου ένα άτομο υδρογόνου προσκολλάται στον ακόρεστο δεσμό.

β) Δυο γειτονικά πυρίτια αποσπώνται από το άτομο και ένα μόριο υδρογόνου προσκολλάται και αδρανοποιεί τους νέους ακόρεστους δεσμούς που δημιουργούνται.

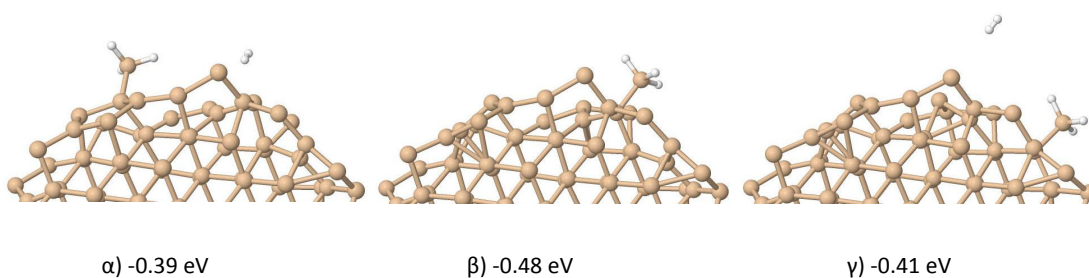
γ) Αφαίρεση ενός ατόμου πυριτίου από την επιφάνεια και δημιουργία ενός μορίου Σιλανίου.

Το πρώτο βήμα ήταν η αδρανοποίηση του ακόρεστου δεσμού του συγκεκριμένου ατόμου αλλά και η πρόσθεση στο σύστημα δύο μορίων υδρογόνου μέσω των οποίων το άτομο αυτό θα μετακινείται ή θα αφαιρείται. Στη συνέχεια δύο δεσμοί με γειτονικά πυρίτια σπάνε και ένα μόριο υδρογόνου τους αδρανοποιεί. Ταυτόχρονα τα δύο περισσευούμενα άτομα πυριτίου ενώνονται μεταξύ τους για να συμπληρωθεί ο κενός δεσμός που δημιουργήθηκε.



Με αυτή την αντίδραση το σύστημα ελαττώνει την ενέργειά του κατά 0.45 eV (πιο σταθερό). Από εδώ το άτομο μπορεί να σπάσει τον τελευταίο εναπομείναντα δεσμό του με το νανοκαλώδιο και να αφαιρεθεί (“etching”) όπως φαίνεται στο σχήμα 2.18(γ). Ένα μόριο υδρογόνου διαταράσσει τον τελευταίο δεσμό και τον διασπά δημιουργώντας ένα μόριο Σιλανίου (Silane) και αδρανοποιώντας το δεσμό που άφησε πίσω του το αφαιρούμενο άτομο. Παρατηρείται ότι τα συστήματα των σχημάτων 2.18(β) και 2.18(γ) έχουν χαμηλότερη ενέργεια συνεπώς είναι πιο σταθερά από το σύστημα του σχήματος 2.18(α). Στο σχήμα 2.18(γ) παρατηρείται επίσης και η δομή των δεσμών του πυριτίου με το χαρακτηριστικό τετραεδρικό σχήμα πυραμίδας στο μόριο σιλανίου. Η ενεργειακή διαφορά των συστημάτων (β) και (γ) δεν είναι μεγάλη, οπότε μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι και οι δύο καταστάσεις είναι εξίσου πιθανές.

Συνεχίζοντας από το σχήμα 2.18(β) το άτομο μπορεί να μην αφαιρεθεί από την επιφάνεια αλλά να μετακινηθεί σε κάποια γειτονική θέση.



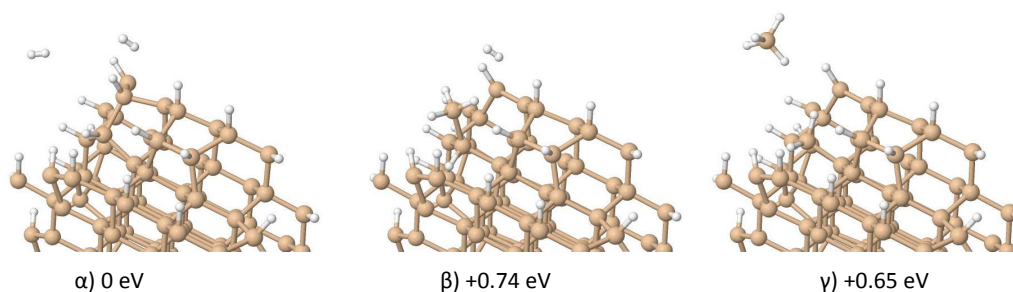
Σχήμα 2.19

*Ένα άτομο πυριτίου τοποθετείται διαδοχικά σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια ενός νανοκαλωδίου για να μελετηθεί το φαινόμενο της διάχυσης.*

Στο σχήμα 2.19 παρουσιάζονται μερικές από τις γειτονικές θέσεις στις οποίες μπορεί να μεταφερθεί το άτομο με την θέση 2.19(β) να είναι η πιο σταθερή έχοντας την χαμηλότερη ενέργεια.

Σε κάποια από τις νέες θέσεις το άτομο μπορεί να διασπάσει τους δεσμούς του με τα δύο υδρογόνα και να δημιουργήσει νέους δεσμούς με κάποια γειτονικά πυρίτια ώστε να εισέλθει πάλι στην επιφάνεια του νανοκαλωδίου ολοκληρώνοντας το φαινόμενο της διάχυσης. Συγκεκριμένα βρέθηκε μια νέα γειτονική θέση με ενέργεια -0.03 eV σε σχέση με το αδιατάραχτο σύστημα του σχήματος 2.18(α). Αυτή η διαφορά δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη όμως δείχνει ότι εάν υπάρχει ένα «μονοπάτι» ανάμεσα σε δύο θέσεις που να είναι ενεργειακά επιτρεπτό, ένα άτομο θα μπορούσε σταδιακά να κινηθεί από την μια στην άλλη και να κατασταλάξει σε αυτήν.

Οι ίδιοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για ένα νανοκαλώδιο πλήρως αδρανοποιημένο. Το ίδιο άτομο διαδοχικά αφαιρείται από την επιφάνεια ή μένει προσκολλημένο με μόνο ένα δεσμό, όμως οι καινούργιες θέσεις έχουν υψηλότερες ενέργειες με διαφορά κοντά στα 0.7 eV.



