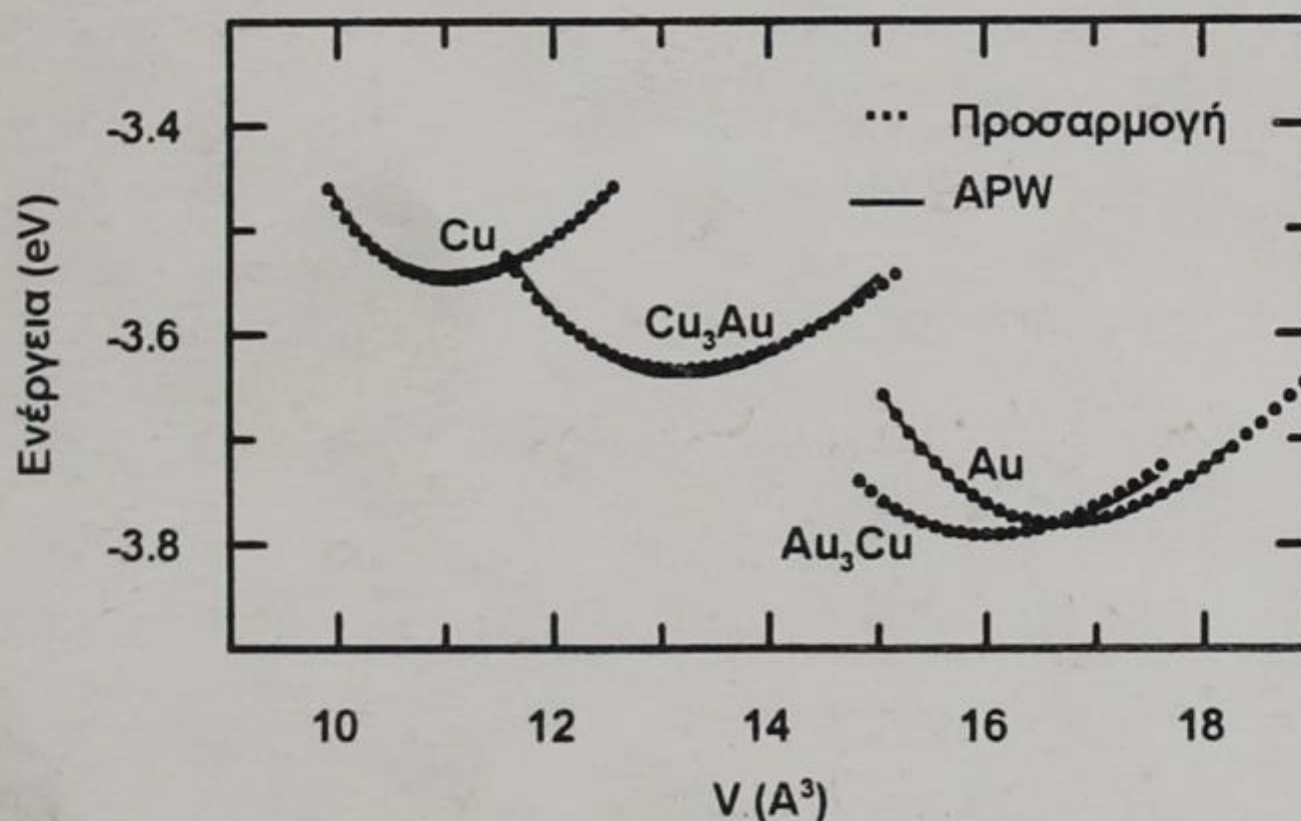


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ
ΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ
ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ
ΖΩΝΩΝ

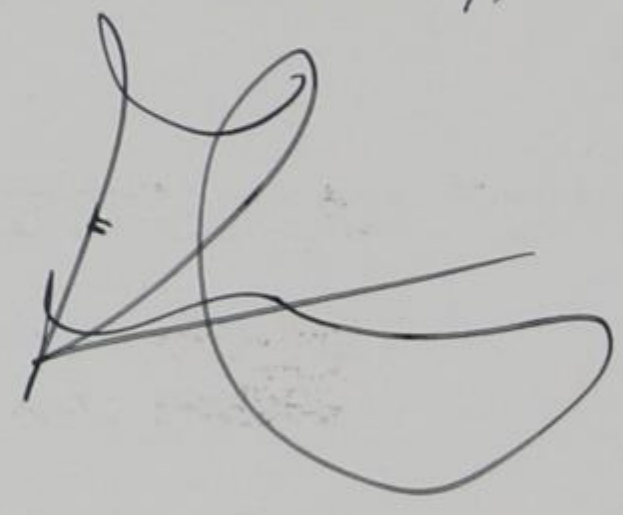


ΓΕΩΡΓΙΟΣ Χ. ΚΑΛΜΙΝΤΕΡΗΣ
ΦΥΣΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1998

