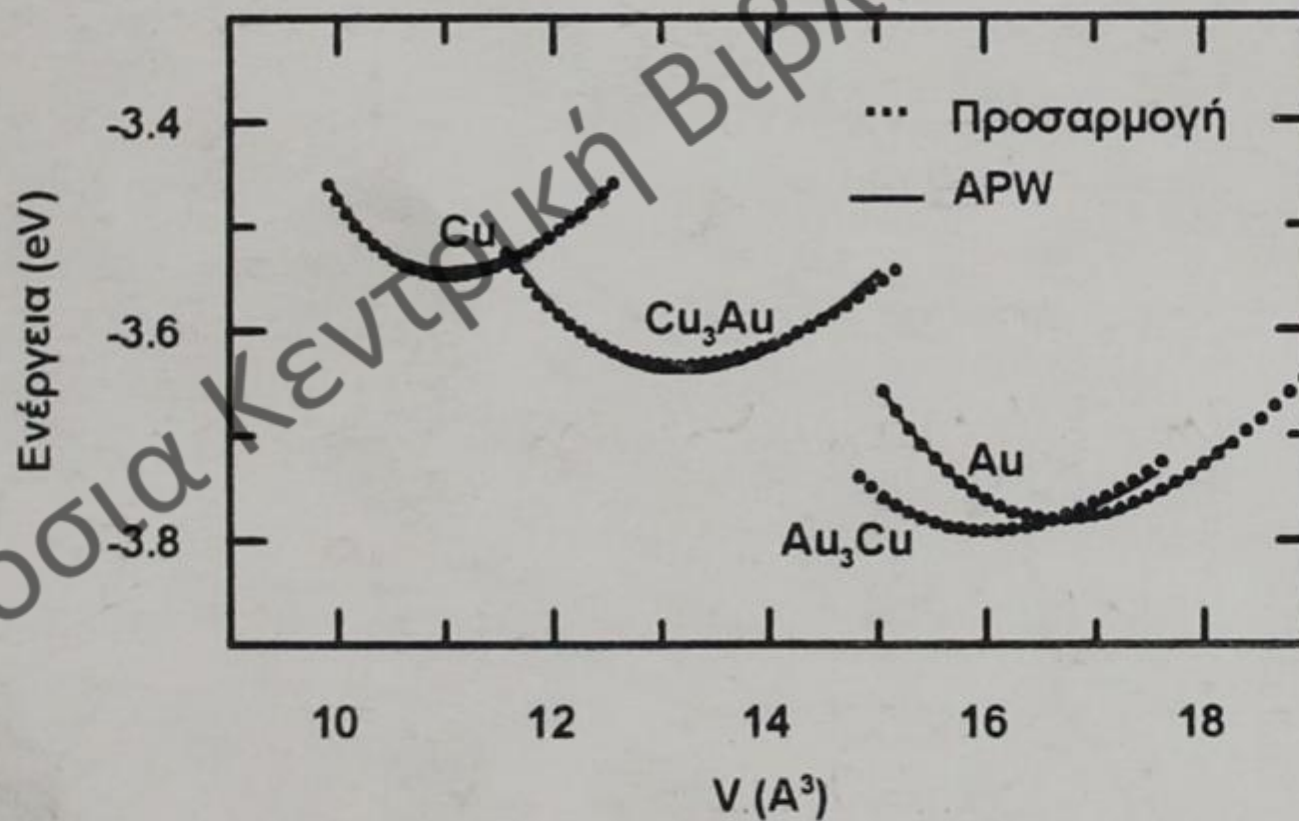


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

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



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Χ. ΚΑΛΜΙΝΤΕΡΗΣ
ΦΥΣΙΚΟΣ

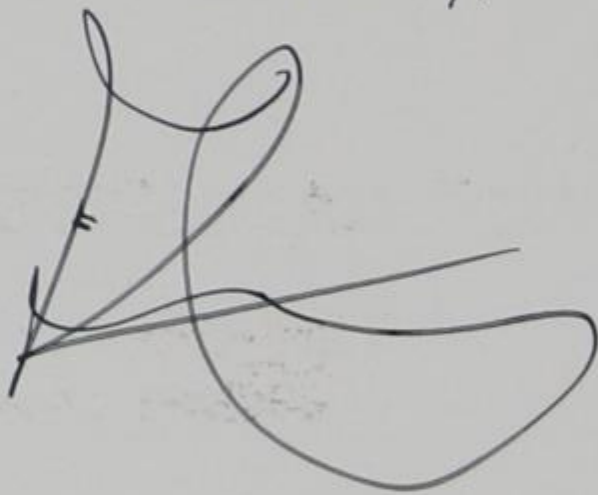
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1998

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Για την βιβλιοθήκη σου

(5 φύλλα) "Κλέαρχου Ραφαδιανού"

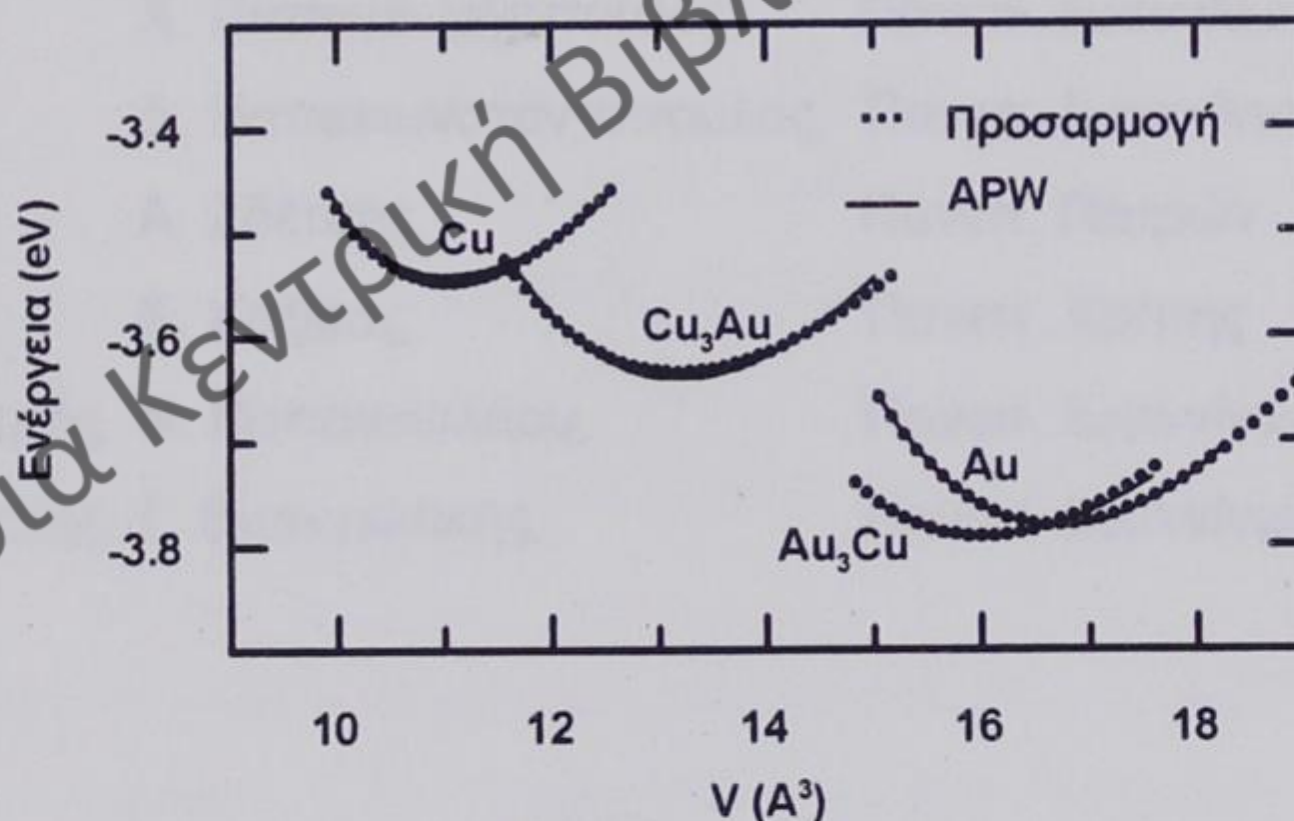
"η κη) έρευνα"



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

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΑΡΔΙΝΑΛΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ

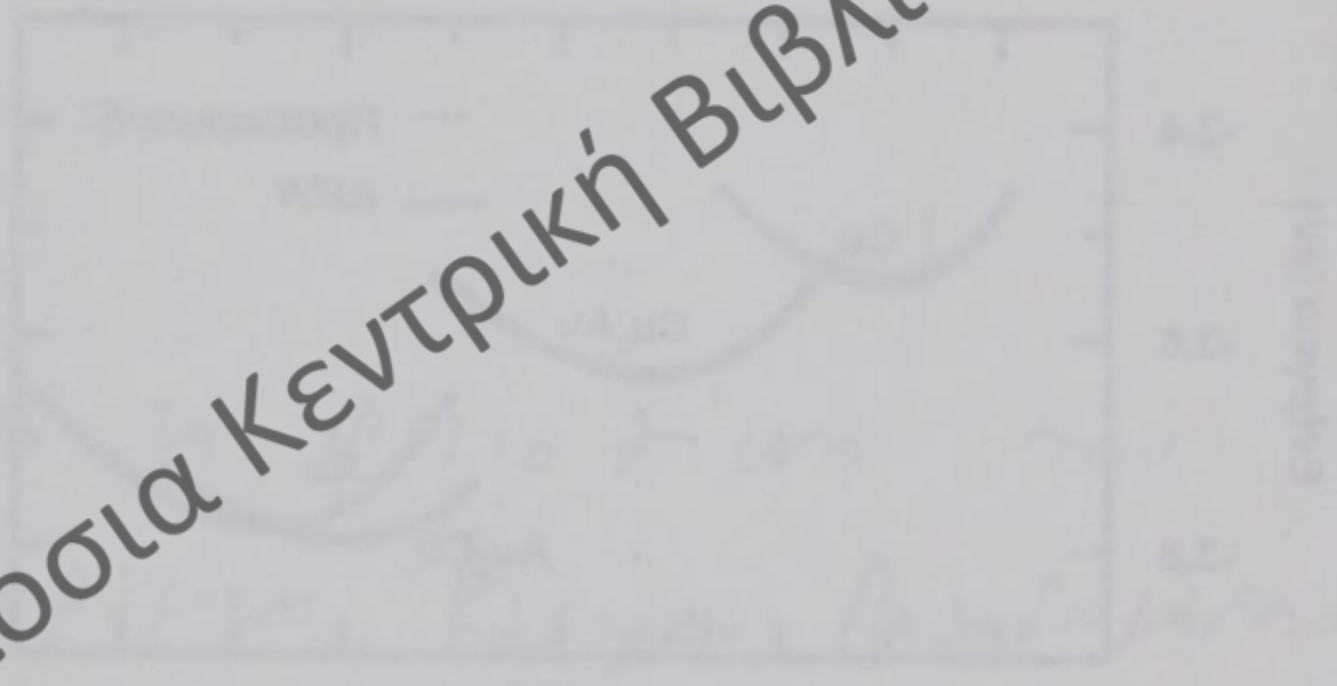
ΛΙΘΙΩΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΑΚΚΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

ΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΚΕΙ

ΜΕ ΔΙΑΦΕΡΕΤΙΚΑ ΠΡΟΔΙΟΜΟΙΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ

ΣΧΗΜΑ

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Χ. ΚΑΛΑΝΤΙΡΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΣ

ΔΙΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΑΡΔΙΝΑΛΙΟΥ 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. Καζίρας,	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 γνωμών του συγγραφέα».