Σχήμα 2.20

*Διάχυση (β) και αφαίρεση (γ) ενός ατόμου πυριτίου σε ένα πλήρως αδρανοποιημένο νανοκαλώδιο (α).*

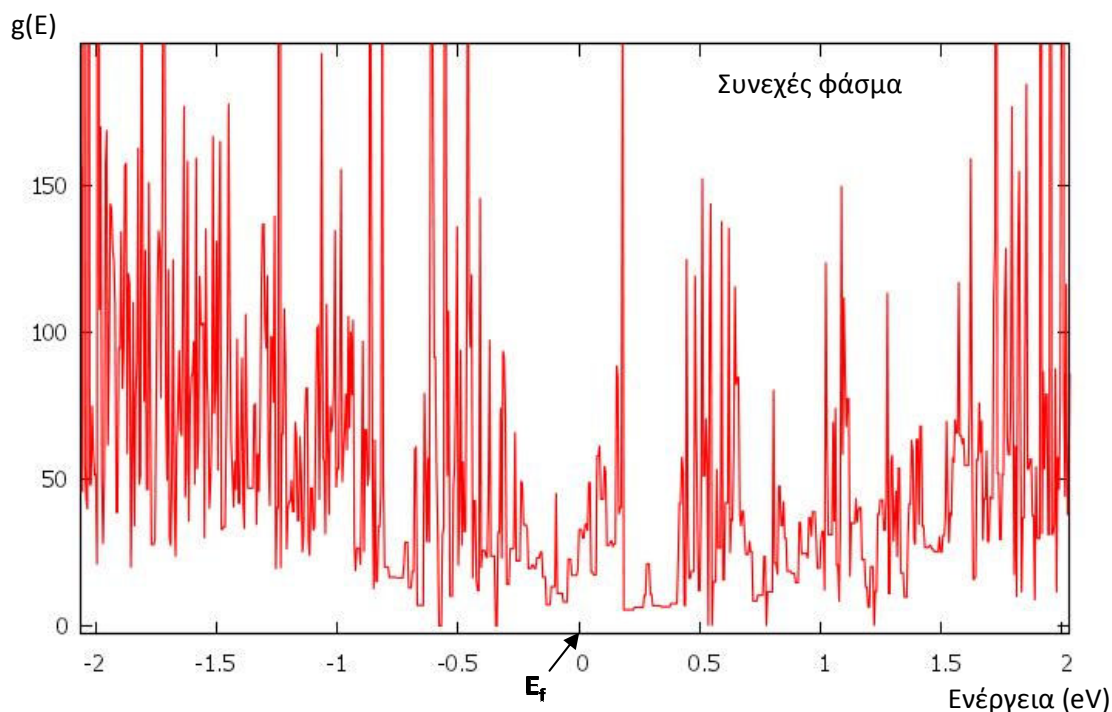
Όπως προδίδει και η λέξη αδρανοποίηση, όταν όλοι οι ακόρεστοι δεσμοί της επιφανείας συμπληρώνονται με υδρογόνα το νανοκαλώδιο γίνεται χημικά αδρανές και φτάνει σε μια κατάσταση ηρεμίας όπου είναι πλέον δύσκολο να πραγματοποιήσει περαιτέρω αντιδράσεις. Με αυτόν τον τρόπο ίσως να εξηγείται το γεγονός ότι στο σχήμα 2.20 η αρχική θέση είναι ενεργειακά η πιο σταθερή. Αντίθετα όταν το νανοκαλώδιο έχει όλους τους ακόρεστους δεσμούς της επιφανείας κενούς, τα φαινόμενα της διάχυσης και της αφαίρεσης είναι αρκετά πιο πιθανά. Μπορεί να γίνει η υπόθεση πως ανάμεσα στις δύο καταστάσεις της πλήρους αδρανοποίησης και της μηδενικής αδρανοποίησης υπάρχει ένα ενδιάμεσο ποσοστό ατόμων υδρογόνου όπου εμφανίζεται αυτή η εναλλαγή.



## 2.7 Πυκνότητα καταστάσεων νανοκαλωδίου από πυρίτιο

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις και για την περιγραφή των ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών των διατάξεων του σχήματος 2.17, όπου συγκεκριμένα υπολογίστηκε η πυκνότητα καταστάσεων του νανοκαλωδίου.

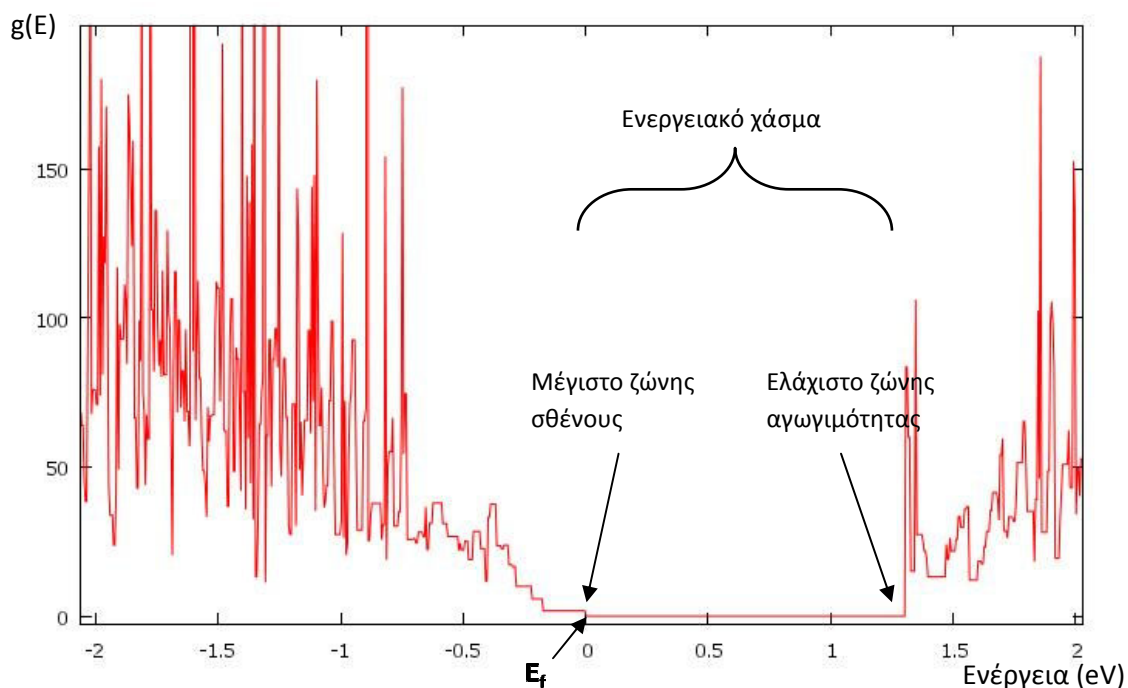
Για το νανοκαλώδιο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.17(α) βρέθηκε ότι η πυκνότητα καταστάσεων δεν παρουσιάζει χάσμα κοντά στο επίπεδο Fermi. Αυτό σημαίνει ότι το νανοκαλώδιο αυτό έχει μεταλλικό χαρακτήρα, αν και το κρυσταλλικό πυρίτιο εκ φύσεως είναι ημιαγωγός. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, στην επιφάνεια του νανοκαλωδίου υπάρχουν άτομα με λιγότερους από τέσσερις δεσμούς συμπληρωμένους. Τα «περισσευούμενα» ηλεκτρόνια των ακόρεστων δεσμών μπορούν να προκαλέσουν υβριδισμό σε γειτονικά πυρίτια δημιουργώντας επίπεδα καταστάσεων εκεί όπου θα έπρεπε να βρίσκεται το χάσμα<sup>[24],[25],[26]</sup>. Επειδή όμως το νανοκαλώδιο έχει πολύ μικρό μέγεθος, η πυκνότητα καταστάσεων της επιφάνειας είναι τόσο σημαντική όσο και του εσωτερικού (bulk) μέρους με αποτέλεσμα να παρουσιάζει αυτή την μεταλλική συμπεριφορά. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε επιφάνειες κρυστάλλων πυριτίου μεγαλύτερου μεγέθους<sup>[21]</sup>, συγκεκριμένα για την αναδιάταξη 7x7 της επιφάνειας [111].



Σχήμα 2.21

Η πυκνότητα καταστάσεων ενός νανοκαλωδίου από πυρίτιο όπου δεν παρουσιάζεται το χάσμα στο επίπεδο Fermi.

Όταν όμως αδρανοποιείται η διάταξη με ένα υδρογόνο σε κάθε ακόρεστο δεσμό, περιορίζεται ο υβριδισμός των ηλεκτρονίων σε γειτονικά άτομα. Έτσι στην πυκνότητα καταστάσεων εμφανίζεται πάλι το ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο Fermi και το νανοκαλώδιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός.