Για τη βιοβιοδιάσκεψη σου
ιδρύματα "Κέντρο Ραδιοφωνίας"

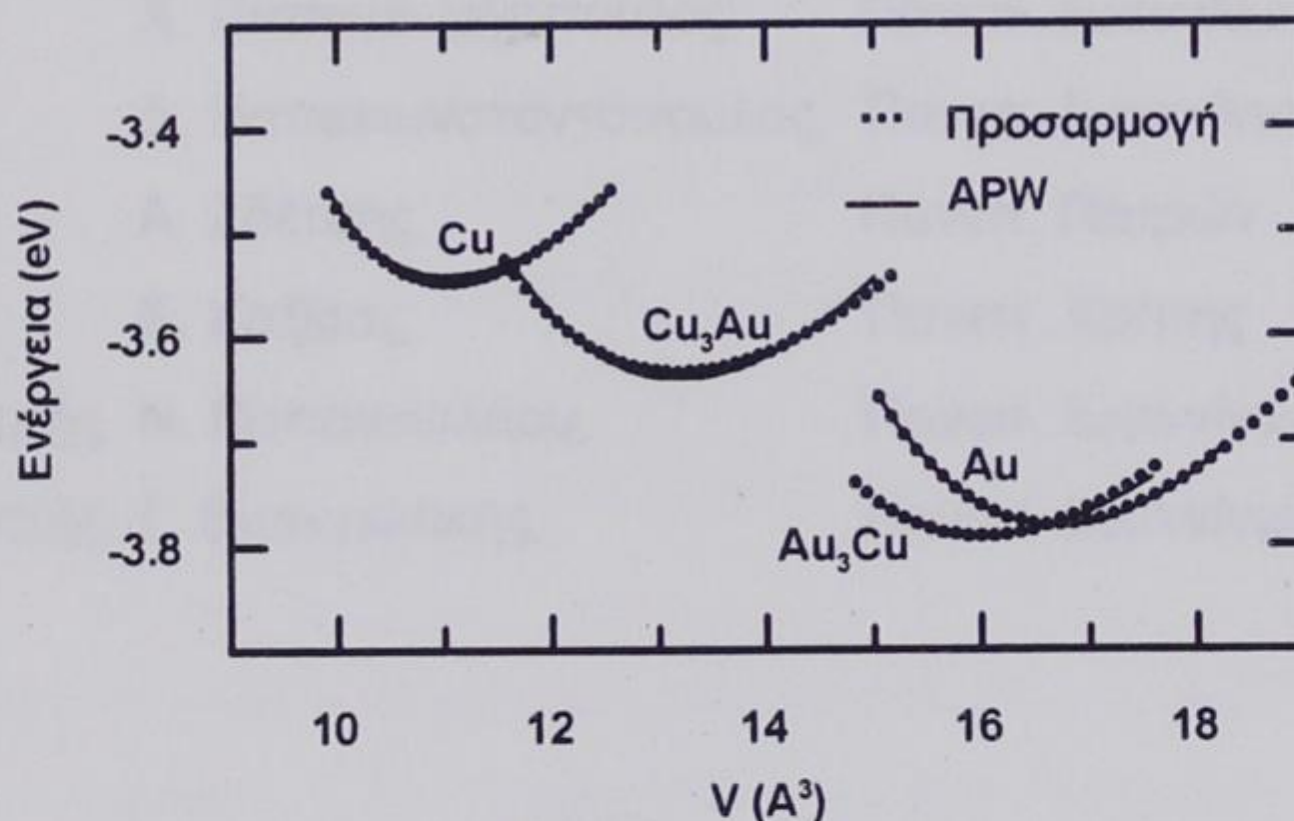
"η κίνηση έρχεται"



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ
ΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ
ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ
ΖΩΝΩΝ



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Χ. ΚΑΛΛΙΝΤΕΡΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1998

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής	N. Αλεξανδρόπουλος	Πανεπ. Ιωαννίνων, Επιβλέπων
Επ. Καθηγητής	N. Παπανικολάου	Πανεπ. Ιωαννίνων, Συνεπιβλέπων
Επ. Καθηγητής	Γ. Ευαγγελάκης	Πανεπ. Ιωαννίνων, Μέλος

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

Καθηγητής	N. Αλεξανδρόπουλος,	Πανεπ. Ιωαννίνων, Πρόεδρος
Καθηγητής	Χ. Παπαγεωργόπουλος,	Πανεπ. Ιωαννίνων
Καθηγητής	Δ. Παπακωνσταντόπουλος,	Πανεπ. Ιωαννίνων
Καθηγητής	A. Ζδέτσης,	Πανεπ. Πατρών
Καθηγητής	E. Καξίρας,	Πανεπ. Κρήτης
Επ. Καθηγητής	N. Παπανικολάου,	Πανεπ. Ιωαννίνων
Επ. Καθηγητής	Γ. Ευαγγελάκης,	Πανεπ. Ιωαννίνων

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα».