(N. 5343/1932, αριθμ. 202)

Ιωάννινα 17-6-1998

Υποεπίπεδο Επιστήμη

Καθηγητής Μ. Αλεξανδρόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Γερμανία
Επ. Καθηγητής Ν. Γιαννακόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Γερμανία
Επ. Καθηγητής Γ. Ευαγγελάτος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα

Επίπεδο Επιστήμη

Καθηγητής Ν. Αλεξανδρόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Καθηγητής Κ. Γιαννακόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Καθηγητής Δ. Γιαννακόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Καθηγητής Α. Ζαχαριάδης Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Καθηγητής Ε. Κούρας Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Επ. Καθηγητής Ν. Γιαννακόπουλος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα
Επ. Καθηγητής Γ. Ευαγγελάτος Πανεπ. Κρήνης, Κόστα

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Η έκδοση της βιβλιοθήκης γίνεται από το Τμήμα Φυσικής της
Σχολής Γενικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήνης, με τη βοήθεια
στοιχείων των γονέων των μαθητών.
(N 2843/1992, αριθμ. 202)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αθήνα, 10 Μαΐου 1992

Μεγάλο από εμάς είναι, ευρισκόμενος πάλι στο τέλος της διδακτορικής διατριβής, να ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν ώστε κατά τα χρόνια να είναι το πιο δημιουργικό της ζωής μου απόδοση-αποτέλεσμα.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Αλεξάνδρου, δίνοντάς μου από τα χρόνια για θέματα στο Επιστήμιας Αθήνας κ. και Γεωργίου Γιάννη στο οποίο από την άσκηση με τους σε διάφορα προγράμματα που με βοήθησαν να ολοκληρώσω την εργασία μου.

Τον ευχαριστώ κ. Παπαδόπουλο για την βοήθεια που μου έδωσε για την εύρυθμη εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου της παλαιάς μου ομάδας, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου έδωσαν για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Ευχαριστώ τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου έδωσαν για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Μικρό αντίδωρο στο δώρο του χρόνου που μου χάρισαν, για την εκπόνηση αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου έδωσαν για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου έδωσαν για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου έδωσαν για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, τον κ. Κωνσταντίνου και τον κ. Κωνσταντίνου.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

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 διευκόλυνε 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

Επιτομή

Επιτομή της βίβλου...

Με το παρόν βιβλίο επισημαίνεται η σημασία της εκπαίδευσης στην ανάπτυξη της κοινωνίας. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη.

Κατά συνέπεια, η εκπαίδευση είναι η βάση της ανάπτυξης. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού. Η εκπαίδευση δίνει στην κοινωνία τον απαραίτητο ανθρώπινο πόνο και την απαραίτητη τεχνολογία για την ανάπτυξη. Η εκπαίδευση είναι ο βασικός παράγοντας για την πρόοδο και την ευημερία του λαού.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

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. Ακολουθώς 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 δεύτερου 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.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

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

Δημόσια Ψεντοική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

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 εφηρευχασμού 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:

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

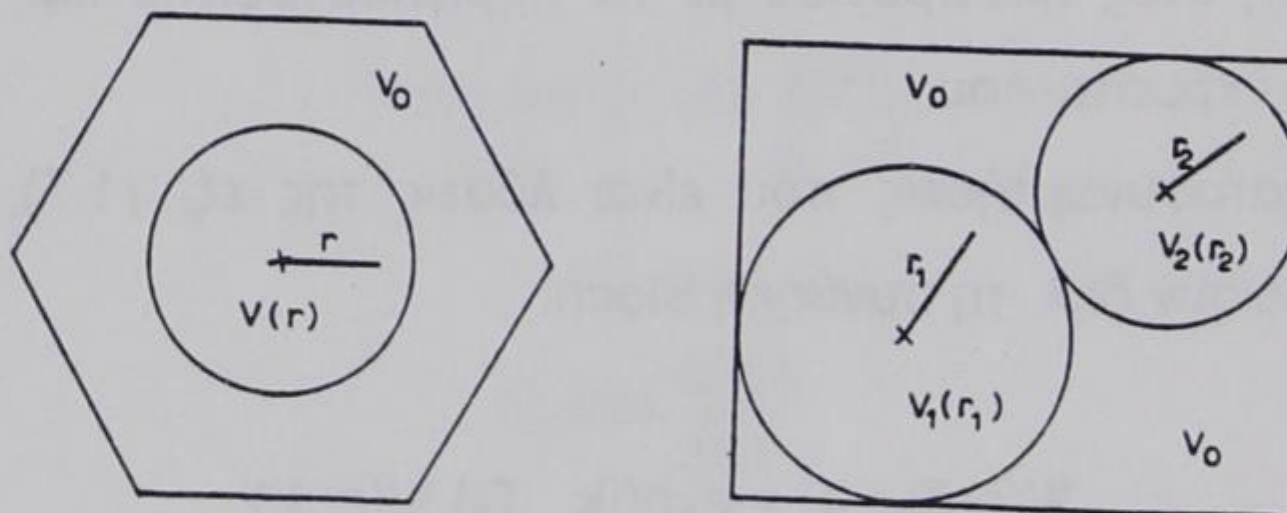
Τα μοναδιαία πραγματικά κυματανύσματα \mathbf{k} μπορούν όλα να περιορισθούν στην πρώτη ζώνη Brillouin για τον κρύσταλλο. Γενικά, για ένα συγκεκριμένο κυματόνυσμα \mathbf{k} υπάρχουν άπειρες λύσεις της εξ. (1.7). Η λύση με τη

χαμηλότερη ενέργεια, εντός βέβαια της ενδιαφερόμενης ενεργειακής περιοχής, είναι συνδεδεμένη με την πρώτη ζώνη, η επόμενη λύση με τη δεύτερη και ούτω καθεξής⁷.

1.4 Προσέγγιση «muffin-tin»

Η προσέγγιση «muffin-tin», που χρησιμοποιείται στη μέθοδο του ενισχυμένου επιπέδου κύματος, εμπεριέχει την εξής βασική ιδέα: Ο κρύσταλλος υποδιαιρείται σε περιοχές δύο τύπων. Σε κάθε περιοχή λαμβάνεται διαφορετική συναρτησιακή μορφή, τόσο για την κυματοσυνάρτηση, όσο και για το δυναμικό.

Ας μελετήσουμε κατ' αρχήν τη μορφή του περιοδικού δυναμικού $V(\mathbf{r})$. Η υπόθεση της μεθόδου του ενισχυμένου επιπέδου κύματος είναι ότι η συνάρτηση του δυναμικού $V(\mathbf{r})$ μπορεί να προσεγγιστεί με ένα δυναμικό τύπου «muffin-tin». Αυτό το «muffin-tin» δυναμικό έχει την ακόλουθη μορφή, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1: Στο χώρο τον περιβάλλοντα κάθε ατομική



Σχήμα 1.1: Μορφή «muffin-tin» δυναμικού για μονατομικό και διατομικό κρύσταλλο⁴. χ θέσεις πυρήνων. V_0 σταθερό δυναμικό. $V(r)$, $V_1(r_1)$, $V_2(r_2)$ σφαιρικά συμμετρικά δυναμικά.

θέση του κρυστάλλου το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ εκλέγεται να είναι μία σφαιρική συμμετρική συνάρτηση $V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|)$, οριοθετημένη από μία σφαίρα ακτίνας R_n . Στην περιοχή μεταξύ αυτών των σφαιρών το δυναμικό θεωρείται σταθερό V_0 .

Στην περίπτωση μονατομικού κρυστάλλου, υπάρχει μόνο μία συνάρτηση $V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|)$ και μία ακτίνα R_1 . Στη γενική περίπτωση, το δυναμικό «muffin-tin» θα περιλαμβάνει έναν αριθμό σφαιρικά συμμετρικών δυναμικών $V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|)$ και ακτίνων R_n , όπου ο δείκτης n χαρακτηρίζει τα διαφορετικά (ή μη ισοδύναμα) άτομα, σε μια ορισμένη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου. Οι ακτίνες R_n πρέπει να ληφθούν έτσι ώστε οι σφαίρες να μην επικαλύπτονται. Η τιμή του σταθερού δυναμικού V_0 έξω από τις σφαίρες εκλέγεται έτσι ώστε να αναπαριστά τον μέσο όρο του $V(\mathbf{r})$, σ' αυτή την περιοχή.

Με σκοπό να απλοποιήσουμε τα στοιχεία του πίνακα της χαμιλτονιανής, μπορούμε να τοποθετήσουμε το δυναμικό στην περιοχή έξω από τις σφαίρες ίσο με μηδέν. Αυτό επιτυγχάνεται με την μετατόπιση της αρχής της ενεργειακής βαθμίδας κατά τη σταθερή τιμή V_0 , δηλαδή, εάν το αρχικό δυναμικό «muffin-tin» ορίστηκε σαν $V'_m(\mathbf{r})$, τότε το μετατοπισμένο δυναμικό $V_m(\mathbf{r})$ δίδεται από τη σχέση:

$$V_m(\mathbf{r}) = V'_m(\mathbf{r}) - V_0 \quad (1.10)$$

Η προσέγγιση «muffin-tin» δουλεύει πολύ καλά για κυβικά υλικά, αλλά δίνει ένα σημαντικό λάθος για μη κυβικά συστήματα. Σ' αυτή την περίπτωση χρειάζεται να γίνουν αναθεωρήσεις και να εισαχθεί η έννοια του πλήρους δυναμικού (full potential), δηλαδή μη σφαιρικά συμμετρικό μέσα στις σφαίρες και μη σταθερό έξω από τις σφαίρες³.

1.5 Εφαρμογή της «muffin-tin» προσέγγισης στην APW μέθοδο

Η αρχική μορφή της APW μεθόδου που δόθηκε από τον Slater (1937)⁸, είναι βασισμένη στην υπόθεση του «muffin-tin» δυναμικού ενός ηλεκτρονίου στο περιοδικό στερεό, όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη παράγραφο. Ο ανωτέρω υποστήριξε ότι για πολλές κρυσταλλικές δομές, είναι μία καλή προσέγγιση η αντικατάσταση του άγνωστου πραγματικού δυναμικού από ένα ιδανικό δυναμικό. Αυτό το ιδανικό δυναμικό είναι σφαιρικά συμμετρικό, εντός σφαίρας κεντραρισμένης γύρω από κάθε ατομική θέση και σταθερό στην περιοχή μεταξύ των σφαιρών. Η ακτίνα της σφαίρας για διαφορετικού τύπου άτομα διαφέρει. Συνήθως φτιάχνουμε τις σφαίρες όσο το δυνατόν πιο μεγάλες, αρκεί να μην επικαλύπτονται. Είναι εύκολο να υπολογίσουμε το κλάσμα του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, που βρίσκεται έξω από τις APW σφαίρες (σφαίρες «muffin-tin»), για μονατομικές κρυσταλλικές δομές. Στην περίπτωση π.χ. της εδροκεντρωμένης (fcc), χωροκεντρωμένης (bcc) και απλής κυβικής δομής (sc), αυτά τα κλάσματα του όγκου είναι 0.26, 0.32 και 0.48 αντίστοιχα. Είναι λογικό να περιμένουμε ότι η «muffin-tin» προσέγγιση θα είναι η πλέον κατάλληλη, όταν εφαρμοστεί σε δομές, στις οποίες το μεγαλύτερο κλάσμα του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας περιέχεται εντός της σφαίρας APW και το σταθερό δυναμικό εφαρμοστεί σε όσο το δυνατόν μικρότερο κλάσμα της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η μέθοδος ενισχυμένου επιπέδου κύματος λύνει την εξίσωση Schrödinger ενός ηλεκτρονίου (εξ. 1.7), υποθέτοντας ότι το δυναμικό $V(\mathbf{r})$ είναι της μορφής «muffin-tin». Οι λύσεις $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ παριστάνονται με γραμμικούς συνδυασμούς των συναρτήσεων $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ ⁷:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_i u(\mathbf{k}_i) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E) \quad (1.11)$$

όπου $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$, με \mathbf{K}_i τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος. Οι συναρτήσεις $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ είναι της μορφής του ενισχυμένου επιπέδου κύματος και οι $u(\mathbf{k}_i)$ είναι μεταβλητοί συντελεστές. Η διαδικασία αυτή οδηγεί τελικά στην εύρεση των προσεγγιστικών ιδιοτιμών $E(\mathbf{k})$ και ιδιοδιανυσμάτων $u(\mathbf{k}_i)$.