Σχήμα 2.22

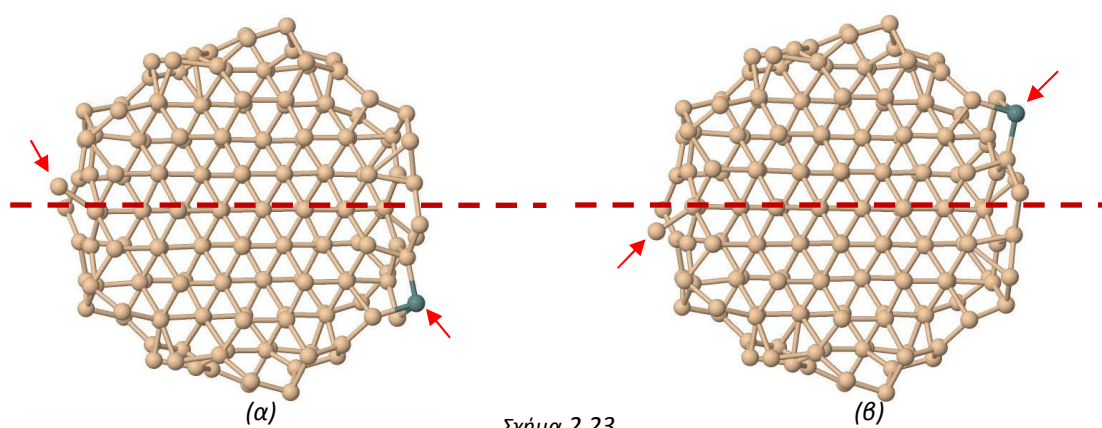
Η πυκνότητα καταστάσεων ενός νανοκαλωδίου αδρανοποιημένου με υδρογόνο, όπου το χάσμα στο επίπεδο Fermi επανεμφανίζεται.

Επίσης παρατηρείται ότι το χάσμα που προβλέπει ο υπολογισμός για το νανοκαλώδιο πυριτίου (1.41 eV) είναι μεγαλύτερο από το χάσμα που προβλέπει για το κρυσταλλικό πυρίτιο (0.56 eV). Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό των νανοδομών, ο «κβαντικός περιορισμός»<sup>[23]</sup>, όπου ο περιορισμός των ηλεκτρονίων σε ένα τόσο μικρό μέγεθος επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών (quantum confinement). Ποιοτικά μπορούμε να φανταστούμε ένα σωματίδιο σε ένα πηγάδι δυναμικού, όπου καθώς μικραίνει το μέγεθος του πηγαδιού, η διαφορά ανάμεσα σε διαδοχικά ενεργειακά επίπεδα αυξάνεται.

## 2.8 Κράματα πυριτίου-γερμανίου (SiGe)

### 1) Επιφάνεια

Για να διερευνηθεί η συμπεριφορά του γερμανίου μέσα σε κρύσταλλο πυριτίου το πρώτο σύστημα που μελετήθηκε ήταν ένα νανοκαλώδιο με 159 άτομα πυριτίου και 1 άτομο γερμανίου. Αρχικά το άτομο γερμανίου τοποθετήθηκε στις θέσεις όλων των ακόρεστων δεσμών ώστε να βρεθεί ποιά από αυτές είναι ενεργειακά η πιο σταθερή. Δύο από τις θέσεις της επιφάνειας βρέθηκαν ενεργειακά πολύ κοντά, με διαφορά κάτω του 0.001 eV ενώ οι υπόλοιπες θέσεις είχαν υψηλότερες ενέργειες με διαφορά της τάξης των 0.1eV και πάνω.



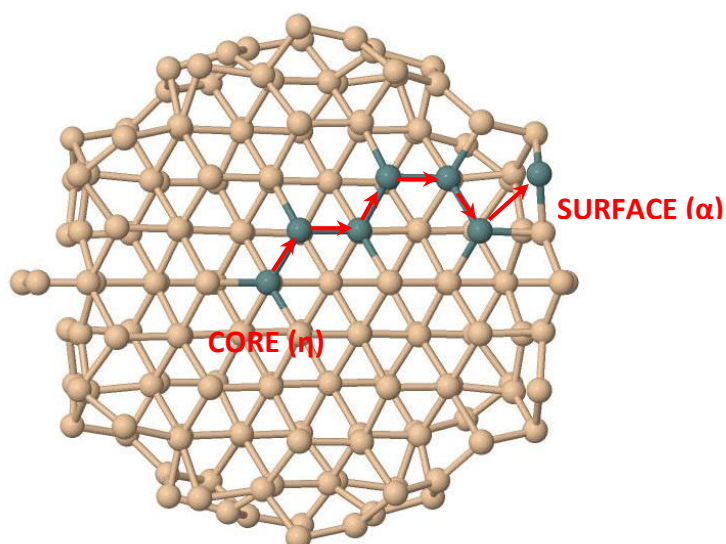
Σχήμα 2.23

*Απεικόνιση της διατομής ενός νανοκαλωδίου πυριτίου με πρόσμιξη ενός ατόμου γερμανίου στην επιφάνεια. Οι δύο πιο σταθερές θέσεις της επιφάνειας εμφανίζονται με γκρι χρώμα και έχουν ενεργειακή διαφορά κάτω του 0.001eV.*

Στο σχήμα 2.23 φαίνονται με γκρι χρώμα άτομα γερμανίου στις δύο πιο σταθερές θέσεις της επιφάνειας. Στην συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή οι δύο θέσεις είναι συμμετρικές ως προς τον ζωγραφισμένο άξονα συνεπώς οι ενέργειές τους είναι αναμενόμενο να είναι πολύ κοντά. Τα υπόλοιπα άτομα του νανοκαλωδίου μετακινούνται υπό την επίδραση της μεγαλύτερης απώθησης του γερμανίου. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε διατάξεις της τάξης μεγέθους του *νανομέτρου* όλα τα άτομα έχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Συγκεκριμένα το άτομο πυριτίου που βρίσκεται αντιδιαμετρικά φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα μετακινούμενο πάνω ή κάτω από τον άξονα συμμετρίας ανάλογα με τη θέση του γερμανίου, παρά το ότι μεσολαβούν αρκετά άτομα. Για τους επόμενους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η θέση 2.23 (β).