(N. 5343/1932, αριθμ. 202)

Ιωάννινα 17-6-1998

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΑΣ

από τον Θεό πάντων έντατα

Μεγάλο από εμάς είναι, ευχαριστώντας πάλι στο τίτλο της διδακτορικής διατριβής, να γράψω με ευγνωμοσύνη όλους εκείνους που συνεισέφεραν ώστε κατά τα χρόνια να είναι το πιο ευχάριστο της ζωής μου από αποφοίτησής μου.

Επίσης πρέπει να ευχαριστήσω όλους τον καθηγητή κ. Αλεξάνδρου, όταν όλα αυτά τα χρόνια με τίμησε στο Εργαστήριο Αιθέρων κ και Γενετικής Υλικού στο οποίο όλα τα χρόνια με δίδαξαν σε διάφορα προβλήματα του **στη σύζυγό μου**
Βασιλική

Τον καθηγητή κ. Γεωργίου, ο οποίος με τίμησε ιδιαίτερα για την αμέριστη συμπαράστασή του και τη στήριξη της ζωής και θέλησής της παρούσα εργασία.

Οι αδελφοί μου **και στα παιδιά μου**
Βασίλη, Χρήστο
Ανδρομάχη, Μαρίνα
Νικόδημο, Κοσμά
Κυριακή, Μαρκέλλα

και Ε. Κώστα για τον έρωτά τους και την αγάπη αυτή, διότι είναι το σημαντικότερο που έχω.

Οι υπόλοιποι φίλοι μου που με ενθάρρυναν όλα τα μέλη του Εργαστηρίου μου και ιδιαίτερα ο Γιάννης για τη στήριξη και νοιάξη **μικρό αντίδωρο στο δώρο του χρόνου που μου χάρισαν, για την**
εκπόνηση αυτής της διδακτορικής διατριβής

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Γεωργίου για την αναφορά που έκανα το δικό μου εργαστήριο.

Ευχαριστώ επίσης το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, όταν με ζήτησε για ένα χρόνο με αποδοκιμασία όσον και για δύο τρία χρόνια με αποδοκιμασία από τη Μαθητική Έκτακτηση.

Τέλος ευχαριστώ και από τη θέση αυτή τη στήριξη που πρόσφερα Εργαστήριο Φυσικής για τη συμπλοκή αυτή της άσκασής με διδάσκαλα και για την πρόσφατη στήριξη της εργασία.

Αθήνα

17 Ιανουαρίου 1992

Ευχαριστίες

«Δόξα τω Θεώ πάντων ένεκεν»

Μετά από σειρά ετών, ευρισκόμενος τώρα στο τέλος της διδακτορικής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνετέλεσαν ώστε αυτά τα χρόνια να είναι τα πιο δημιουργικά της ζωής μου από επιστημονικής πλευράς.

Κατ' αρχήν πρέπει να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Ν. Αλεξανδρόπουλο, διότι όλα αυτά τα χρόνια με δέχτηκε στο Εργαστήριο Ακτίνων Χ και Επιστήμης Υλικών στο οποίο είναι διευθυντής, με διευκόλυσε σε διάφορα προβλήματα που παρουσιάστηκαν και ανέλαβε την επίβλεψη της εργασίας μου.

Τον καθηγητή Δ. Παπακωνσταντόπουλο ευχαριστώ επίσης θερμά, για την αμέριστη συμπαράστασή του από τη στιγμή της επιλογής του θέματος της παρούσας εργασίας μέχρι και τις διορθώσεις του τελικού κειμένου.

Οι λέξεις πολλές ευχαριστίες μάλλον είναι φτωχές για να εκφράσουν την ανεκτίμητη βοήθεια των επίκουρων καθηγητών Ν. Παπανικολάου και Γ. Ευαγγελάκη στην εκπόνηση αυτής της εργασίας και την εποικοδομητική συνεργασία μας για έξι χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές Χ. Παπαγεωργόπουλο, Α. Ζδέτση και Ε. Καξίρα για το ενδιαφέρον που έδειξαν για την εργασία αυτή, δεχόμενοι να συμμετάσχουν στην επταμελή επιτροπή.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ακτίνων Χ και Επιστήμης Υλικών για τη φιλική και γεμάτη κατανόηση ατμόσφαιρα που επικράτησε όλα αυτά τα χρόνια στο χώρο της εργασίας μου.