Η $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ έχει τον ακόλουθο συναρτησιακό χαρακτήρα: Έξω από τις σφαίρες APW, στην περιοχή του μηδενικού δυναμικού, η $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ παριστάνεται με ένα επίπεδο κύμα, με κυματόνυσμα \mathbf{k}_i :

$$\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E) = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Στο εσωτερικό των σφαιρών με κέντρο το \mathbf{r}_n , όπου το δυναμικό θεωρείται σφαιρικά συμμετρικό, η $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ μπορεί να αναλυθεί σε σφαιρικές αρμονικές:

$$\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}(\mathbf{k}_i) u_l(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|; E) P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (1.13)$$

Οι συντελεστές $A_{lm}(\mathbf{k}_i)$ εκλέγονται έτσι ώστε οι συναρτήσεις, που παριστάνονται με τις εξισώσεις 1.12 και 1.13, να είναι συνεχείς στην επιφάνεια της «muffin-tin» σφαίρας ακτίνας R_n . Οι συναρτήσεις $u_l(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|; E)$ στην εξίσωση 1.13 είναι λύσεις της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_l}{dr} \right) + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + V_n \right) u_l = E u_l \quad (1.14)$$

όπου V_n παριστάνει το σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό $V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|)$, με κέντρο το \mathbf{r}_n .

Στο όριο μεταξύ των δύο περιοχών η $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$ είναι, όπως είπαμε, συνεχής, αλλά όχι απαραίτητα συνεχής και η παράγωγός της^{2,7}.

1.6 Υπολογισμός των «muffin-tin» δυναμικών

Θα εξετάσουμε τώρα πώς γίνεται ο αρχικός υπολογισμός της συνάρτησης $V(r)$ του κρυσταλλικού δυναμικού, ενώ ο υπολογισμός με αυτοσυνεπή διαδικασία θα εξεταστεί σε παράρτημα Α.

Αρχικά βρίσκουμε την κρυσταλλική πυκνότητα φορτίου $\rho(r)$ με συνδυασμό (superposition) των ατομικών πυκνοτήτων φορτίου $\rho_o(r)$, που λαμβάνονται με σχετικιστικούς υπολογισμούς Hartree-Fock-Slater⁹. Αυτός ο συνδυασμός γίνεται με μία ανάπτυξη (expansion) σε σφαιρικές αρμονικές, γύρω από ένα κεντρικό άτομο¹⁰. Παίρνοντας την $\rho_o(r)$ προσεγγιστικά, σαν συνάρτηση σφαιρικά συμμετρική, έχουμε σαν αποτέλεσμα την απλοποιημένη έκφραση¹⁰:

$$\rho(r) = \rho_o(r) + \sum_i \frac{n_i}{2a_i r} \int_{a_i - r}^{a_i + r} r' \rho(r') dr' \quad (1.15)$$

όπου a_i είναι η απόσταση από το κεντρικό άτομο μέχρι το γειτονικό άτομο και n_i είναι ο αριθμός των ατόμων σε απόσταση a_i . Έχει βρεθεί¹¹ ότι στο ανωτέρω άθροισμα δε χρειάζεται να συμπεριληφθούν περισσότεροι από πέντε όροι, δηλαδή $i_{\max} = 5$.

Η μέθοδος διαπραγματεύεται χωριστά τα δυναμικά Coulomb και ανταλλαγής-συσχετισμού. Το δυναμικό Coulomb $V_c(r)$ προέρχεται, τόσο από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-πυρήνων, όσο και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Έχοντας την τιμή του $\rho(r)$ από τη σχέση (1.15), υπολογίζουμε το δυναμικό αυτό λύνοντας την εξίσωση Poisson:

$$\nabla^2 V_c(r) = -8\pi\rho(r) \quad (1.16)$$

Στον υπολογισμό ενός προσεγγιστικού κρυσταλλικού δυναμικού, η πλέον σοβαρή δυσκολία είναι να συμπεριλάβουμε με ακρίβεια το δυναμικό

ανταλλαγής-συσχετισμού (exchange-correlation). Το δυναμικό αυτό παρουσιάζεται, επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν ιδιοστροφορμές (spins), δεν κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, αλλά συσχετίζονται και ισχύει γι' αυτά η απαγορευτική αρχή του Pauli⁴. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της αρχής του Pauli, η μέση απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από όσο προκύπτει κλασσικά. Επομένως, η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι κατά ένα συγκεκριμένο ποσό μικρότερη, από εκείνη που εκφράζει ο τύπος (1.5). Το ποσό του δυναμικού, που οφείλεται σ' αυτή την αιτία, ονομάζεται δυναμικό ανταλλαγής¹. Στην πραγματικότητα, η μέση απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι ακόμη μεγαλύτερη, λόγω του ότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονίων τείνουν να κρατήσουν τα ηλεκτρόνια ακόμη πιο μακριά το ένα από το άλλο, υποχρεώνοντάς τα να εκτελούν μία συσχετισμένη κίνηση, όπου το καθένα αποφεύγει όσο το δυνατόν όλα τα άλλα. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί σε μία νέα μείωση του κλασσικού δυναμικού του τύπου (1.5), που οφείλεται στις δυναμικές αυτές συσχετίσεις και αποτελεί το δυναμικό συσχετισμού¹. Τα δύο αυτά δυναμικά συνήθως προστίθενται και εκφράζονται με έναν όρο, το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού. Η περισσότερο δημοφιλής μέση τιμή του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού προτάθηκε από τον Slater (1951)¹², στην οποία το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού είναι ανάλογο της κυβικής ρίζας της πυκνότητας φορτίου. Η τελική μορφή, που έδωσε ο ίδιος αργότερα στον υπολογισμό του δυναμικού αυτού, αποτελεί τη μέθοδο υπολογισμού $X\alpha$ ¹³.

$$V_{xc} = -6\alpha[3\rho(r)/8\pi]^{1/3} \quad (1.17)$$

όπου ο συντελεστής α καθορίζεται από την εξής απαίτηση: κάνοντας έναν υπολογισμό ατομικής δομής με αυτή τη μορφή του δυναμικού V_{xc} , πρέπει να πάρουμε ολική ενέργεια του ατόμου, όση με τη μέθοδο Hartree-Fock¹⁴.

Μία εναλλακτική μορφή του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού, που περιέχει το συσχετισμό με περισσότερο διαφανή τρόπο από την

προηγούμενη μέθοδο, προτάθηκε από τους Hedin και Lundqvist¹⁵. Ο υπολογισμός τώρα γίνεται στα πλαίσια της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας (Local-Density-Approximation, LDA)^{16,17}. Η μέθοδος αυτή είναι περισσότερο κατάλληλη για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας του κρυστάλλου. Ωστόσο, οι δύο μέθοδοι δίδουν εξίσου καλά αποτελέσματα στους υπολογισμούς της δομής των ενεργειακών ζωνών και των πυκνοτήτων των καταστάσεων των ηλεκτρονίων (DOS). Ο υπολογισμός του δυναμικού ανταλλαγής-συσχετισμού με τη μέθοδο αυτή γίνεται ως εξής¹⁸:

$$V_{xc} = \beta(r_s)V_{KS}(r_s) \quad (1.18)$$

όπου

$$\beta(r_s) = 1 + C_p \times \ln(1 + 1/x),$$

$$V_{KS}(r_s) = -6 \cdot \frac{2}{3} [3\rho(r)/8\pi]^{1/3} \text{ είναι το δυναμικό ανταλλαγής Kohn-Sham, } \alpha=2/3$$

(σχέση 1.17 για $\alpha=2/3$),

$$x = \frac{r_s}{r_p} \text{ και } r_s = (3/4 \pi \rho)^{1/3}$$

Ακολουθώντας τον Janak¹⁹ πήραμε τους συντελεστές $C_p=0.045$ και $r_p=21.0$.

Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού, όπως προτάθηκε από τους Hedin και Lundqvist, χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς μας.

Το ολικό δυναμικό του κρυστάλλου ισούται με το άθροισμα των δύο δυναμικών, που υπολογίσαμε ανωτέρω: $V(r) = V_c + V_{xc}$.

1.7 Στοιχεία πίνακα της APW μεθόδου

Σύμφωνα με την εξ. (1.11), η APW μέθοδος παριστάνει την ακριβή λύση της εξίσωσης Schrödinger ενός ηλεκτρονίου με γραμμικό συνδυασμό των N APW συναρτήσεων $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)$. Αντικαθιστώντας αυτή την έκφραση

στην εξ. (1.7), πολλαπλασιάζοντας από αριστερά με $[\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)]^*$ και ολοκληρώνοντας σε μία μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου, η εξ. (1.7) καταλήγει σε ένα σύνολο N ταυτοχρόνως εξισώσεων:

$$\sum_{j=1}^N (H - E)_{ij} u(\mathbf{k}_j) = 0 \quad i=1,2,\dots,N \quad (1.19)$$

Σ' αυτή την εξίσωση, $(H-E)_{ij}$ είναι το στοιχείο πίνακα της $(-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E)$ μεταξύ των APW συναρτήσεων $[\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_i, E)]^*$ και $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{k}_j, E)$. Στην περίπτωση της απλής κυβικής (sb), χωροκεντρωμένης (bcc) και εδροκεντρωμένης (fcc) δομής, εκλέγοντας σαν αρχή των συντεταγμένων τη θέση του ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα, ο πίνακας $(H-E)$ είναι πραγματικός και συμμετρικός. Οι εξισώσεις που παριστάνονται με την εξ. (1.19), δίνουν μη τετριμμένες λύσεις μόνον, εάν η ορίζουσα του πίνακα $(H-E)$ μηδενίζεται. Η περισσότερο εφαρμόσιμη μέθοδος για την εύρεση λύσεων σ' αυτή την περίπτωση είναι ο υπολογισμός της ορίζουσας του πίνακα $(H-E)$ σαν συνάρτηση της ενέργειας E . Ψάχνουμε δηλαδή να βρούμε τις ιδιοτιμές E_i , για τις οποίες η ορίζουσα μηδενίζεται.

Στα προηγούμενα, μόνο η συμμετρία μεταφοράς του περιοδικού πλέγματος έχει χρησιμοποιηθεί στο γράψιμο της μορφής του APW πίνακα. Για καταστάσεις, στις οποίες έχουμε κυματανύσματα που αντιστοιχούν σε γενικά σημεία της ζώνης Brillouin, αυτή είναι η μόνη συμμετρία που υπάρχει. Ωστόσο, για εκείνες τις καταστάσεις, που τα κυματανύσματα κείνται σε συμμετρικά επίπεδα, κατά μήκος συμμετρικών γραμμών ή σε συμμετρικά σημεία της ζώνης Brillouin, υπάρχει εκτός από τη συμμετρία μεταφοράς και συμμετρία περιστροφής-ανακλάσεως. Σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι δυνατόν να διαιρέσουμε τον πίνακα $(H-E)$ σε μη αλληλεπιδρώντες υποπίνακες.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαίρεσης είναι διπλά. Πρώτον, εφόσον ο χρόνος υπολογισμού που απαιτείται για τον υπολογισμό της ορίζουσας του

πίνακα (H-E) αυξάνει με ρυθμό N^3 , όπου N είναι η διάσταση του πίνακα, είναι φανερό ότι ο υπολογιστικός χρόνος περιορίζεται σημαντικά στις συμμετρικές διαδικασίες, στις οποίες περιορίζεται το μέγεθος του πίνακα. Δεύτερον, η συμμετρία επιτρέπει την αναγνώριση των διαφόρων καταστάσεων των ενεργειακών ζωνών, χωρίς εξέταση επακριβώς των αντίστοιχων κυματοσυναρτήσεων⁷.