## II) Εσωτερικό

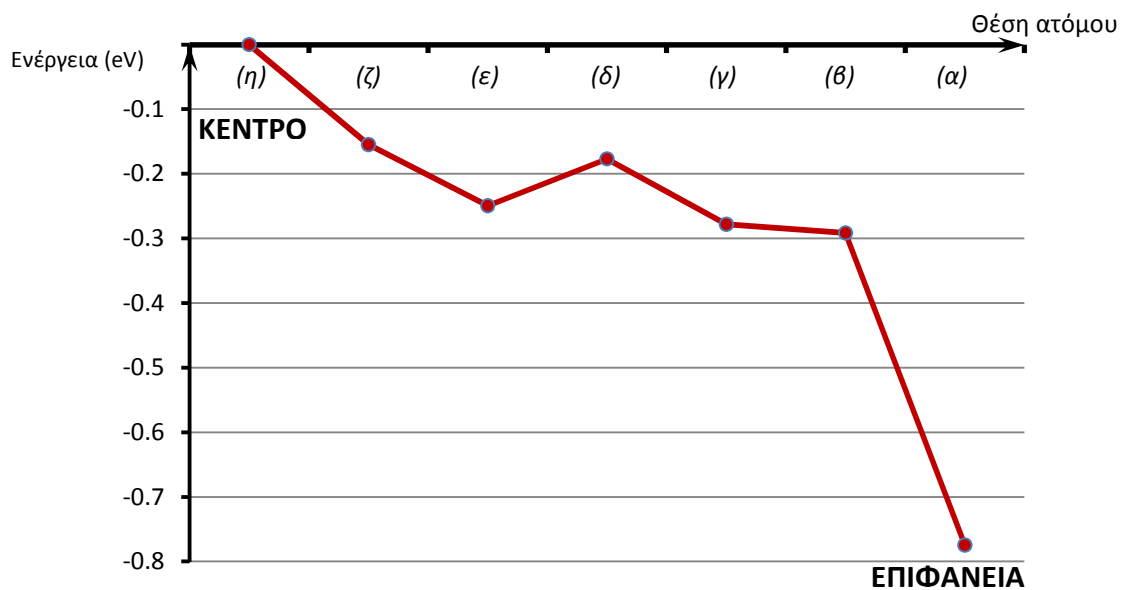
Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά ενός ατόμου γερμανίου στο εσωτερικό, από κεντρικές θέσεις (core) μέχρι κοντά στην επιφάνεια (subsurface), αλλά και πάνω σε αυτήν. Το σχήμα 2.24 είναι μια υπέρθεση όλων των διαδοχικών θέσεων στις οποίες τοποθετήθηκε το άτομο γερμανίου.



Σχήμα 2.24

*Απεικόνιση της διατομής ενός νανοκαλιδίου πυριτίου με πρόσμιξη ενός ατόμου γερμανίου, τοποθετημένο σε διαδοχικές θέσεις από τον πυρήνα έως την επιφάνεια. (υπέρθεση εικόνων)*

Στο διάγραμμα 2.25 φαίνονται οι σχετικές ενέργειες των διαφόρων θέσεων όπως αυτές αλλάζουν πηγαίνοντας από τις πιο κεντρικές θέσεις προς την επιφάνεια. Η πιο υψηλή ενέργεια, δηλαδή της κεντρικής θέσης, έχει μετατοπιστεί στα 0 eV ώστε να φαίνονται ξεκάθαρα οι ενεργειακές διαφορές. Παρατηρείται ότι όσο πιο κοντά στην επιφάνεια τοποθετείται το άτομο γερμανίου, τόσο πιο σταθερό είναι το σύστημα.



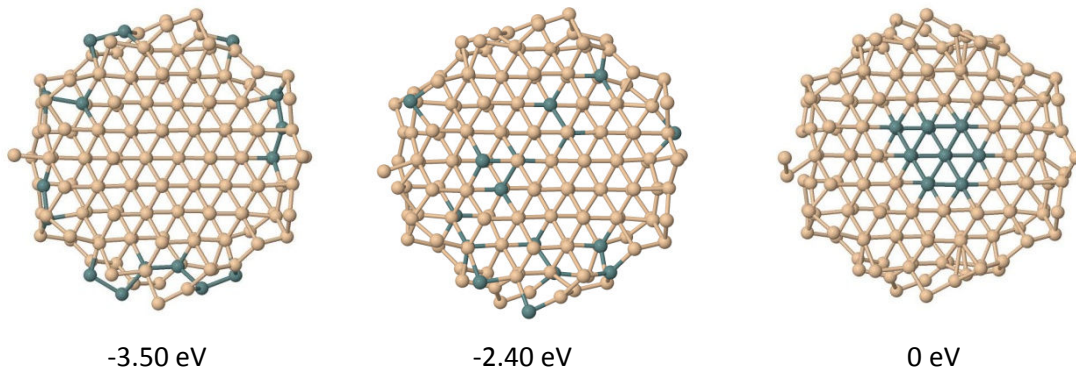
Σχήμα 2.25

*Η αλλαγή της ενέργειας του συστήματος έναντι της θέσης του γερμανίου*

Μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι σε ένα κράμα πυριτίου-γερμανίου το γερμάνιο «προτιμάει» να βρίσκεται στην επιφάνεια. Στο συγκεκριμένο υπολογισμό η ενεργειακή διαφορά είναι κοντά στα 0.77 eV σε σχέση με το κέντρο (θέση (η)) και κοντά στα 0.50 eV σε σχέση με την επόμενη πιο σταθερή θέση αμέσως κάτω από την επιφάνεια (θέση (β)).

### III) Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις

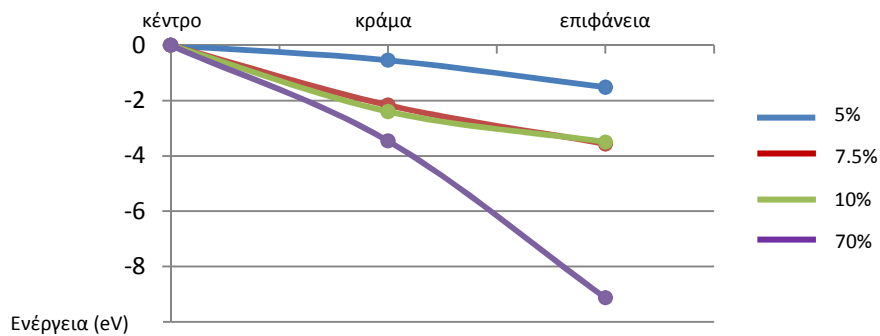
Την ίδια συμπεριφορά που παρουσίασε το σύστημα της προηγούμενης ενότητας παρουσίασαν και συστήματα με περισσότερα άτομα γερμανίου, τα ποσοστά των οποίων ήταν 5%, 7.5%, 10% και 70%. Για κάθε ποσοστό προσομοιώθηκαν συστήματα όπου το γερμάνιο βρισκόταν στην επιφάνεια, στο κέντρο και για τυχαίες θέσεις (κράμα). Μερικά ενδεικτικά αποτελέσματα για 10% γερμάνιο παρουσιάζονται στο σχήμα 2.26.



Σχήμα 2.26

Απεικόνιση της διατομής ενός νανοκαλωδίου με διαφορετικές διατάξεις για πρόσμιξη γερμανίου 10%

Παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το γερμάνιο «προτιμά» την επιφάνεια και όσο πιο υψηλή η συγκέντρωση γερμανίου τόσο πιο πολύ «κοστίζει» να φέρουμε τα άτομα αυτά προς το κέντρο. Στο διάγραμμα 2.27 φαίνεται η αλλαγή της ενέργειας σε σχέση με τη θέση των ατόμων γερμανίου. Παρατηρείται ότι όσο πιο «πλούσιο» σε γερμάνιο είναι το κράμα τόσο πιο απότομη είναι η κλίση της καμπύλης καθώς τα άτομα μεταθέτονται σταδιακά προς την επιφάνεια.