Ευχαριστώ επίσης τη μεταπτυχιακό Χ. Λέκκα για τη συνεργασία που είχαμε τα δύο τελευταία χρόνια.

Ευχαριστώ ακόμη το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, διότι με δέχτηκε για τρία χρόνια με εκπαιδευτική άδεια και για άλλα τρία χρόνια με απόσπαση από τη Μέση Εκπαίδευση.

Τέλος ευχαριστώ και από τη θέση αυτή τη σύζυγό μου, φιλόλογο, Βασιλική Παπαδάμου, για τη συμπαράστασή της όλο αυτό το διάστημα και για τη φιλολογική επιμέλεια της εργασίας.

Ιωάννινα

17 Ιουνίου 1998

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Αρχή σοφίας: γνώσις αγνοίας»

Κλεόβουλος

Η εργασία αυτή θα μπορούσε να διαιρεθεί σε τρία μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει το θεωρητικό υπόβαθρο, επάνω στο οποίο στηριχθήκαμε για να κάνουμε τους διάφορους υπολογισμούς (κεφ. 1-3). Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, ενεργειακών ζωνών και ιδιοτήτων όγκου (bulk) των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους (κεφ. 4-7). Το τρίτο μέρος περιλαμβάνει αφενός μεν ταλαντωτικές ιδιότητες επιφανειών και προσροφημένων ατόμων των ευγενών μετάλλων, αφετέρου δε αυτοδιάχυση και ετεροδιάχυση προσροφημένων ατόμων ευγενών μετάλλων, επάνω σε επιφάνειες χαμηλών δεικτών των ιδίων μετάλλων (κεφ. 8-10).

Αναλυτικότερα, στο πρώτο μέρος αναφερόμαστε στη μέθοδο πρώτων αρχών του ενισχυμένου επιπέδου κύματος (Augmented Plane Wave-APW), με την οποία υπολογίζουμε τη δομή των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους. Η APW μέθοδος θεωρείται μία από τις περισσότερο επιτυχημένες μεθόδους υπολογισμού της δομής των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων. Υπολογίσαμε κατόπιν την ολική ενέργεια των ατόμων των κρυστάλλων από την έκφραση του J. F. Janak, η οποία χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της APW μεθόδου. Στη συνέχεια, ασχοληθήκαμε με τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης (Tight Binding-TB), η οποία είναι και αυτή κατ' αρχήν μία υπολογιστική μέθοδος πρώτων αρχών, όπως η APW. Στην παρούσα εργασία όμως δεν ασχοληθήκαμε με την TB μέθοδο ακολουθώντας τη διαδικασία πρώτων αρχών στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας των κρυστάλλων. Ο σκοπός μας ήταν να εξετάσουμε και να χρησιμοποιήσουμε την έκφραση του δυναμικού αλληλεπίδρασης που λαμβάνουμε στα πλαίσια της TB μεθόδου, σε

προσέγγιση δεύτερης ροπής (Second Moment Approximation - SMA). Τα εμπειρικά δυναμικά πολλών σωματιδίων μπορούν να αναπαράγουν πολύ γρήγορα και με ικανοποιητική ακρίβεια τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις ιδιότητες δομής των μετάλλων. Έτσι, χρησιμοποιήσαμε την έκφραση αυτή στο υπόλοιπο της εργασίας για την εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Στο τελευταίο κεφάλαιο του πρώτου μέρους αναπτύξαμε και ασχοληθήκαμε με τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Αφού αναλύσαμε την έννοια και τη χρησιμότητα των προσομοιώσεων, αναφερθήκαμε στη συνέχεια στον υπολογισμό διαφόρων μεγεθών, όπως τη θερμοκρασία, την πίεση, τη μέση θέση ισορροπίας ατομικού επιπέδου, τη μέση τετραγωνική μετατόπιση των ατόμων, το συντελεστή διάχυσης, την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων και τη φασματική πυκνότητα φωνονίων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στην πρώτη εφαρμογή της μεθόδου APW, που είναι η δομή των ενεργειακών ζωνών (Band Structure-BS) και η πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (Density of States-DOS), τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και κάποιων στοιχειομετρικών κραμάτων τους. Συνεχίζουμε στο επόμενο κεφάλαιο με μία δεύτερη εφαρμογή των αποτελεσμάτων της APW μεθόδου, που είναι η εύρεση των παραμέτρων του δυναμικού αλληλεπίδρασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παράμετροι της έκφρασης του δυναμικού που λαμβάνουμε στα πλαίσια της TB μεθόδου σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, υπολογίζοντο μέχρι τώρα με προσαρμογή (fitting) στις πειραματικές τιμές της ενέργειας συνοχής, των πλεγματικών σταθερών και των ανεξάρτητων ελαστικών σταθερών για κάθε μέταλλο ή κράμα στην κατάλληλη κρυσταλλική δομή, σε θερμοκρασία $T=0^{\circ}$ K και λαμβάνοντας υπόψη τη συνθήκη ισορροπίας (πίεση μηδέν για την αντίστοιχη πλεγματική σταθερά στη συγκεκριμένη θερμοκρασία). Ο καθορισμός τους στην προκειμένη όμως περίπτωση έγινε με προσαρμογή της έκφρασης του δυναμικού στην ολική ενέργεια που υπολογίστηκε από πρώτες αρχές (APW) για διάφορες τιμές της πλεγματικής σταθεράς. Με την πρωτότυπη αυτή μέθοδο υπολογίσαμε τις παραμέτρους για τα ευγενή μέταλλα και για