1.8 Εφαρμογή της APW μεθόδου στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους

Με την εμφάνιση μεγάλων και γρήγορων υπολογιστών έγινε δυνατή η εκτέλεση αυτοσυνεπών υπολογισμών για τον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών. Οι πρώτοι τέτοιοι υπολογισμοί που χρησιμοποίησαν την APW μέθοδο, έγιναν στα μέσα της δεκαετίας του 60 από τον Switendick²⁰ και τους Snow και Waber²¹. Μετά τον Waber πιο λεπτομερείς αυτοσυνεπείς υπολογισμοί που περιέλαβαν και μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς, έγιναν στην αρχή της δεκαετίας του 70 από την ομάδα του D. A. Paraconstantopoulos για V^{22} , Nb^{23} και Ca^{24} . Πρώτος ο J. W. D. Connolly²⁵ έκανε υπολογισμούς πολωμένης ιδιοστροφορμής και στη συνέχεια ακολούθησαν ο D. A. Paraconstantopoulos και οι συνεργάτες του¹⁸, που έκαναν τον υπολογισμό πολωμένης ιδιοστροφορμής για το Ni.

Για τους υπολογισμούς στους κυβικούς κρυστάλλους είναι απαραίτητο λόγω συμμετρίας, ένα δείγμα $1/48^{ου}$ μόνο της ζώνης Brillouin. Η ακρίβεια υπολογισμού μπορεί να κυμαίνεται. Έτσι π.χ. για τα fcc πλέγματα, έξι σημεία στο $1/48^\circ$ της ζώνης Brillouin (32 σημεία σε ολόκληρη τη ζώνη), φαίνεται να αποφέρουν ακρίβεια στον υπολογισμό της ενεργειακής ζώνης της τάξεως του 0.1eV. Εάν η δειγματοληψία στη ζώνη Brillouin αυξηθεί σε 19 σημεία στο $1/48^\circ$ της ζώνης Brillouin (256 σε ολόκληρη τη ζώνη), τότε η ακρίβεια γίνεται της τάξεως του 0.01eV⁷.

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών, της ολικής ενέργειας και της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS) των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους με τη μέθοδο APW χρησιμοποιήσαμε ένα πλήθος προγραμμάτων, τα οποία λειτουργούν αυτοσυνεπώς²⁶. Αναλυτική παρουσίαση ολόκληρης της διαδικασίας που ακολουθήσαμε με τα ανωτέρω προγράμματα αναφέρεται στο παράρτημα Α.

Για τον καθορισμό της πυκνότητας φορτίου και του δυναμικού, τα πιο υψηλά s, p και d τροχιακά θεωρήθηκαν σαν καταστάσεις σθένους (band states), ενώ όλες οι άλλες καταστάσεις θεωρήθηκαν σαν εσωτερικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις (core levels), επειδή αυτές σχηματίζουν κατά βάση επίπεδες ενεργειακές ζώνες (flat bands). Οι εσωτερικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις υπολογίστηκαν με ένα πλήρως σχετικιστικό υπολογισμό. Οι καταστάσεις σθένους υπολογίστηκαν αυτοσυνεπώς με μία ημισχετικιστική προσέγγιση (δεν λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση ιδιοστροφορμής-τροχιακού (spin-orbital)). Χρησιμοποιήσαμε ένα πλέγμα 89 k σημείων στην πρώτη ζώνη Brillouin για την fcc δομή και 55 k σημείων για την bcc δομή²⁷ για τα ευγενή μέταλλα, ενώ για τα κράματα σε δομή L1₂ και CsCl χρησιμοποιήσαμε 35 k σημεία.

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν με την εφαρμογή της APW μεθόδου για τα ευγενή μέταλλα και για κράματά τους, θα δοθούν σε επόμενα κεφάλαια.

1.9 Υπολογισμός της ολικής ενέργειας

Ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας για στερεά καθιερώθηκε το 1978 μετά την έκδοση του βιβλίου των V. L. Moruzzi και συνεργατών του¹⁷.

Η ολική ενέργεια υπολογίζεται από την έκφραση του J. F. Janak, η οποία ισχύει για την περίπτωση της προσέγγισης «muffin-tin» και

χρησιμοποιεί το κρυσταλλικό δυναμικό, την πυκνότητα φορτίου και το άθροισμα των ιδιοτιμών²⁸. Η έκφραση είναι η εξής:

$$E = T_s + U + E_{xc} \quad (1.20)$$

Η κινητική ενέργεια T_s έχει την έκφραση:

$$T_s[\rho] = \sum_i \int \psi_i^* (-\nabla^2) \psi_i d^3r \quad (1.21)$$

ψ_i είναι οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger ενός ηλεκτρονίου και το άθροισμα επεκτείνεται σε όλες τις κατειλημμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις.

Η δυναμική ενέργεια U της Εξ. 1.20 δίδεται από τη σχέση:

$$U[\rho] = E_{ei}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ii}[\rho] \quad (1.22)$$

Αναλυτικότερα:

$$U[\rho] = -2Z \sum_{\mathbf{R}} \int d^3r \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + Z^2 \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (1.23)$$

όπου $\rho(\mathbf{r})$ είναι η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων.

Ο πρώτος όρος της Εξ. 1.23 εκφράζει την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, ο δεύτερος όρος εκφράζει την αλληλεπίδραση Coulomb των ηλεκτρονίων μεταξύ τους και ο τρίτος όρος την αλληλεπίδραση Coulomb των πυρήνων μεταξύ τους.

Ο τελευταίος όρος E_{xc} στην Εξ. 1.20 αποτελεί τη συνεισφορά ανταλλαγής και συσχετισμού στην ολική ενέργεια. Η E_{xc} ορίζεται σαν η διαφορά μεταξύ της ακριβούς ολικής ενέργειας και του αθροίσματος $T_s + U$,

όπως δόθηκε από τις Εξ. 1.21 και 1.23. Η ακριβής μορφή αυτού του όρου δεν είναι γνωστή και ένας αριθμός προσεγγίσεων έχουν προταθεί. Εμείς στις εφαρμογές που κάναμε, χρησιμοποιήσαμε την έκφραση των Hedin και Lundqvist¹⁵, που είναι ακριβής για ιδιότητες βασικών καταστάσεων. Αναλυτικότερα ακολουθήσαμε την πιο κάτω διαδικασία για τον υπολογισμό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού¹⁸. Έχουμε:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.24)$$

όπου ρ $\epsilon_{xc}(\rho)$ είναι η πυκνότητα της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού για ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο. Αυτό αποτελεί την καλούμενη προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA). Ουσιαστικά, η LDA υποθέτει ότι η συνεισφορά της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού στην ολική ενέργεια, μπορεί να υπολογιστεί αθροιστικά από κάθε τμήμα ενός μή ομογενούς αερίου, θεωρώντας ότι αυτό είναι τοπικά ομογενές.

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(r) - C_p G(r/r_p) \quad (1.25)$$

με $\epsilon_x(r) = -0.91633/r$,

$(4/3)\pi r^3 = 1/\rho$,

$G(x) = (1+x^3)\ln(1+1/x) - x^2 + x/2 - 1/3$, $x = r/r_p$.

Οι σταθερές C_p και r_p εκλέγονται έτσι ώστε η Εξ. (1.25) να προσαρμόζεται στην τιμή της ϵ_{xc} για ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο (electron gas). Ακολουθώντας τον Janak¹⁹ πήραμε τους συντελεστές $C_p = 0.045$ και $r_p = 21.0$.

1.10 Υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS)

Τα τελικά αποτελέσματα της αυτοσυνεπούς διαδικασίας υπολογίστηκαν για 89 k σημεία και 55 k σημεία για τις δομές fcc και bcc αντίστοιχα σε ότι αφορά τα ευγενή μέταλλα και για 35 k σημεία για τις δομές $L1_2$ και CsCl σε ότι αφορά τα κράματα, στο $1/48^\circ$ της ζώνης Brillouin. Για να πάρουμε την πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των ηλεκτρονίων από αυτούς τους υπολογισμούς, απαιτείται μία παρεμβολή στα ανωτέρω αποτελέσματα. Αρκετές διαδικασίες έχουν προταθεί για το σκοπό αυτό. Μερικές από αυτές είναι η μέθοδος Quad²⁹, η τετραεδρική μέθοδος (tetrahedron)³⁰ και η μέθοδος Slater-Koster³¹. Στους υπολογισμούς μας ασχοληθήκαμε με την τετραεδρική μέθοδο¹¹.

Στη μέθοδο αυτή η ζώνη Brillouin διαιρείται σε τετράεδρα ίσου όγκου. Η μορφή της σχέσης παρεμβολής είναι γραμμική και είναι η εξής:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \quad (1.26)$$

Οι συντελεστές E_0 και \mathbf{b} καθορίζονται ακριβώς χρησιμοποιώντας ενεργειακές τιμές στις τέσσερις γωνίες του τετραέδρου. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι, εκτός από την μεγαλύτερη ακρίβεια που παρέχει, δεν απαιτείται προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων για τον υπολογισμό των συντελεστών E_0 και \mathbf{b} , όπως στη μέθοδο Quad.

Η σχέση (1.26) είναι μία αναλυτική έκφραση της ενέργειας, που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της DOS. Αντικαθιστώντας την αναλυτική αυτή έκφραση στη σχέση (1.27) υπολογίζουμε τις συνιστώσες της DOS για κάθε κατάσταση $l=s,p,d,f$:

$$n_l = \sum_n \int_s \frac{Q_{n,l}(\mathbf{k})}{|\nabla E_n(\mathbf{k})|} ds \quad (1.27)$$

όπου $Q_{n,l}(\mathbf{k})$ είναι τα φορτία των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των «muffin-tin» σφαιρών, όπως καθορίστηκαν από τον Mattheiss και συνεργάτες⁷.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

2

ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΣΕ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΡΟΠΗΣ

«Εάν ης φιλομαθής, έσει πολυμαθής»

Ισοκράτης

2.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος ισχυρής δέσμευσης (Tight Binding-TB) είναι η πρώτη τεχνική που προτάθηκε από τον F. Bloch, για να ληφθούν οι ενεργειακές ζώνες των κρυστάλλων³². Καθώς δηλώθηκε μάλιστα από αρκετούς συγγραφείς^{33,34} η μέθοδος ισχυρής δέσμευσης έχει βοηθήσει στη θεμελίωση των μεθόδων πρώτων αρχών και παρά του ότι είναι υπολογιστικά περισσότερο χρονοβόρα, σε σύγκριση με τις μεθόδους δυναμικών δύο σωματιδίων, είναι τάξεις μεγέθους γρηγορότερη από τις κλασσικές τεχνικές σε προσέγγιση τοπικής πυκνότητας, όπως τη μέθοδο του γραμμικού ενισχυμένου επιπέδου κύματος (LAPW) και τη μέθοδο γραμμικού συνδυασμού τροχιακών «muffin-tin» (LMTO).

Στο παρόν κεφάλαιο δεν θα εξετάσουμε την TB μέθοδο ακολουθώντας τη διαδικασία πρώτων αρχών στον υπολογισμό της ολικής ενέργειας των κρυστάλλων. Ο σκοπός μας είναι να μελετήσουμε την έκφραση του

εμπειρικού δυναμικού που λαμβάνουμε, στα πλαίσια της TB μεθόδου, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής (Second Moment Approximation - SMA). Την έκφραση αυτή χρησιμοποιούμε σε επόμενα κεφάλαια για την εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής.