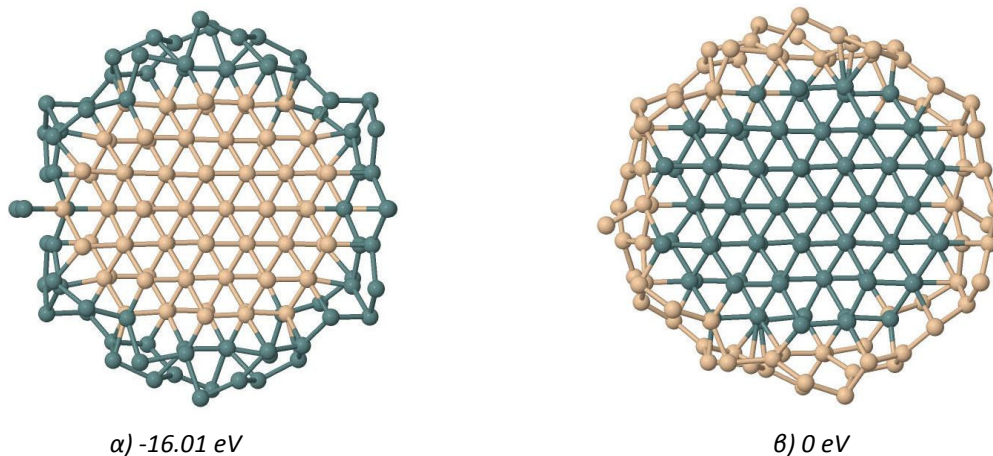


Σχήμα 2.27

Η αλλαγή στην ενέργεια ενός νανοκαλωδίου με πρόσμιξη διαφορετικών ποσοστών γερμανίου έναντι της θέσης όπου τοποθετούνται τα άτομα αυτά.

#### IV) Φλοιοί γερμανίου-πυριτίου

Ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για δύο συστήματα ομοκεντρικών νανοκαλωδίων όπου στο ένα ο φλοιός αποτελείται από πυρίτιο ενώ στο άλλο από γερμάνιο κρατώντας τα ποσοστά των ατόμων σταθερά (82 άτομα πυριτίου, 78 άτομα γερμανίου).



Σχήμα 2.28

Απεικόνιση δύο διαφορετικών διατάξεων της διατομής ενός νανοκαλωδίου με 50% πυρίτιο και 50% γερμάνιο. Στην εικόνα (α) ο φλοιός είναι από γερμάνιο ενώ στην εικόνα (β) από πυρίτιο.

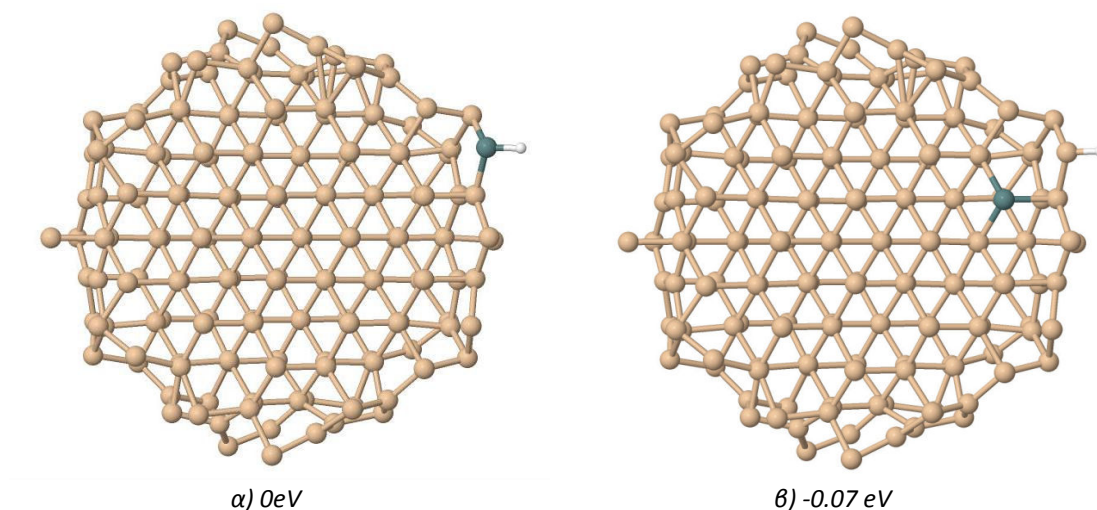
Στον γρήγορα αναπτυσσόμενο τομέα της μικρο και νάνο-ηλεκτρονικής τέτοια υλικά αποκτούν αρκετό ενδιαφέρον, καθώς οι ιδιότητές τους μπορεί να αποτελέσουν βασικό κομμάτι σε καινούργιες τεχνολογίες<sup>[19]</sup>.



## 2.9 Υδρογονοποίηση γερμανίου

### 1) Ένα άτομο

Στις προηγούμενες ενότητες παρατηρήθηκε ότι τα άτομα γερμανίου είναι πιο σταθερά όταν βρίσκονται στην επιφάνεια του κρυστάλλου, όμως αυτή η συμπεριφορά φαίνεται να μπορεί να ανατραπεί μέσω της υδρογονοποίησης.



Σχήμα 2.29

Απεικόνιση της εγκάρσιας διατομής ενός νανοκαλωδίου με πρόσμιξη ενός ατόμου γερμανίου. Όταν υδρογονοποιείται το άτομο της επιφάνειας η εσωτερική θέση γίνεται ενεργειακά πιο σταθερή.

Στο σύστημα του σχήματος 2.29(α) τοποθετήθηκε ένα άτομο γερμανίου στην πιο σταθερή θέση όπως αυτή βρέθηκε στην ενότητα 2.8. Στη συνέχεια του προστέθηκε ένα άτομο υδρογόνου αδρανοποιώντας τον ακόρεστο δεσμό και υπολογίστηκε η ενέργεια του συστήματος.

Στην δεύτερη περίπτωση όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα 2.29(β) το άτομο του γερμανίου τοποθετήθηκε λίγο κάτω από την επιφάνεια του νανοκαλωδίου ενώ ταυτόχρονα το πυρίτιο της επιφανείας αδρανοποιείται.

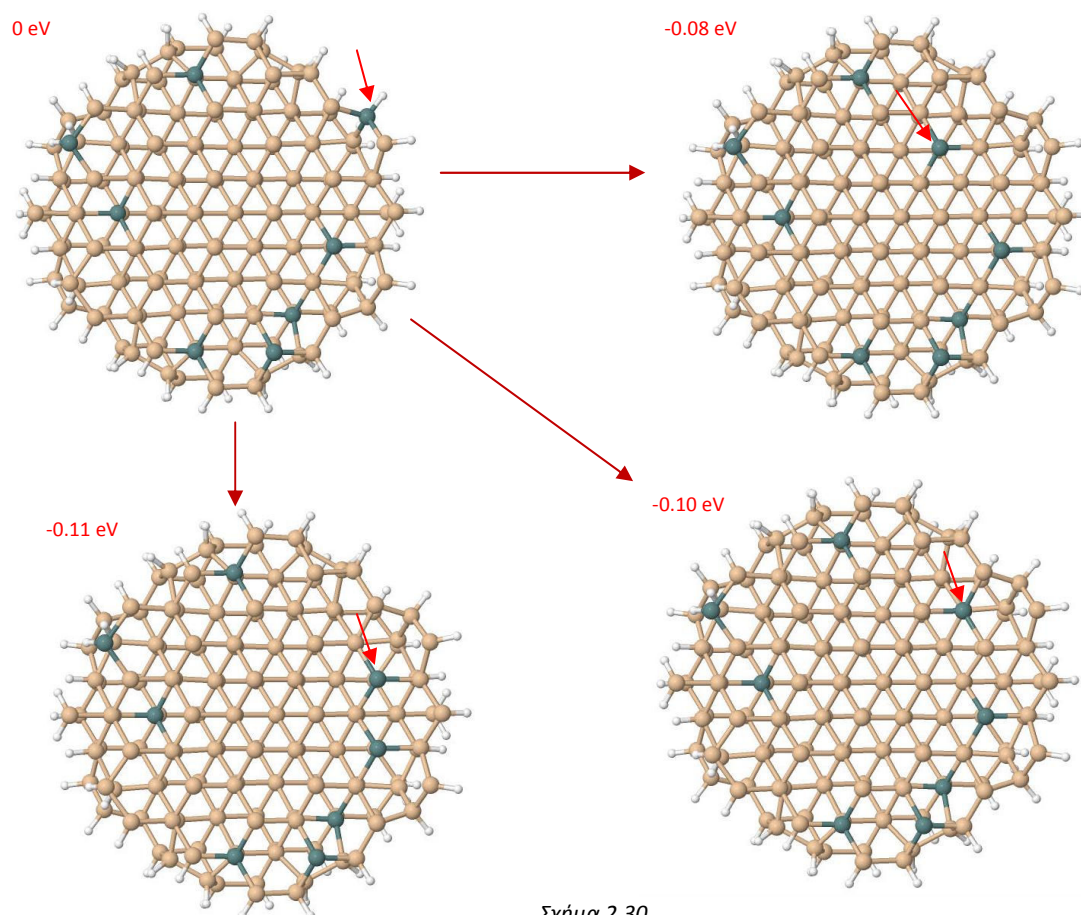
Παρατηρούμε ότι το δεύτερο σύστημα είναι πιο σταθερό αν και η διαφορά στην ενέργεια δεν είναι μεγάλη (στη συγκεκριμένη περίπτωση κατά 0.07 eV). Παρά την ιδιότητα του γερμανίου να «προτιμά» την επιφάνεια, όταν του προστίθεται ένα υδρογόνο στους δεσμούς του «προτιμά» το εσωτερικό δίνοντας τη θέση του σε ένα πυρίτιο.