ορισμένα στοιχειομετρικά κράματά τους. Ακολούθως γίνεται χρήση των παραμέτρων αυτών, αφενός μεν υπολογίζοντας διάφορες ποσότητες, όπως π.χ. ελαστικές σταθερές και μέτρα ελαστικότητας όγκου, αφετέρου δε διάφορες ιδιότητες όγκου των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους στο έκτο και έβδομο κεφάλαιο αντίστοιχα, με την εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Έτσι ελέγχουμε το πρότυπο (μοντέλο) που χρησιμοποιήσαμε, κατά πόσο μπορεί να εφαρμοστεί σε μέταλλα και σε κράματα.

Το τρίτο μέρος περιλαμβάνει ταλαντωτικές ιδιότητες επιφανειών και προσροφημένων ατόμων και φαινόμενα διάχυσης προσροφημένων ατόμων, επάνω σε επιφάνειες χαμηλών δεικτών των ευγενών μετάλλων. Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιώντας την ίδια έκφραση δυναμικού που χρησιμοποιήσαμε στο δεύτερο μέρος, με τη διαφορά ότι εδώ οι παράμετροι προήλθαν από προσαρμογή της έκφρασης του δυναμικού σε πειραματικά δεδομένα. Ο λόγος που δε χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι του δεύτερου μέρους είναι ότι η εργασία του τρίτου μέρους προηγήθηκε χρονικά του δευτέρου και η ιδέα της χρήσεως των αποτελεσμάτων της APW για την προσαρμογή προήλθε εκ των υστέρων. Στο όγδοο και ένατο κεφάλαιο εκτίθενται οι ταλαντωτικές ιδιότητες αρκετών επιφανειών χαμηλών δεικτών των κρυστάλλων χαλκού και αργύρου, καθώς και προσροφημένων ατόμων των ιδίων μετάλλων επάνω στις επιφάνειες αυτές. Τα κεφάλαια αυτά συμπληρώνονται με τη μελέτη της αυτοδιάχυσης προσροφημένων ατόμων στις ίδιες επιφάνειες. Το δέκατο κεφάλαιο περιέχει τη μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και της ετεροδιάχυσης προσροφημένων ατόμων χρυσού σε τρεις επιφάνειες του χαλκού χαμηλών δεικτών. Η ολοκλήρωση του κεφαλαίου γίνεται με σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με εκείνα των δύο προηγούμενων κεφαλαίων.

Η όλη εργασία κλείνει με τη σύνοψη των κυριοτέρων συμπερασμάτων, τα οποία προήλθαν από τη μελέτη που προηγήθηκε, καθώς και με τις προοπτικές που ανοίγονται σ' αυτή την ερευνητική περιοχή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ

1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας.....	3
1.3	Μέθοδος ενισχυμένου επιπέδου κύματος (APW).....	5
1.4	Προσέγγιση «muffin-tin».....	6
1.5	Εφαρμογή της «muffin-tin» προσέγγισης στην APW μέθοδο.....	8
1.6	Υπολογισμός των «muffin-tin» δυναμικών	10
1.7	Στοιχεία πίνακα της APW μεθόδου.....	12
1.8	Εφαρμογή της APW μεθόδου στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους.....	14
1.9	Υπολογισμός της ολικής ενέργειας	15
1.10	Υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS)	18

2. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΣΕ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΡΟΠΗΣ

2.1	Εισαγωγή	21
2.2	Προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης (TB).....	23
2.3	Περιγραφή της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων με ροπές	25
2.4	Προσέγγιση δεύτερης ροπής.....	27

3. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

3.1	Εισαγωγή	33
3.2	Γενικά περί προσομοιώσεων	34
3.3	Προσομοιώσεις με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής	35
3.4	Υπολογισμός θερμοδυναμικών ποσοτήτων με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής.....	40
	Θερμοκρασία (T)	41
	Πίεση (P)	41
	Συναρτήσεις τοπικής πυκνότητας κατανομής $\rho(r)$	41
	Μέση θέση ισορροπίας ατομικού επιπέδου	43
	Μέση τετραγωνική μετατόπιση ατόμων	43
	Συντελεστής διάχυσης	43
	Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων	44
	Φασματική πυκνότητα φωνονίων	45
	Καμπύλες διασποράς φωνονίων	46
	Εφησυχασμός επιφάνειας	46
	Συγκέντρωση ατελειών επιφάνειας	46

4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ

4.1	Εισαγωγή	49
4.2	Μεθοδολογία	52
4.3	Αποτελέσματα	53
	Α. Cu σε δομή fcc.....	53
	Β. Ag σε δομή fcc.....	58
	Γ. Au σε δομή fcc	58
	Δ. Στοιχειομετρικό κράμα Cu_3Au	61

Ε.	Στοιχειομετρικό κράμα CuAu.....	64
Στ.	Στοιχειομετρικό κράμα Au ₃ Cu	67
4.4	Συμπεράσματα	70
5.	ΕΜΠΕΙΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	
5.1	Εισαγωγή	71
5.2	Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα.....	73
5.3	Προσαρμογή σε υπολογιστικά δεδομένα.....	75
5.3.1	Υπολογισμοί ολικής ενέργειας με τη μέθοδο APW	76
5.3.2	Εύρεση των παραμέτρων των ευγενών μετάλλων με υπολογιστικό τρόπο	78
5.3.3	Εύρεση των παραμέτρων για κράματα των ευγενών μετάλλων με υπολογιστικό τρόπο	82
5.4	Υπολογισμός μέτρου ελαστικότητας και ελαστικών σταθερών	88
5.5	Συμπεράσματα	90
6.	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	
6.1	Εισαγωγή	93
6.2	Μέθοδος υπολογισμού	95
6.3	Αποτελέσματα και συζήτηση	97
6.4	Συμπεράσματα	105

7. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΚΡΑΜΑΤΑ Cu-Au ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

7.1	Εισαγωγή	109
7.2	Μέθοδος υπολογισμού	111
7.3	Αποτελέσματα	112
7.4	Συμπεράσματα	117

8. ΜΕΛΕΤΗ ΤΑΛΑΝΤΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΕΠΑΝΩ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΧΑΜΗΛΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

8.1	Εισαγωγή	121
8.2	Μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και της διάχυσης των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (001) του χαλκού.....	125
8.2.1	Υπολογιστικές λεπτομέρειες	127
8.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	128
	Α. Ταλαντωτικές ιδιότητες	128
	Β. Αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Cu.....	133
8.3	Μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και φαινομένων μεταφοράς των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) του χαλκού. Σύγκριση με την επιφάνεια (001).....	138
8.3.1	Υπολογιστικές λεπτομέρειες για την επιφάνεια (111)	139
8.3.2	Ταλαντωτικές ιδιότητες στην επιφάνεια (111) του χαλκού	141
8.3.3	Μηχανισμοί διάχυσης προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) και υπολογισμός των αντίστοιχων	

ενεργειών	149
8.3.4 Συμπεράσματα από τη μελέτη της (111) επιφάνειας του χαλκού.....	157
8.4 Μηχανισμοί αυτοδιάχυσης προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια Cu(110) με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. ...	159
8.4.1 Υπολογιστικές λεπτομέρειες	161
8.4.2 Ανάλυση των αποτελεσμάτων για την επιφάνεια (110) του χαλκού.....	162
8.4.3 Συμπεράσματα για την επιφάνεια (110) του χαλκού.....	167

9. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ ΕΠΑΝΩ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ (100) ΚΑΙ (111) ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

9.1 Εισαγωγή	169
9.2 Υπολογιστικές λεπτομέρειες	171
9.3. Αποτελέσματα και συζήτηση	172
9.3.1 Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις και θερμικοί εφησυχασμοί	172
9.3.2 Αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Ag επάνω στην επιφάνεια Ag (100).....	176
9.3.3 Αυτοδιάχυση προσροφημένου ατόμου Ag επάνω στην επιφάνεια Ag(111).....	179

10. ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΧΑΛΚΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	
10.1 Εισαγωγή	183
10.2 Μέθοδος υπολογισμού	185
10.3 Ταλαντωτικές ιδιότητες	187
10.3.1 Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων	187
10.3.2 Μέση τετραγωνική μετατόπιση του προσροφημένου ατόμου του χρυσού	191
10.3.3 Ενέργειες δέσμευσης και θέσεις εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου του Au.	193
10.4 Διάχυση προσροφημένων ατόμων Au σε επιφάνειες Cu χαμηλών δεικτών	194
10.4.1 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(111).....	194
10.4.2 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(001).....	197
10.4.3 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(110).....	199
10.5 Συμπεράσματα	202
ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ	205
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	211
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	216
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	219
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	222
ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	225
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	227

1

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΚΥΜΑΤΟΣ (APW)

«Γηράσκω δ' αεί διδασκόμενος»

Σόλων

1.1 Εισαγωγή

Πολλές είναι οι μέθοδοι πρώτων αρχών που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων, καθώς και άλλων ιδιοτήτων ηλεκτρονικής δομής, σε ένα κρύσταλλο. Μερικές από τις πιο σημαντικές μεθόδους είναι η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (Linear combination of atomic orbitals-LCAO)¹, η μέθοδος των συναρτήσεων Green (Korringa, Kohn, Rostoker-KKR), η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού τροχιακών «muffin-tin» (Linear muffin tin orbitals-LMTO), η μέθοδος του ενισχυμένου επιπέδου κύματος (Augmented plane wave-APW)², η μέθοδος του γραμμικού πλήρους ενισχυμένου επιπέδου κύματος (Linear full augmented plane wave-LFAPW) και η μέθοδος του γραμμικού ενισχυμένου επιπέδου κύματος (Linear augmented plane wave -LAPW)³. Τη μέθοδο APW χρησιμοποιήσαμε στους

υπολογισμούς της παρούσας εργασίας και αυτή θα μας απασχολήσει σ' αυτό το κεφάλαιο.

Η βάση της APW μεθόδου είναι η θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT)³. Η ανάπτυξη της DFT και η απλότητα και ακρίβεια της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation - LDA) για τη θεωρία αυτή, καθόρισαν ένα σημαντικό ορόσημο στη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης³. Στην αμέσως επόμενη παράγραφο θα αναφερθούμε αναλυτικά στη θεωρία αυτή.

Ο Slater (1937) πρώτος υπέδειξε ότι, ενώ για μία περιοχή, όπου το δυναμικό μεταβάλλεται αργά, μία καλή προσέγγιση στην κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου λαμβάνεται με γραμμικό συνδυασμό μερικών επιπέδων κυμάτων μεγάλου μήκους κύματος, όπως στην προσέγγιση του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου, θα πρέπει να συνδυαστεί μεγάλος αριθμός κυμάτων μικρού μήκους κύματος, για ανάλογη ακρίβεια στις περιοχές πλησίον του πυρήνα του ατόμου. Για να εκφράσει την ανωτέρω κατάσταση ο Slater πρότεινε τον όρο «ενισχυμένο επίπεδο κύμα», ο οποίος διατηρήθηκε πλέον στη βιβλιογραφία⁴.

Το αντικείμενο της μεθόδου APW είναι η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger ενός ηλεκτρονίου για ένα περιοδικό στερεό. Για την επίλυση της ανωτέρω εξίσωσης η μέθοδος APW χρησιμοποιεί την προσέγγιση «muffin-tin». Η βασική ιδέα της προσέγγισης αυτής είναι εκείνη της διαίρεσης του κρυστάλλου σε περιοχές δύο τύπων, στις οποίες η συναρτησιακή μορφή τόσο της κυματοσυνάρτησης όσο και του δυναμικού, είναι διαφορετική. Στην παράγραφο 1.4 θα περιγράψουμε εκτεταμένα την προσέγγιση αυτή.

Τέλος, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η μέθοδος του ενισχυμένου επιπέδου κύματος θεωρείται μία από τις περισσότερο επιτυχημένες μεθόδους υπολογισμού της δομής των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων².

1.2 Θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας

Το θεώρημα επάνω στο οποίο στηρίζεται η DFT και η LDA είναι εκείνο των Hohenberg και Kohn⁵. Το θεώρημα αυτό αναφέρει ότι η ολική ενέργεια E ενός συστήματος δίδεται σαν ένα συναρτησοειδές της πυκνότητας ρ των ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση.

$$E=E[\rho] \quad (1.1)$$

Οι ανωτέρω έδειξαν ότι η πραγματική βασική κατάσταση πυκνότητας είναι η πυκνότητα που ελαχιστοποιεί την $E[\rho]$ και ότι οι άλλες ιδιότητες της βασικής κατάστασης είναι επίσης συναρτησοειδή της πυκνότητας της βασικής κατάστασης.