Σήμερα είναι ευρέως γνωστό ότι τα εμπειρικά δυναμικά πολλών σωματιδίων μπορούν να αναπαράγουν πολύ γρήγορα και με ικανοποιητική ακρίβεια τις θερμοδυναμικές και δομικές ιδιότητες των μετάλλων. Τα τελευταία χρόνια αυτά τα δυναμικά έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την ανάλυση μιας ποικιλίας προβλημάτων στην Επιστήμη Υλικών, με μεθόδους προσομοιώσεων (Monte-Carlo, Μοριακής Δυναμικής).

Το κύριο πλεονέκτημα των εμπειρικών δυναμικών πολλών σωματιδίων, σε σχέση με την πρακτικά απλούστερη περιγραφή των ιδιοτήτων διά μέσου των δυναμικών δύο σωματιδίων, είναι η καλύτερη αναπαραγωγή μερικών βασικών χαρακτηριστικών των μεταλλικών συστημάτων. Έτσι τα δυναμικά δύο σωματιδίων α) δεν μπορούν να εξηγήσουν το πειραματικό δεδομένο ότι η ελαστική σταθερά $C_{12} \neq C_{44}$, β) δεν αναπαράγουν με ακρίβεια τις ενέργειες σχηματισμού κενών (vacancy formation energies) και γ) δεν μπορούν να εξηγήσουν σωστά τη δομή των επιφανειών και τις ιδιότητες εφesuχασμού. Ένα δυναμικό πολλών σωματιδίων υπερνικά αυτές τις δυσκολίες συμπεριλαμβάνοντας τον απαραίτητο χαρακτήρα ενεργειακής ζώνης του μεταλλικού δεσμού³⁵.

Η TB-SMA, μία από τις μεθόδους εμπειρικών δυναμικών, λαμβάνει υπόψη τον ανωτέρω χαρακτήρα ενεργειακής ζώνης του μεταλλικού δεσμού. Η ολική ενέργεια του συστήματος αποτελείται από έναν ελκτικό όρο, ανάλογο του ενεργού πλάτους της ενεργειακής ζώνης και έναν απωστικό όρο που περιλαμβάνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η έκφραση της ολικής ενέργειας καθώς προτάθηκε από τους D. Tománek και συνεργάτες³⁶ βασίζεται σε ένα μικρό σύνολο προσαρμοσμένων παραμέτρων και, κατ' αρχήν τουλάχιστον, είναι κατάλληλη για επέκταση σε υψηλότερης τάξεως προσέγγιση, δια μέσου της χρήσεως υψηλοτέρων ροπών της πυκνότητας

καταστάσεων ηλεκτρονίων (Density Of States - DOS)³⁶. Βελτίωση των αποτελεσμάτων μπορούμε να έχουμε και με την αύξηση των λαμβανομένων γειτόνων για την αλληλεπίδραση (τυπικά λαμβάνουμε μέχρι πέμπτους γείτονες).

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε κατ' αρχήν με συντομία στις προσεγγίσεις που γίνονται στην TB μέθοδο, ενώ στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην περιγραφή της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων με ροπές. Τέλος θα περιγράψουμε την προσέγγιση δεύτερης ροπής στα πλαίσια της TB μεθόδου και θα αναφερθούμε στον υπολογισμό των παραμέτρων, που περιέχονται στην έκφραση της ολικής ενέργειας, όπως αυτή προκύπτει εφαρμόζοντας την SMA.

2.2 Προσέγγιση ισχυρής δέσμησης (TB)

Στην περίπτωση της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης (TB) ή γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (LCAO)¹, όπως ονομάζεται διαφορετικά, θεωρούμε ότι το στερεό (μέταλλο ή μονωτής) αποτελείται από ένα σύνολο ασθενώς αλληλεπιδρώντων ατόμων. Η προσέγγιση αυτή είναι περισσότερο χρήσιμη για την περιγραφή των ενεργειακών ζωνών, που εμφανίζονται από το γέμισμα των d-στιβάδων των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης και για την περιγραφή της ηλεκτρονικής δομής των μονωτών².

Υποθέτουμε, με βάση την προσέγγιση TB, ότι στη γειτονία κάθε σημείου του πλέγματος η πλήρης περιοδική χαμιλτονιανή του κρυστάλλου H μπορεί να προσεγγισθεί από την χαμιλτονιανή H_{at} ενός ατόμου, εντοπισμένου σε ένα σημείο του πλέγματος. Επίσης υποθέτουμε ότι οι δέσμιες καταστάσεις της χαμιλτονιανής του ατόμου είναι καλά εντοπισμένες, δηλαδή εάν ψ_n είναι μία δέσμια κατάσταση της H_{at} για το άτομο, τότε έχουμε:

$$H_{at} \psi_n = E_n \psi_n \quad (2.1)$$

Έπειτα απαιτούμε η $\psi_n(\mathbf{r})$ να είναι πολύ μικρή, όταν το \mathbf{r} υπερβαίνει μία απόσταση της τάξεως της πλεγματικής σταθεράς.

Στην LCAO μέθοδο η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να εκφρασθεί σαν ένας γραμμικός συνδυασμός συναρτήσεων Bloch:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

όπου \mathbf{R} είναι οι θέσεις του πλέγματος.

Αντικαθιστώντας την (2.2) στην εξίσωση Schrödinger λαμβάνουμε ένα σύνολο γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων, που έχουν μή μηδενική λύση, εάν η ορίζουσα των συντελεστών μηδενίζεται³⁷:

$$\tilde{\mathbf{H}} - E\tilde{\mathbf{S}} = 0 \quad (2.3)$$

Τα στοιχεία των πινάκων στην εξίσωση (2.3) έχουν τη μορφή:

$$H_{nm} = \sum_{\mathbf{R}_i} \exp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \int \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{v} \quad (2.4)$$

$$S_{nm} = \sum_{\mathbf{R}_j} \exp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \int \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{v} \quad (2.5)$$

όπου \mathbf{R}_i και \mathbf{R}_j είναι οι θέσεις των ατόμων που βρίσκονται στα τροχιακά φ_n και φ_m αντίστοιχα. Το μέγεθος των πινάκων $\tilde{\mathbf{H}}$ και $\tilde{\mathbf{S}}$ καθορίζεται από τον αριθμό των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα και από τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που λαμβάνονται σε κάθε ατομική θέση. Έτσι για δομές fcc και bcc με ένα άτομο ανά μοναδιαία κυψελίδα, οι πίνακες $\tilde{\mathbf{H}}$ και $\tilde{\mathbf{S}}$ έχουν διαστάσεις 9×9 αναπαριστώντας μία s συνάρτηση, τρεις p συναρτήσεις και

πέντε d συναρτήσεις. Για κρυσταλλικές δομές με δύο άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα, όπως η δομή πυκνής διάταξης (hcp), το μέγεθος των πινάκων διπλασιάζεται σε 18×18 . Στις εξισώσεις (2.4) και (2.5) τα αθροίσματα σε όλα τα \mathbf{R}_j δείχνουν άθροιση σε όλους τους γείτονες του αρχικού ατόμου³⁷.

Τα ολοκληρώματα στις εξισώσεις (2.4) και (2.5) είναι ολοκληρώματα τριών κέντρων εφόσον αυτά είναι ένα γινόμενο μίας ατομικής συνάρτησης $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ κεντραρισμένης στο άτομο στη θέση \mathbf{R}_i , μίας ατομικής συνάρτησης $\phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ εντοπισμένης στο άτομο στη θέση \mathbf{R}_j και μίας συνάρτησης δυναμικού, που περιλαμβάνεται στη χαμιλτονιανή H , κεντραρισμένης σε ένα τρίτο άτομο.

Τα ολοκληρώματα των εξισώσεων (2.4) και (2.5) μπορούν να υπολογιστούν από πρώτες αρχές με υπολογισμούς της σύγχρονης LCAO. Άλλος τρόπος υπολογισμού τους είναι να θεωρηθούν σαν παράμετροι προσαρμογής και να καθορισθούν με προσαρμογή (fitting) σε υπολογισμούς των ενεργειακών ζωνών με τη μέθοδο APW. Αυτή είναι η λεγόμενη μέθοδος Slater-Koster³¹, την οποία έχει εφαρμόσει ο D. A. Papaconstantopoulos στα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού συστήματος, επεκτείνοντας τη μέθοδο σε μή ορθογώνια τροχιακά, περιλαμβάνοντας επίσης ολοκληρώματα δύο και τριών κέντρων³⁷.

2.3 Περιγραφή της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων με ροπές

Στατιστική ροπή τάξεως n μίας στατιστικής κατανομής ονομάζεται η μέση τιμή της νιοστής δύναμης της στατιστικής μεταβλητής. Η γνώση όλων των στατιστικών ροπών αρκεί για να προσδιορισθεί πλήρως μία στατιστική κατανομή³⁸.

Το θεώρημα ροπών, που προήλθε από την F. Cyrot-Lackmann το 1968, συσχετίζει τις ροπές της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων των

ηλεκτρονίων με τη διαμόρφωση του τοπικού ατομικού περιβάλλοντος³⁹. Η τοπική πυκνότητα καταστάσεων για ένα άτομο i δίδεται από την έκφραση:

$$d_i(E) = \sum_{\alpha \neq \beta} \delta(E - E_{\alpha}) |\langle i | \Psi_{\alpha} \rangle|^2 \quad (2.6)$$

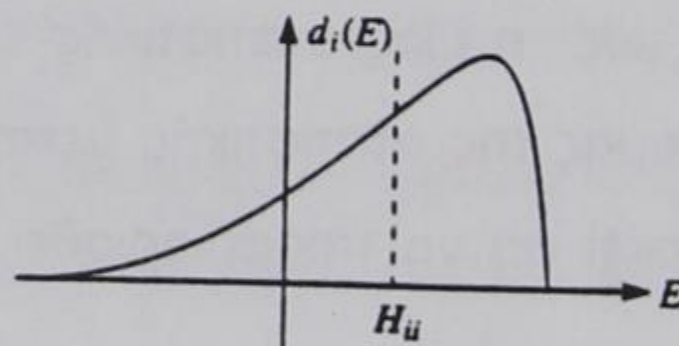
όπου E η ενέργεια κεντραρισμένη στην τιμή E_{α} , $\delta(E - E_{\alpha})$ η συνάρτηση δέλτα και $|\langle i | \Psi_{\alpha} \rangle|^2$ ένας συντελεστής βάρους⁴⁰.

Η ροπή τάξεως n της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων είναι η εξής:

$$\mu_i^{(n)} = \int_E (E - H_{ii})^n d_i(E) dE \quad (2.7)$$

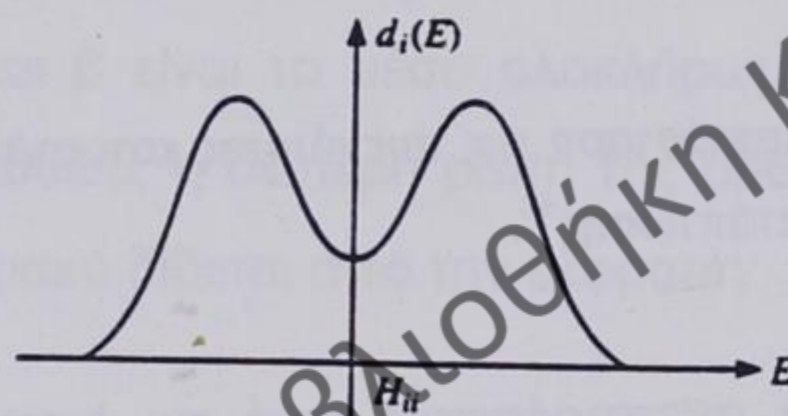
όπου το H_{ii} είναι το κέντρο βάρους της ενέργειας E .