## II) Κράματα πυριτίου γερμανίου

Επεκτείνοντας την ιδέα του αποτελέσματος της προηγούμενης παραγράφου, μελετήθηκαν συστήματα κραμάτων SiGe με προσμίξεις γερμανίου 5%, 10% και 70%. Το νανοκαλώδιο υδρογονοποιήθηκε πλήρως και ένα από τα άτομα γερμανίου της επιφανείας εναλλάχθηκε με ένα άτομο πυριτίου λίγο κάτω από αυτήν.

### 5% Γερμάνιο



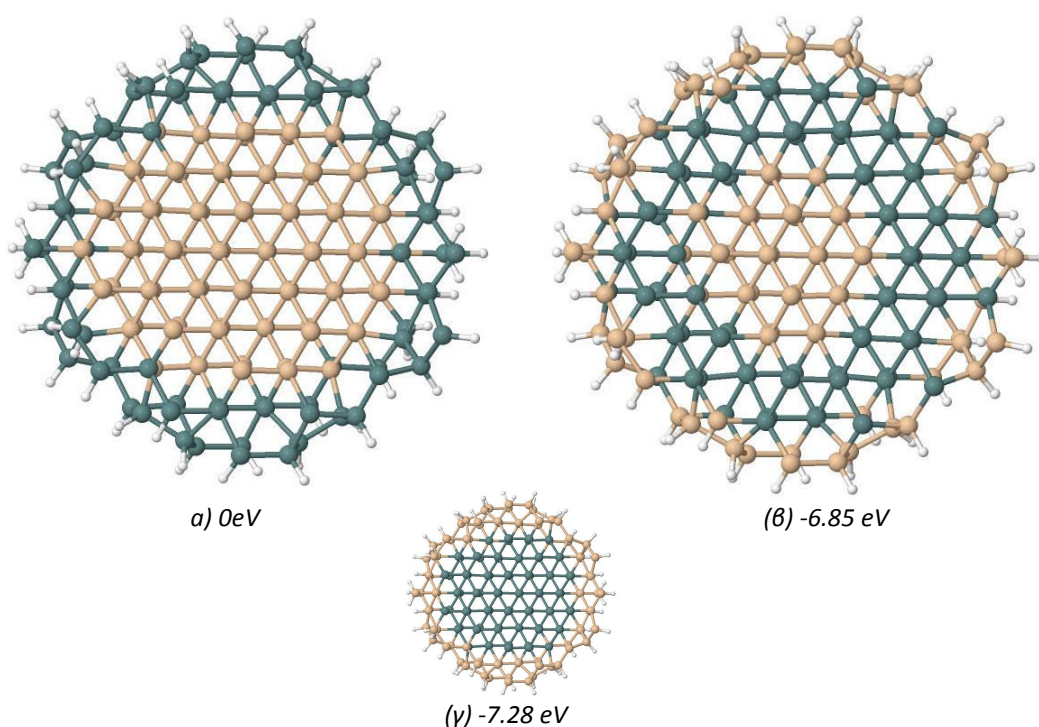
Σχήμα 2.30

*Απεικόνιση της διατομής ενός νανοκαλωδίου με πρόσμιξη 5% γερμανίου. Εναλλαγές της θέσης ενός επιφανειακού ατόμου γερμανίου με ένα εσωτερικό πυρίτιο.*

Στο σχήμα 2.30 παρουσιάζεται η θέση των ατόμων γερμανίου στο αρχικό κράμα SiGe και οι καινούργιες θέσεις όπου τοποθετήθηκε το γερμάνιο κάτω από την επιφάνεια του νανοκαλωδίου. Παρατηρήθηκε ότι για προσμίξεις γερμανίου 5%, 10% και 70% όταν το σύστημα υδρογονοποιείται τα άτομα γερμανίου «προτιμούν» να βρίσκονται στο εσωτερικό. Βέβαια η ενεργειακή διαφορά δεν είναι πολύ μεγάλη, κοντά στα 0.1 eV, όμως αθροιστικά για πολλά άτομα ίσως μια τέτοια διάταξη να μπορεί να δώσει ένα καινούργιο υλικό.

Έτσι, για το κράμα 90% πυρίτιο και 10% γερμάνιο τοποθετήθηκαν όλα τα επιφανειακά γερμάνια λίγο κάτω από την επιφάνεια για να μελετηθεί η συνολική συνεισφορά περισσότερων ατόμων. Επιφανειακές θέσεις είχαν 5 από τα άτομα γερμανίου σε αυτήν την διάταξη και όταν τοποθετήθηκαν υποεπιφανειακά, αποδείχθηκαν και πάλι πιο σταθερά με ενεργειακή διαφορά κοντά στα 0.5 eV. Συνεπώς πάλι το ενεργειακό κέρδος ήταν περίπου 0.1eV ανά άτομο επιβεβαιώνοντας ότι ένα τέτοιο φαινόμενο είναι αθροιστικό. Η υδρογονοποίηση της επιφάνειας ίσως αποτελεί έναν τρόπο με τον οποίο τα άτομα γερμανίου να μπορούν να περιοριστούν στο εσωτερικό του νανοκαλωδίου δημιουργώντας ένα επιφανειακό κέλυφος πυρίτιου.

Στην ενότητα 2.8 παρατηρήθηκε ότι σε ένα νανοκαλώδιο SiGe η πιο σταθερή διάταξη αποτελείται από έναν φλοιό γερμανίου και έναν πυρήνα πυρίτιου. Με βάση τα στοιχεία της υδρογονοποίησης (που δείχνουν το αντίστροφο) αδρανοποιήθηκε όλος ο φλοιός γερμανίου όπως φαίνεται στο σχήμα 2.31(α). Στη συνέχεια όλα τα γερμάνια της επιφάνειας τοποθετήθηκαν λίγο κάτω από αυτήν ώστε να δημιουργηθεί ένα νανοκαλώδιο με τρία στρώματα ατόμων (ένα εξωτερικό κέλυφος πυρίτιου, ένα κέλυφος γερμανίου λίγο κάτω από την επιφάνεια και στη συνέχεια έναν πυρήνα από πυρίτιο).