Δυστυχώς, το ανωτέρω θεώρημα των Hohenberg και Kohn δεν μας δίδει την ακριβή μορφή της $E[\rho]$ και έτσι η χρησιμότητα της DFT εξαρτάται από την ακρίβεια των προσεγγίσεων, που μας δίδουν την ολική ενέργεια. Η $E[\rho]$ μπορεί να ξαναγραφεί σαν ένα άθροισμα της ολικής ενέργειας Hartree συν ένα άγνωστο συναρτησοειδές, που καλείται συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού (exchange-correlation, xc), $E_{xc}[\rho]$.

$$E[\rho]=T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii} + E_{xc}[\rho] \quad (1.2)$$

όπου $T_s[\rho]$ εκφράζει την κινητική ενέργεια σωματιδίου, $E_{ei}[\rho]$ είναι η ενέργεια Coulomb, που προέρχεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων, $E_H[\rho]$ είναι η συνιστώσα Hartree της ενέργειας ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και E_{ii} είναι η ενέργεια από την αλληλεπίδραση των πυρήνων. Θα επανέλθουμε αργότερα σε άλλη παράγραφο στην ολική ενέργεια, για να εκφράσουμε αναλυτικά τους ανωτέρω όρους της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας, καθώς και την ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού.

Οι Kohn και Sham⁶ (1965) εξέφρασαν την πυκνότητα ηλεκτρονίων σαν ένα άθροισμα χωριστών πυκνοτήτων των σωματιδίων. Συγκεκριμένα έδειξαν ότι η πυκνότητα υπολογίζεται από τη λύση, αυτοσυνεπώς, ενός συνόλου εξισώσεων Schrödinger ενός σωματιδίου, γνωστές σαν εξισώσεις Kohn-Sham, με δυναμικό που εξαρτάται από την πυκνότητα.

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Η ολική πυκνότητα δίδεται τότε από το κατωτέρω άθροισμα:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.4)$$

Στη σχέση (1.3) τα υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά καθορίζονται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων, οι ψ_i είναι οι κυματοσυναρτήσεις για κάθε ηλεκτρόνιο, ϵ_i είναι οι αντίστοιχες ιδιοτιμές, T είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας, V_{ei} είναι το δυναμικό Coulomb που οφείλεται στους πυρήνες, V_H είναι το δυναμικό Hartree και V_{xc} είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Τόσο το V_H , όσο και το V_{xc} εξαρτώνται από την πυκνότητα ρ^7 :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.5)$$

και

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc}[\mathbf{r}]}{d\rho(\mathbf{r})} \quad (1.6)$$

Σ' αυτό το πλαίσιο, ο υπολογισμός απαιτεί τη λύση των εξισώσεων (1.3) και (1.4) αυτοσυνεπώς. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα πρέπει να βρεθεί τέτοια ώστε να μπορεί να δώσει ένα δυναμικό, το οποίο με τη σειρά του εισαγόμενο στις εξ. (1.3) να δίδει εκείνες τις κυματοσυναρτήσεις που θα αναπαράγουν

την πυκνότητα. Έτσι αντί να έχουμε να λύσουμε μία εξίσωση Schrödinger πολλών σωματιδίων, χρησιμοποιώντας την DFT έχουμε ένα ευκολότερο πρόβλημα, τη λύση μιας σειράς εξισώσεων ενός σωματιδίου αυτοσυνεπώς³.

1.3 Μέθοδος ενισχυμένου επιπέδου κύματος (APW)

Το αντικείμενο της μεθόδου του ενισχυμένου επιπέδου κύματος, όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, είναι η λύση της εξίσωσης του Schrödinger ενός σωματιδίου για ένα περιοδικό στερεό:

$$H\Psi(\mathbf{r};\mathbf{k}) \equiv [-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r};\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r};\mathbf{k}) \quad (1.7)$$

Το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ στην ανωτέρω εξίσωση είναι μία περιοδική συνάρτηση:

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{T}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

όπου τα διανύσματα \mathbf{T}_n παριστάνουν τα κατάλληλα διανύσματα πλέγματος του κρυστάλλου. Το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ ενός ηλεκτρονίου εκφράζει την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με τα πυρηνικά φορτία και τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου.

Οι κυματοσυναρτήσεις που είναι λύσεις της εξ. (1.7), είναι τύπου Bloch, ικανοποιούν δηλ. τη συνθήκη Bloch:

$$\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{T}_n; \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad (1.9)$$

Τα μοναδιαία πραγματικά κυματανύσματα \mathbf{k} μπορούν όλα να περιορισθούν στην πρώτη ζώνη Brillouin για τον κρύσταλλο. Γενικά, για ένα συγκεκριμένο κυματάνυσμα \mathbf{k} υπάρχουν άπειρες λύσεις της εξ. (1.7). Η λύση με τη