Έτσι η ροπή $\mu_i^{(0)} = 1$, επειδή αυτή είναι ουσιαστικά το ολοκλήρωμα της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων σε ολόκληρη την ενεργειακή ζώνη. Η πρώτη ροπή $\mu_i^{(1)} = 0$, διότι είναι το κέντρο βάρους της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων. Η ροπή δεύτερης τάξεως $\mu_i^{(2)}$ είναι η ροπή της αδράνειας της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων σε σχέση με το κέντρο βάρους. Η τετραγωνική ρίζα της $\mu_i^{(2)}$ είναι ένα μέτρο του πλάτους της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων. Σ' αυτή τη ροπή θα αναφερθούμε εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο. Η τρίτη ροπή μετρά την ασυμμετρία της τοπικής



Σχήμα 2.1: Μία τοπική πυκνότητα καταστάσεων με μεγάλη αρνητική τρίτη ροπή⁴⁰.

πυκνότητας καταστάσεων σε σχέση με το κέντρο βάρους. Μία μεγάλη αρνητική τιμή της $\mu_i^{(3)}$ αντιστοιχεί σε μία μεγάλη ουρά της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων κάτω από το κέντρο βάρους της ενεργειακής ζώνης και μία συμπιεσμένη κορυφή πάνω από το κέντρο βάρους, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Η τέταρτη ροπή μετρά την τάση για τη δημιουργία ενός χάσματος στο μέσο της ενεργειακής ζώνης. Χαμηλή τιμή της $\mu_i^{(4)}$ αντιστοιχεί σε δύο καλά χωρισμένες κορυφές της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων (σχ. 2.2), ενώ μεγάλη τιμή αντιστοιχεί σε μία μεγάλη κορυφή στο μέσο της ενεργειακής



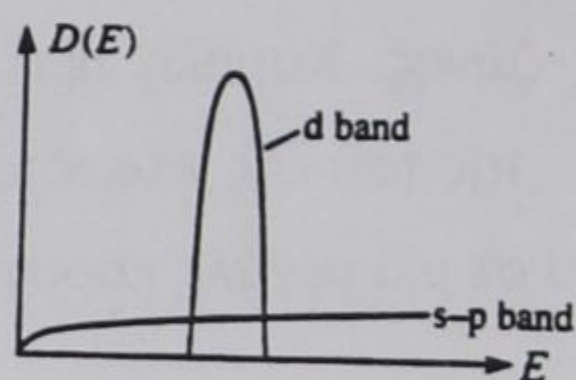
Σχήμα 2.2: Μία τοπική πυκνότητα καταστάσεων με εμφανή την ύπαρξη χαμηλής τιμής της τέταρτης ροπής⁴⁰.

ζώνης. Οι υψηλότερες ροπές παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα των κρυσταλλικών δομών, αλλά το σχήμα της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων είναι πολύ εύκολο να εξηγηθεί με βάση τη δεύτερη, τρίτη και τέταρτη ροπή.

2.4 Προσέγγιση δεύτερης ροπής

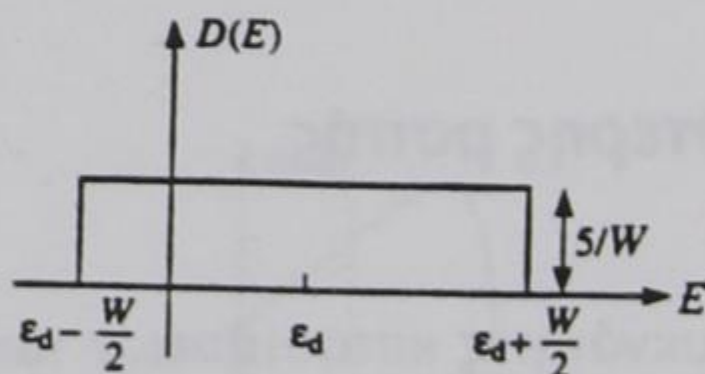
Οι ηλεκτρονικές πυκνότητες καταστάσεων των μετάλλων μετάπτωσης χαρακτηρίζονται από μία μερικώς κατειλημμένη στενή d ζώνη, ευρισκόμενη επάνω σε μία πλατειά $s-p$ ζώνη (σχ. 2.3). Καθώς κινούμαστε κατά μήκος των σειρών του περιοδικού πίνακα, η d ζώνη βαθμιαίως γεμίζει μέχρι τα

ευγενή μέταλλα Cu, Ag και Au, στα οποία είναι γεμισμένη πλήρως. Είναι γνωστό ότι οι ιδιότητες συνοχής των μετάλλων μετάπτωσης και των κραμάτων τους προέρχονται από τη μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων της d ζώνης. Αρκετές θερμοδυναμικές ιδιότητες και ποσότητες δομής έχει



Σχήμα 2.3: Σχηματική παράσταση της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων της d και sp ζώνης των μετάλλων μετάπτωσης⁴⁰.

αποδειχθεί ότι είναι ανεπηρέαστες από τις λεπτομέρειες της πυκνότητας καταστάσεων των ηλεκτρονίων και σχετίζονται κυρίως με τη μέση τιμή του ενεργού πλάτους της⁴¹. Έτσι, σαν μία πρώτη προσέγγιση, μπορούμε να παραλείψουμε τα sp ηλεκτρόνια. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνεται στο πρότυπο (μοντέλο) που προτάθηκε από τον Friedel⁴². Στο πρότυπο αυτό η πυκνότητα καταστάσεων της d ζώνης παριστάνεται με μία ορθογώνια μορφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Ορθογώνια πυκνότητα καταστάσεων $D(E)$, για την d ζώνη των μετάλλων μετάπτωσης⁴⁰.

Επειδή τα d τροχιακά είναι εντοπισμένα, δεν καλύπτονται πολύ με τα τροχιακά των γειτονικών ατόμων και έτσι τα ολοκληρώματα μετάβασης (hopping) μεταξύ των d τροχιακών είναι μικρά. Αυτό δείχνει ότι μία LCAO περιγραφή της d ζώνης θα ήταν η πιο κατάλληλη.

Για να συσχετίσουμε το πλάτος w της d ζώνης με το τοπικό ατομικό περιβάλλον, χρησιμοποιούμε τη δεύτερη ροπή της πυκνότητας καταστάσεων των ηλεκτρονίων. Η δεύτερη ροπή ανά d τροχιακό, $\mu^{(2)}$, δίδεται από το θεώρημα ροπών (εξ. 2.7) και είναι ίση με $z\beta^2$ (βλέπε παράρτημα Β), υποθέτοντας μόνο γειτονικές μεταβάσεις, όπου z είναι ο αριθμός σύνταξης (coordination number) και β είναι το μέσο ολοκλήρωμα μετάβασης μεταξύ των d καταστάσεων. Εξάλλου, η δεύτερη ροπή της ορθογώνιας πυκνότητας καταστάσεων ανά d τροχιακό δίδεται από την έκφραση:

$$\mu^{(2)} = \int_{\epsilon_d - w/2}^{\epsilon_d + w/2} (E - \epsilon_d)^2 \frac{1}{w} dE = \frac{w}{12} \quad (2.8)$$

Συνεπώς

$$w = (12z)^{1/2} |\beta|. \quad (2.9)$$

Από τις (2.8) και (2.9) φαίνεται καθαρά ότι το ενεργό πλάτος της d ζώνης είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της δεύτερης ροπής ή ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού σύνταξης και του μέτρου του ολοκληρώματος μετάβασης.

Τα ολοκληρώματα μετάβασης είναι συναρτήσεις μόνον της ακτινικής απόστασης r_{ij} μεταξύ δύο ατόμων i και j και επειδή τα τροχιακά φθίνουν εκθετικά, περιμένουμε και τα ολοκληρώματα μετάβασης να έχουν εκθετική μορφή [$\beta \sim \exp(-kr_{ij})$], όπου k μία άγνωστη σταθερά⁴⁰. Ακόμη αποδεικνύεται ότι η ενέργεια δεσμού E_B^i ενός ατόμου του κρυστάλλου είναι ανάλογη της

τετραγωνικής ρίζας της δεύτερης ροπής⁴⁰. Μπορούμε με βάση τα ανωτέρω να γράψουμε³⁶:

$$E_B^i = -\left\{ \sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \right\}^{1/2} \quad (2.10)$$

όπου E_B^i είναι ο ελκτικός όρος της ολικής ενέργειας του ατόμου i , r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και $r_0^{\alpha\beta}$ είναι η απόσταση πρώτων γειτόνων στο καθαρό μέταλλο εάν $\alpha=\beta$ ή στο στοιχειομετρικό κράμα εάν $\alpha \neq \beta$. Οι ξ και q είναι παράμετροι που εξαρτώνται μόνον από την αλληλεπίδραση του είδους των ατόμων α και β .

Για να διασφαλίσουμε την κρυσταλλική σταθερότητα, απαιτείται ένας απωστικός όρος αλληλεπίδρασης μαζί με τον προηγούμενο όρο (2.10). Ο όρος αυτός είναι ένα δυναμικό δύο σωματιδίων (pair-potential) και περιγράφεται από ένα άθροισμα τύπου Born-Mayer:

$$E_R^i = \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \quad (2.11)$$

όπου A και p παράμετροι που εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του είδους των ατομικών α και β .

Η ολική ενέργεια συνοχής ενός συστήματος μπορεί με βάση τις προηγούμενες εκφράσεις της ενέργειας να γραφεί:

$$E_c = \sum_i (E_B^i + E_R^i) \quad (2.12)$$

Οι ελεύθερες παράμετροι A , ξ , p , q , και r_0 μπορούν να υπολογισθούν με δύο τρόπους: Ο πρώτος τρόπος, που είναι ο πιο κλασικός και ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος, είναι ο υπολογισμός με προσαρμογή (fitting) των παραμέτρων 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). Ο δεύτερος τρόπος προτάθηκε κατ' αρχήν από τους M. Sigalas and D. Papaconstantopoulos το 1994⁴³ και συνεχίστηκε εκτεταμένα στην παρούσα εργασία με εφαρμογή της στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους. Σ' αυτή τη μέθοδο γίνεται προσαρμογή της έκφρασης της ενέργειας συνοχής (2.12) σε υπολογισμούς πρώτων αρχών της μεθόδου APW της ενέργειας συνοχής, σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά. Στον προσδιορισμό των ανωτέρω παραμέτρων θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στο πέμπτο κεφάλαιο.

Η προσέγγιση δεύτερης ροπής δεν θεωρείται κατ' αρχήν ικανοποιητική για τα ευγενή μέταλλα, των οποίων η ενέργεια συνοχής έχει σχέσεις κυρίως με υβριδισμό s-d και για να τον συμπεριλάβει απαιτεί υψηλότερες ροπές της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων. Ωστόσο η απλή επέκταση του TB-SMA προτύπου (μοντέλου) σε μία επαρκώς μεγαλύτερη περιοχή αποστάσεων δίνει στις περισσότερες περιπτώσεις μία αρκετά καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, τόσο για τα μέταλλα μετάπτωσης, όσο και για τα ευγενή μέταλλα. Αυτά τα αποτελέσματα μαζί με τις ομοιότητες που υπάρχουν μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης και των ευγενών μετάλλων στις ενέργειες συνοχής, ενέργειες επιφανειών και στα μέτρα ελαστικότητας (bulk moduli), συνηγορούν στη χρήση του ίδιου μοντέλου στα ευγενή μέταλλα και στα μέταλλα μετάπτωσης, χωρίς να χρειάζεται η εισαγωγή περισσότερων ελεύθερων παραμέτρων³⁵.