Σχήμα 2.31

Στο αδρανοποιημένο πυρίτιο ο φλοιός γερμανίου (γκρι χρώμα) αποδεικνύεται λιγότερο σταθερός από τις άλλες δύο διατάξεις. Ίσως η κατασκευή ενός υλικού με εναλλαγές τριών στρωμάτων (Si-Ge-Si) να είναι δυνατή.

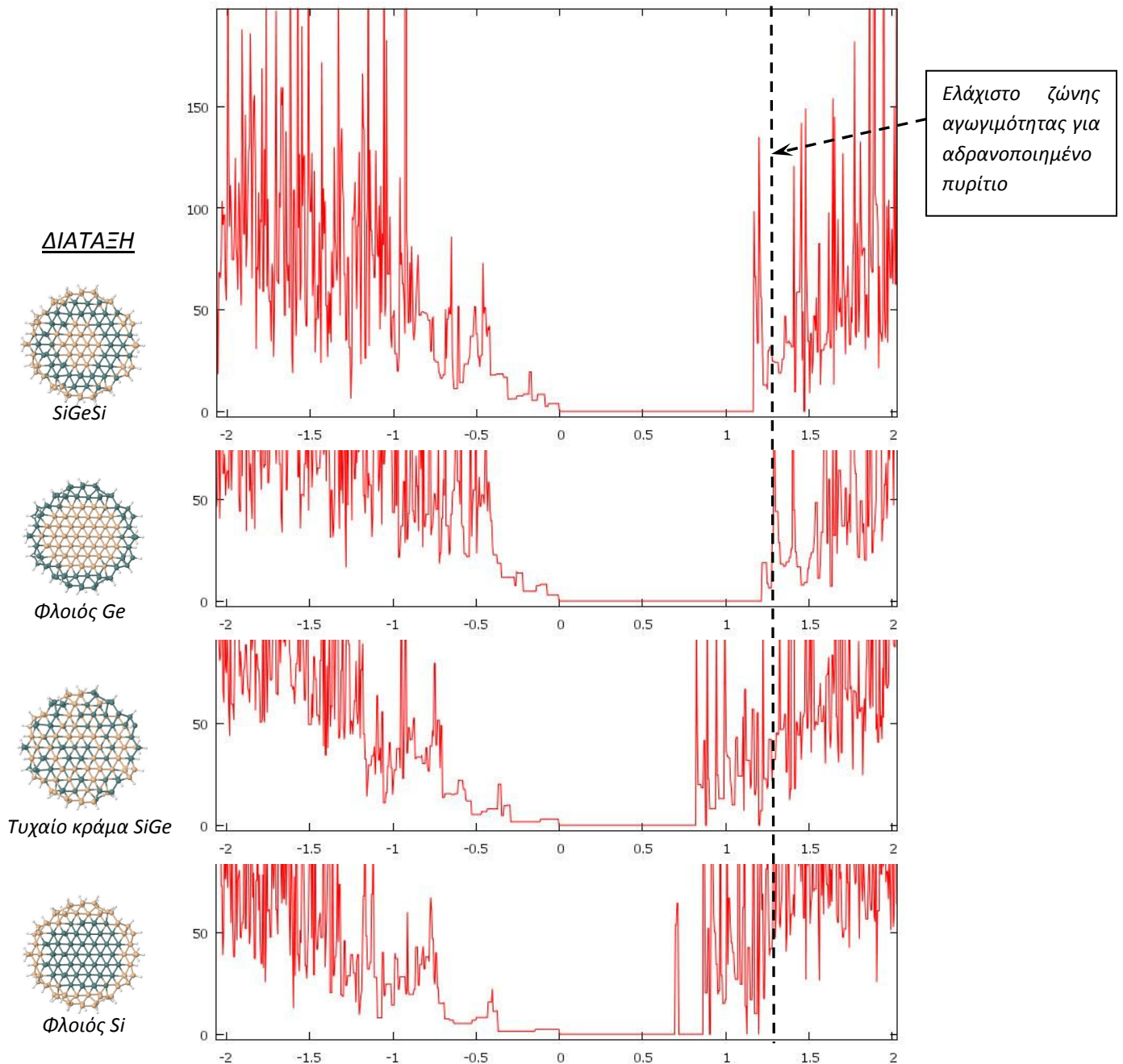
Η διάταξη του σχήματος 2.31(β) ήταν ενεργειακά πιο σταθερή κατά 6.85 eV δείχνοντας ότι αθροιστικά ένα τέτοιο φαινόμενο έχει σημαντική ενεργειακή διαφορά. Συνεπώς σε ένα υδρογονοποιημένο νανοκαλώδιο κράματος SiGe τα άτομα γερμανίου ωθούνται όσο πιο εξωτερικά γίνεται χωρίς όμως να βγαίνουν επιφανειακά και να δημιουργούν δεσμούς με υδρογόνα. Κρατώντας τις ίδιες αναλογίες πυριτίου-γερμανίου, όταν το νανοκαλώδιο είχε δύο μόνο στρώματα (σχήμα 2.31 (γ) ) αποτελούμενο από έναν φλοιό πυριτίου και έναν πυρήνα γερμανίου, η ενέργεια ήταν ακόμη χαμηλότερη με διαφορά μόνο 7.28 eV. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η πιο σταθερή δομή είναι με έναν πυρήνα γερμανίου και ένα φλοιό πυριτίου, όμως δεν έχει μεγάλη διαφορά από αυτή του «εξωτικού» υλικού με τα τρία διαδοχικά στρώματα. Ίσως μια τέτοια διάταξη όπως αυτή του σχήματος 2.31(β) να μπορεί να κατασκευαστεί.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός τέτοιου υλικού πιθανώς να έχουν μεγάλο ενδιαφέρον (κινητικότητα φορέων, θερμική αγωγιμότητα κ.α.) και οι ενεργειακές διαφορές συμφωνούν με την σταθερότητα αυτής της διάταξης. Αφήνοντας, λοιπόν, ένα τυχαίο κράμα SiGe να «ηρεμήσει» για κάποια ώρα ώστε τα άτομα γερμανίου να διαχυθούν προς την επιφάνεια και στη συνέχεια υδρογονοποιώντας τον φλοιό, ίσως η κατασκευή αυτού του υλικού να είναι εφικτή.

Καθώς η μετακίνηση ενός ατόμου γερμανίου προς μια πιο σταθερή θέση δεν έχει αρκετή ενεργειακή διαφορά για να περάσει το φράγμα των δεσμών, τέτοιες διεργασίες χρειάζονται κάποιου είδους ατέλεια (είτε κενό πλέγματος, είτε πρόσμιξη επιπλέον ατόμου) για να ενεργοποιηθούν.

## 2.10 Πυκνότητα καταστάσεων κραμάτων SiGe

Αυτό που παρατηρήθηκε με όση ακρίβεια επέτρεψε το σύστημα του Hellasgrid είναι ότι στα κράματα SiGe το χάσμα στο επίπεδο Fermi άλλαζε τιμή. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων γερμανίου το χάσμα ελαττώνεται («κλείνει»), το οποίο είναι λογικό καθώς το γερμάνιο στην καθαρή κρυσταλλική μορφή του έχει μικρότερο χάσμα από το πυρίτιο.



Σχήμα 2.32

Η πυκνότητα καταστάσεων για διάφορες διατάξεις του νανοκαλωδίου με πρόσμιξη 50% γερμάνιο, όπου το ενεργειακό χάσμα δείχνει να «ανοιγοκλείνει». Η διακεκομμένη γραμμή είναι το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας για το αδρανοποιημένο νανοκαλώδιο πυριτίου.

Παρατηρήθηκε μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα ανάλογα με το πού τοποθετούνται τα άτομα γερμανίου. Η πυκνότητα καταστάσεων του νανοκαλωδίου από σκέτο πυρίτιο μοιάζει αρκετά με αυτή του νανοκαλωδίου με το κέλυφος γερμανίου, έχοντας μικρή διαφορά στο μέγεθος του χάσματος. Αντίθετα, όταν το γερμάνιο περιορίζεται στον πυρήνα το χάσμα ελαττώνεται σημαντικά, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα άτομα στο εσωτερικό του νανοκαλωδίου είναι που έχουν τη μεγαλύτερη επίπτωση στην πυκνότητα καταστάσεων του υλικού. Στο κράμα SiGe όπου τα άτομα γερμανίου καταλάμβαναν τυχαίες θέσεις μέσα στο νανοκαλώδιο παρατηρείται ότι η πυκνότητα καταστάσεων μοιάζει αρκετά με την περίπτωση όπου ο πυρήνας αποτελείται μόνο από γερμάνιο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιο φαινόμενο διήθησης (percolation), όπου τα ηλεκτρόνια ακολουθούν μια τυχαία «διαδρομή» επιλέγοντας όμως μόνο τα άτομα γερμανίου. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση, υπολογίζοντας την πυκνότητα καταστάσεων για κάθε ζώνη ξεχωριστά, θα μπορούσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το πώς επηρεάζονται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοκαλωδίου αναλόγως με τη διάταξη στην οποία βρίσκεται.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία μελετήθηκαν οι ιδιότητες νανοκαλωδίων κατεύθυνσης [111] με βάση το πυρίτιο μέσω υπολογισμών από πρώτες αρχές. Η αδρανοποίηση των επιφανειακών ακόρεστων δεσμών μέσω υδρογόνου είχε άμεση επιρροή στο σχήμα αλλά και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των διατάξεων. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η υδρογονοποίηση μπορεί να βοηθήσει σε τεχνικές μορφοποίησης των νανοδομών, μέσω των φαινομένων της αφαίρεσης και διάχυσης (etching-diffusion). Η πυκνότητα καταστάσεων για το νανοκαλώδιο πυριτίου χωρίς υδρογόνο προβλέπει μεταλλική συμπεριφορά της διάταξης, όμως η αδρανοποίηση των ακόρεστων δεσμών επαναφέρει την συμπεριφορά ημιαγωγικού υλικού εμφανίζοντας το χάσμα στο επίπεδο Fermi. Στη συνέχεια μελετήθηκε η πρόσμιξη γερμανίου σε κρυσταλλικές επιφάνειες πυριτίου κατευθύνσεων [111], [110],  $[11\bar{2}]$  και [001]. Παρατηρήθηκε ότι οι πιο σταθερές διατάξεις είναι αυτές όπου τα άτομα γερμανίου τοποθετούνται στις επιφανειακές θέσεις έναντι θέσεων στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Αυτή η συμπεριφορά όμως φαίνεται πως μπορεί να ανατραπεί, καθώς μέσω της υδρογονοποίησης τα άτομα γερμανίου είναι πιο σταθερά σε εσωτερικές θέσεις. Οι ίδιοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για νανοκαλώδιο πυριτίου-γερμανίου, με και χωρίς αδρανοποίηση των επιφανειακών ακόρεστων δεσμών, με αντίστοιχα αποτελέσματα. Στο κράμα SiGe όπου τα άτομα γερμανίου καταλάμβαναν τυχαίες θέσεις μέσα στο νανοκαλώδιο παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα καταστάσεων μοιάζει αρκετά με την περίπτωση όπου ο πυρήνας αποτελείται μόνο από γερμάνιο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιο φαινόμενο διήθησης (percolation), όπου τα ηλεκτρόνια ακολουθούν μια τυχαία «διαδρομή», επιλέγοντας όμως μόνο τα άτομα γερμανίου. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση, υπολογίζοντας την πυκνότητα καταστάσεων για κάθε ζώνη ξεχωριστά, θα μπορούσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το πώς επηρεάζονται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοκαλωδίου αναλόγως με τη διάταξη στην οποία βρίσκεται.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev., **136**(3B):B864, (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev., **140**(4A):A1133, (1965).
- [3] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, ISBN 978-0-521-52339-4, Cambridge University Press, (2003)
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **87**, 385 (1951)
- [5] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [7] A. D. Becke, Phys. Rev. A. **38**, 3098 (1988)
- [8] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979)
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack  
Special points for Brillouin-zone integrations  
Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976)
- [10] P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223–16233 (1994)
- [11] M. Methfessel and A. T. Paxton.  
High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals.  
Phys. Rev. B, **40**(6): 3616-3621. Aug 1989.
- [12] B. G. Streetman and S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, ISBN 0-13-025538-6, 5<sup>th</sup> Edition, Prentice Hall, 1999.
- [13] B.S. Meyerso "Hi Speed Silicon Germanium Electronics".  
Scientific American, March 1994, vol. **270**.iii pp. 42-47.
- [14] U.S. Geological Survey. "Germanium—Statistics and Information", Mineral Commodity Summaries. Retrieved 2008-08-28.
- [15] J. Singh, *Semiconductor Devices: Basic Principles*, ISBN 978-0471362456, 1<sup>st</sup> Edition, Wiley, 2000
- [16] G. Wulff, Zeitschrift fur Kristallographie und Mineralogie, **34**, 5/6, pp 449-530, (1901)
- [17] C. Herring, "Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces", Phys. Rev. **82**, 87–93, (1951)
- [18] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, Volume **38**, Number 8, April 19, (1965)
- [19] Lu, Xiang, Timko, Wu & Lieber, PNAS **102**, 10046 (2005)
- [20] M.C. Plante and R.R. LaPierre, J. Cryst. Growth **286** 394-399 (2006)

- [21] R. Hull, editor, *Properties of Crystalline Silicon*, ISBN 085296933, Institution of Engineering and Technology, (1999)
- [22] R.N. Musin and X. Q. Wang, Phys. Rev. B **74**, 165308 (2006)
- [23] E. Degoli and S. Ossicini, "Engineering Quantum Confined Silicon Nanostructures", *Advances in Quantum Chemistry* **58** 203-279, (2009)
- [24] R. Peköz and J.-Y. Ratty, "From bare Ge nanowire to Ge/Si core/shell nanowires: A first-principles study", Phys. Rev. B **80** 155432, (2009)
- [25] R. Rurali, Phys. Rev. B **74**, 165324, (2006)
- [26] R. Rurali and N. Lorente, Phys. Rev. Lett. **94**, 026805 (2005)
- [27] J.-A. Yan, Li Yang and M.Y. Chou, Phys. Rev B **76**, 115319 (2007)
- [28] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, ISBN 0521782856, Cambridge University Press, (2004)
- [29] Safa O. Kasap, Peter Capper (2006), *Springer handbook of electronic and photonic materials*, ISBN 0387260595, Springer. pp.54, 327.
- [30] R. Q. Zhanga, Y. Lifshitz, D. D. D. Ma, Y. L. Zhao, Th. Frauenheim, S. T. Lee, and S. Y. Tong, Journal Of Chemical Physics **123**, 144703 (2005)
- [31] Randolph Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs and W. M. C. Foulkes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3350 (1997)
- [32] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, (1986)
- [33] Martijn Marsman, "History of VASP", [V.A.S.P. – GROUP, Theoretical Physics Department, Vienna, 27-09-2011, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/History\\_VASP.html>](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/History_VASP.html).