187

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

3

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

«Μετά πόνου και λύπης η μάθησις»

Αριστοτέλης

3.1 Εισαγωγή

Εδώ και μερικές δεκαετίες, με την εμφάνιση των ψηφιακών υπολογιστών, έχουμε την εμφάνιση των υπολογιστικών προσομοιώσεων στη Στατιστική Μηχανική και στην Επιστήμη της Συμπυκνωμένης Ύλης. Στη σημερινή εποχή με τη βελτίωση τόσο των μεθόδων των προσομοιώσεων, όσο και της τεχνολογίας των υπολογιστών, οι προσομοιώσεις έγιναν απαραίτητο εργαλείο σε πολλά πεδία της Φυσικής και της Χημείας και ιδιαίτερα στην Επιστήμη των Υλικών⁴⁴⁻⁴⁶. Τα υπολογιστικά «πειράματα» είναι τώρα σωστά τοποθετημένα στο ίδιο επίπεδο με τα εργαστηριακά πειράματα και τη θεωρία και αποτελούν τον κρίκο που συνδέει τα πρότυπα (μοντέλα) των συστημάτων πολλών σωματιδίων και των πειραματικών παρατηρήσεων⁴⁴.

Πάρα πολλές εργασίες έχουν δημοσιευθεί, που ασχολούνται με μία ποικιλία ιδιοτήτων τόσο των υγρών φάσεων, όσο και των στερεών

κρυστάλλων, μονοατομικών και πολυατομικών. Στην εργασία αυτή ασχοληθήκαμε αποκλειστικά με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής, χρησιμοποιώντας ένα εμπειρικό δυναμικό βασισμένο στη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, για την περιγραφή των ελκτικών αλληλεπιδράσεων και ενός δυναμικού τύπου Born-Mayer για την περιγραφή των απωστικών συνεισφορών, όπως τα περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Υπολογίσαμε διάφορες ιδιότητες όγκου και επιφάνειας στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους. Αναλυτικά στους υπολογισμούς αυτούς θα αναφερθούμε σε επόμενα κεφάλαια.

Στο παρόν κεφάλαιο θα δούμε: στην παράγραφο 3.2 γενικά περί προσομοιώσεων, στην 3.3 τα κύρια χαρακτηριστικά της Μοριακής Δυναμικής και τέλος στην παράγραφο 3.4 τους τρόπους υπολογισμού των διαφόρων ιδιοτήτων των κρυστάλλων με την ανωτέρω μέθοδο.

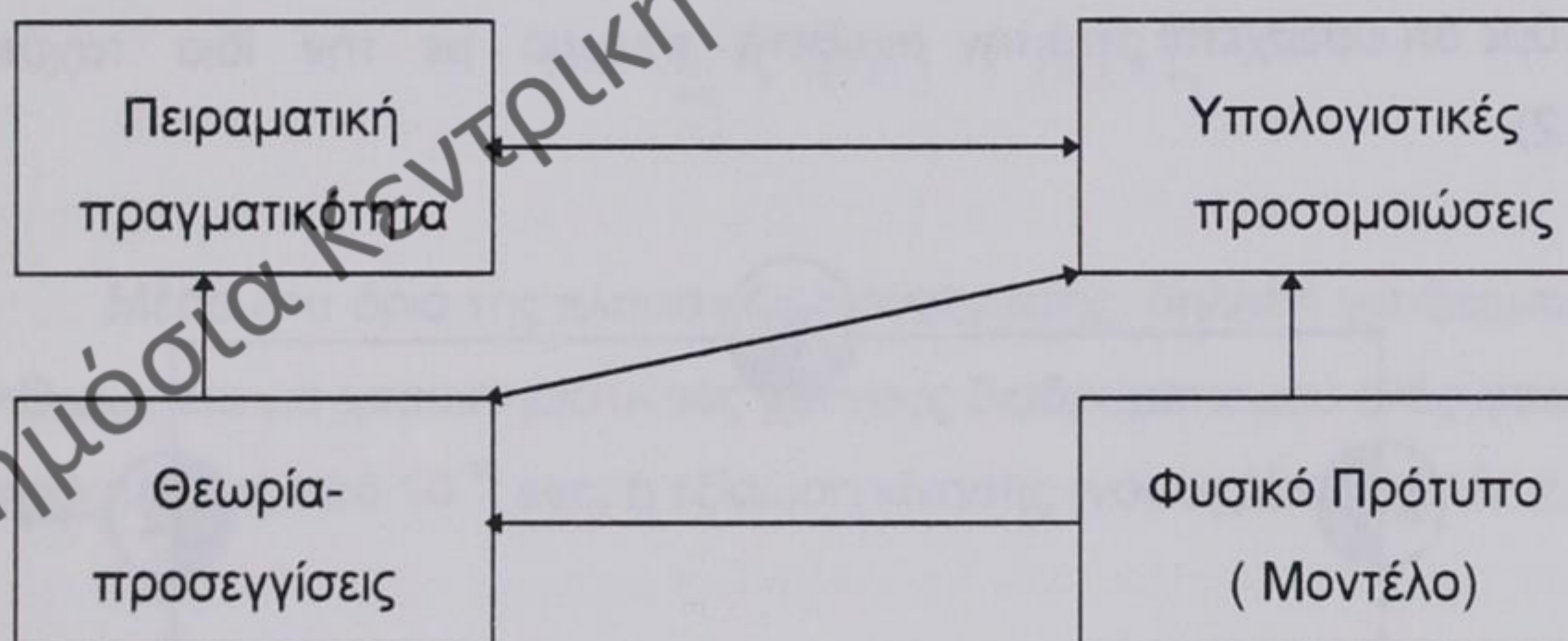
3.2 Γενικά περί προσομοιώσεων

Η προσομοίωση αποτελεί ισχυρό εργαλείο, που επιτρέπει την άνετη και σχετικά αδαπάνη μελέτη της συμπεριφοράς μίας διεργασίας με τη μεταβολή των παραμέτρων, των μεταβλητών λειτουργίας και των μεγεθών παρεμβολής εξωτερικών παραγόντων. Αλλά τί είναι προσομοίωση (simulation); Η προσομοίωση γενικά συνίσταται στην αναπαράσταση της συμπεριφοράς φυσικής, βιομηχανικής, βιολογικής, οικονομικής, κοινωνικής ή στρατιωτικής διεργασίας, μέσω υλικού υποδείγματος, οι παράμετροι και οι μεταβλητές του οποίου αποτελούν είδωλα των αντίστοιχων μεθόδων της μελετούμενης διεργασίας. Από την άποψη της Φυσικής θα μπορούσαμε να δώσουμε πολλούς ορισμούς για την προσομοίωση. Όλοι όμως οι ορισμοί αυτοί συμφωνούν πως η προσομοίωση αφορά σε τεχνικές που επιτρέπουν τη δυναμική μελέτη των μηχανισμών κίνησης των σωματιδίων ενός συστήματος σε μικροσκοπική λεπτομέρεια και τον προσδιορισμό

μακροσκοπικών ποσοτήτων από τους μηχανισμούς αυτούς⁴⁴⁻⁴⁶. Λύνοντας π.χ. τις εξισώσεις κίνησης του Newton σε μικροσκοπική κλίμακα μπορούμε να πάρουμε και να κατανοήσουμε τη μακροσκοπική συμπεριφορά ενός συστήματος⁴⁷.

Γενικότερα, με τη μέθοδο της προσομοίωσης μπορούν να υπηρετηθούν τρεις σκοποί: α) να περιγραφεί η συμπεριφορά ενός υπάρχοντος συστήματος, β) να διερευνηθούν οι δυνατότητες ενός υποθετικού συστήματος και γ) να σχεδιαστεί ένα καλύτερο σύστημα από εκείνο που υπάρχει.

Στο χώρο της επιστήμης της Φυσικής αναπτύχθηκε εκτός των άλλων και η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής για τη μελέτη συστημάτων πολλών σωματιδίων. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton^{48,49}. Στο σχήμα 3.1 δίνουμε ένα διάγραμμα που μας δείχνει τη σχέση μεταξύ των υπολογιστικών προσομοιώσεων, της θεωρίας και της πειραματικής πραγματικότητας.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα σχέσης προσομοιώσεων-θεωρίας-πειράματος

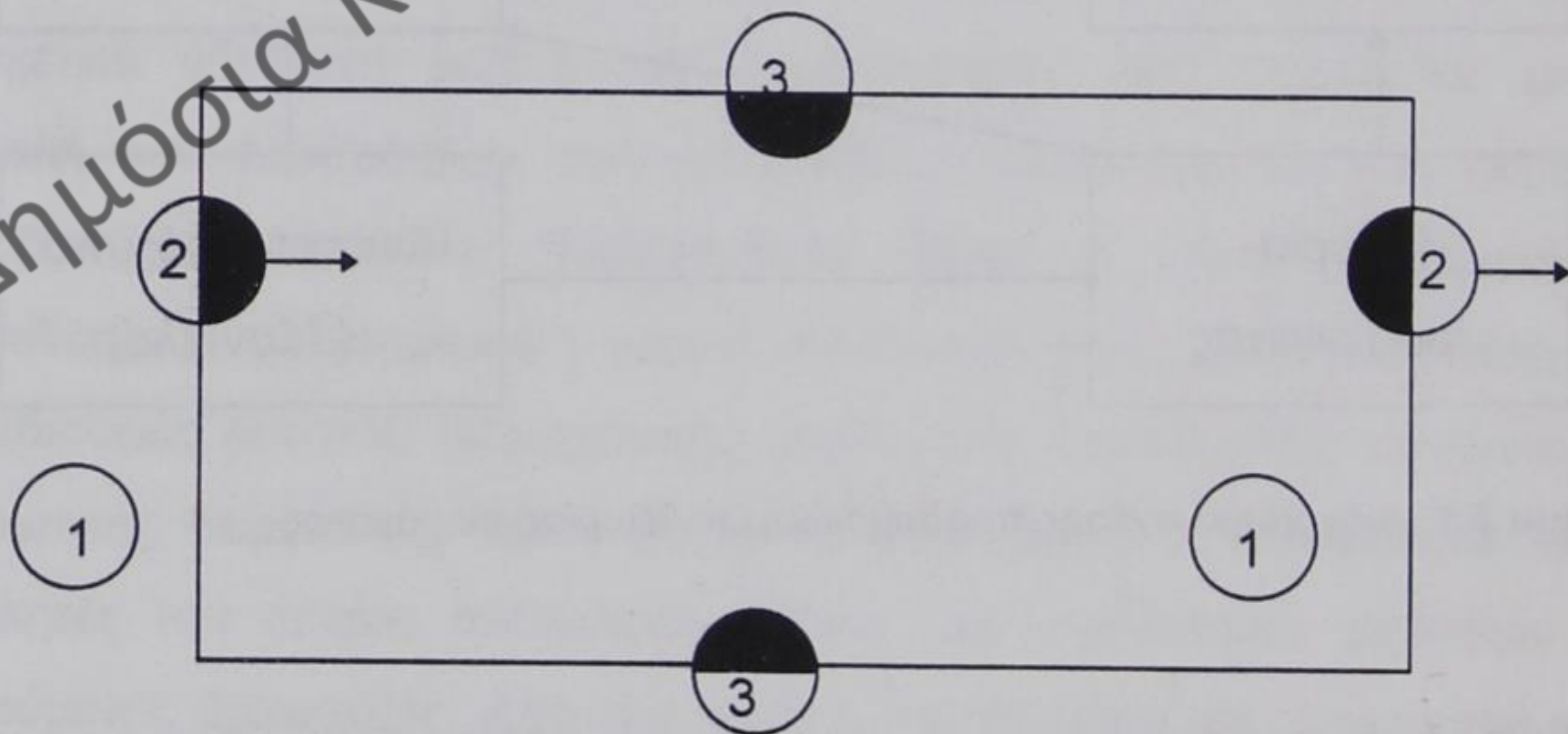
3.3 Προσομοιώσεις με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής

Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) είναι μία από τις αιτιοκρατικές μεθόδους (deterministic methods) προσομοίωσης, σε αντίθεση

με τις στοχαστικές μεθόδους (stochastic methods), που βασικός εκπρόσωπός τους είναι η μέθοδος Monte-Carlo. Αναπτύχθηκε αρχικά από τους Adler και Wainwright το 1956 και συνίσταται στην αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton, N ατόμων, τα οποία υποθέτουμε να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με κάποιο γνωστό δυναμικό^{48,49}. Γενικά, θεωρούμε ότι τα N άτομα βρίσκονται μέσα σε ένα κουτί διαστάσεων L_x, L_y, L_z . Ο όγκος του κουτιού και ο αριθμός ατόμων καθορίζουν την πυκνότητα του συστήματος. Οι περιοδικές συνθήκες στα άκρα του κουτιού προσομοιώνουν το άπειρο σύστημα. Αυτές από μαθηματικής πλευράς εκφράζονται με την ακόλουθη σχέση για οποιοδήποτε μέγεθος A :

$$A(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x} + n\mathbf{L}) \quad (3.0)$$

όπου $\mathbf{n}=(n_1, n_2, n_3)$ για όλους τους ακέραιους n_1, n_2, n_3 και $\mathbf{L}=(L_x, L_y, L_z)$. Έτσι, κάθε φορά που ένα σωματίδιο βγαίνει από μία πλευρά του κουτιού θεωρούμε ότι εισέρχεται από την αντίθετη πλευρά με την ίδια ταχύτητα (σχ. 3.2).



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα που δείχνει την εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών.

Γενικά η δυναμική ενέργεια των N ατόμων για ένα κεντρικό και προσθετικό δυναμικό ζεύγους είναι:

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.1)$$

όπου $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ οι θέσεις των ατόμων i και j αντίστοιχα και φ_{ij} το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ των ανωτέρω ατόμων. Η χρήση των περιοδικών συνθηκών επιβάλλει την εισαγωγή μίας εμβέλειας αλληλεπίδρασης του δυναμικού $r_i \leq 1/2 \min(L_x, L_y, L_z)$, για τον υπολογισμό του δυναμικού και των δυνάμεων. Η εμβέλεια αυτή καλείται ακτίνα αποκοπής r_c και χρησιμεύει στην πράξη στο να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων i και j και ταυτόχρονα μεταξύ του i και των περιοδικών ειδώλων του j . Η δύναμη λοιπόν που ασκείται επάνω στο σωματίο i από τους γείτονές του θα είναι:

$$\bar{\mathbf{F}}_i = - \sum_{i \neq j} \bar{\nabla} \varphi(\bar{\mathbf{r}}_{ij}) \quad |\bar{\mathbf{r}}_{ij}| \leq r_c \quad (3.2)$$

Μέσα στα όρια της κλασσικής προσέγγισης, δηλαδή για θερμοκρασίες $T > \Theta_{Debye}$, και για χαρακτηριστικούς χρόνους διαδραματισμού ενός φαινομένου μεγαλύτερους από 10^{-16} sec, η εξίσωση κίνησης (νόμος Newton) είναι:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3.3)$$

Έτσι για ένα σύστημα N ατόμων έχουμε να ολοκληρώσουμε $3N$ διαφορικές εξισώσεις και απαιτούνται $6N$ αρχικές συνθήκες. Αυτές οι αρχικές συνθήκες μπορούν να είναι οι θέσεις των ατόμων και οι ταχύτητές τους. Για ένα στερεό οι αρχικές θέσεις των ατόμων μπορούν κάλλιστα να είναι οι πλεγματικές τους

θέσεις και οι ταχύτητες εκλέγονται με μία κατανομή Maxwell-Boltzmann, έτσι ώστε να αντιστοιχούν στη θερμοκρασία στην οποία επιθυμούμε να πραγματοποιήσουμε την προσομοίωση. Η έκφραση της κατανομής ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzmann δίδεται από τη σχέση:

$$N(v) = 4\pi N(m/2\pi k_B T)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (3.4)$$

όπου $N(v)$ είναι ο αριθμός των ατόμων με ταχύτητα v , N ο συνολικός αριθμός των ατόμων του δείγματος, m η μάζα κάθε ατόμου, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία που βρίσκεται το δείγμα. Δεδομένου ότι το σύστημα που περιγράψαμε είναι απομονωμένο (διατηρούνται σταθερά αριθμός σωματιδίων N , όγκος V , ενέργεια E), αντιστοιχεί στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο. Είναι δυνατόν το σύστημα να αλληλεπιδρά με το περιβάλλον είτε για να έχουμε επιθυμητή σταθερή θερμοκρασία (κανονικό στατιστικό σύνολο, διατηρούνται σταθερά N , V , T), είτε να έχουμε σταθερή πίεση (ισοβαρές στατιστικό σύνολο, διατηρούνται σταθερά N , πίεση P , ενθαλπία H). Σαν βήμα ολοκλήρωσης στην περίπτωση των ανωτέρω 6N διαφορικών εξισώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα $dt < (1/\omega_{\max})/40$, όπου ω_{\max} είναι η μέγιστη συχνότητα φωνονίων του υπό μελέτη υλικού. Αυτό το βήμα ολοκλήρωσης αποδεικνύεται εμπειρικά ότι δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για την ολοκλήρωση των εξισώσεων αυτού του τύπου υπάρχουν πολλά σχήματα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Από τους πιο απλούς και ταυτόχρονα σχετικά σταθερούς αλγόριθμους, που χρησιμοποιείται πλέον κατά κόρον, είναι ο αλγόριθμος του Verlet^{50,51}. Ο αλγόριθμος αυτός αποδεικνύεται εύκολα αναπτύσσοντας κατά Taylor τις θέσεις $r(t)$ για μικρή μεταβολή του χρόνου h και $-h$ και προσθέτοντας το αποτέλεσμα. Τελικά χρησιμοποιώντας και την εξίσωση (3.3) βρίσκουμε:

$$r_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + F_i(t)h^2/m_i \quad (3.5)$$

Αν αντικαταστήσουμε:

$$t_n = nh$$

$$r_i^n = r_i(t_n)$$

$$F_i^n = F_i(t_n)$$

τότε η (3.5) παίρνει μία περισσότερο αλγοριθμική μορφή:

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + F_i^n h^2 / m \quad (3.6)$$

όπου r_i^{n+1} , r_i^n , r_i^{n-1} οι θέσεις του ατόμου i μετά από $n+1$, n , $n-1$ χρονικά βήματα αντίστοιχα, F_i^n η δύναμη που εξασκείται στο άτομο i μετά από n χρονικά βήματα και m η μάζα του ατόμου. Η (3.6) εξίσωση είναι μία επαναληπτική σχέση και μπορεί να μας δώσει όλες τις θέσεις του i σωματιδίου για κάθε χρονική στιγμή, αρκεί να γνωρίζουμε τις δύο θέσεις r_i^0 και r_i^1 (μέθοδος δύο βημάτων).

Ακολουθώντας την πιο πάνω προσέγγιση παίρνουμε την αντίστοιχη σχέση για τον υπολογισμό της ταχύτητας:

$$v_i^n = (r_i^{n+1} - r_i^{n-1}) / 2h \quad (3.7)$$

Πρέπει να σημειώσουμε ότι στο $n+1$ βήμα υπολογίζουμε την ταχύτητα του προηγούμενου βήματος. Έτσι η κινητική ενέργεια είναι ένα βήμα πίσω σε σχέση με τη δυναμική ενέργεια.

Οι εξισώσεις (3.6) και (3.7) μαζί με τις αρχικές θέσεις αποτελούν τον καλούμενο αλγόριθμο του Verlet. Στον αλγόριθμο του Verlet αναφερόμαστε αναλυτικότερα στο παράρτημα Γ.

Αν αντί να θεωρήσουμε γνωστές τις θέσεις r_i^0 και r_i^1 θεωρήσουμε γνωστές μόνον τις θέσεις r_i^1 και τις ταχύτητες v_i^1 , τότε ξεκινώντας από τις εξισώσεις (3.6) και (3.7) μπορούμε να καταλήξουμε εύκολα σε δύο νέες εξισώσεις για τις θέσεις και τις ταχύτητες των ατόμων αντίστοιχα:

$$r_i^{n+1} = r_i^n + h v_i^n + \frac{1}{2} m^{-1} h^2 F_i^n \quad (3.8)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + h(F_i^{n+1} + F_i^n)/2m \quad (3.9)$$

που αποτελούν μία νέα μορφή του αλγόριθμου του Verlet.

Στο πρόγραμμα της Μοριακής Δυναμικής στο πρώτο βήμα της λειτουργίας του, χρησιμοποιήσαμε την τελευταία έκφραση του αλγόριθμου του Verlet, λαμβάνοντας σαν αρχικές θέσεις, τις θέσεις των ατόμων στο πλέγμα και σαν αρχικές ταχύτητες, τις ταχύτητες που παίρνουμε από μία κατανομή Maxwell-Boltzmann, έτσι ώστε να αντιστοιχούν στη θερμοκρασία στην οποία επιθυμούμε να πραγματοποιήσουμε την προσομοίωση, όπως αναφέραμε και ανωτέρω. Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε την αρχική έκφραση του αλγορίθμου του Verlet.

Χρησιμοποιήσαμε δύο στατιστικά σύνολα για την εκτέλεση των προσομοιώσεων, το μικροκανονικό και το κανονικό. Στο πρώτο ο αριθμός των σωματιδίων, η ενέργεια και ο όγκος του συστήματος παραμένουν σταθερά (N,E,V), ενώ στο δεύτερο σύστημα ισχύει ό,τι και στο προηγούμενο σύστημα, αλλά αντί της ενέργειας παραμένει σταθερή η θερμοκρασία (N,V,T), όπως ήδη αναφέραμε ανωτέρω.

3.4 Υπολογισμός θερμοδυναμικών ποσοτήτων με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής.

Το μόνο αποτέλεσμα που μπορεί να έχει κανείς από μία προσομοίωση με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής είναι η τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων. Οι θερμοδυναμικές ποσότητες ισορροπίας υπολογίζονται κατόπιν βρίσκοντας μέσες χρονικές τιμές, ενώ οι δυναμικές ιδιότητες περιγράφονται από τη χρονική εξάρτηση της ποσότητας. Πιο κάτω δίνονται

μερικές από τις βασικότερες φυσικές ποσότητες, που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της ΜΔ κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης της παρούσας εργασίας^{52,53}:

Θερμοκρασία (T)

Η θερμοκρασία υπολογίζεται σαν χρονική μέση τιμή της κινητικής ενέργειας του συστήματος:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (3.10)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, N ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος και p_i , m_i η ορμή και η μάζα του i σωματιδίου αντίστοιχα.

Πίεση (P)

Η πίεση του συστήματος δίδεται από το θεώρημα του Virial:

$$P = \left\langle \frac{N}{V} k_B T \right\rangle - \left\langle \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle \quad (3.11)$$

όπου r_{ij} η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων i και j και V ο όγκος του συστήματος.

Συναρτήσεις τοπικής πυκνότητας κατανομής $\rho(r)$

Οι συναρτήσεις αυτές είναι δ συναρτήσεις σε ένα τέλειο πλέγμα στους 0°K . Λόγω θερμικών ταλαντώσεων διευρύνονται σε θερμοκρασίες $T \neq 0^\circ \text{K}$. Ορίζονται ως εξής:

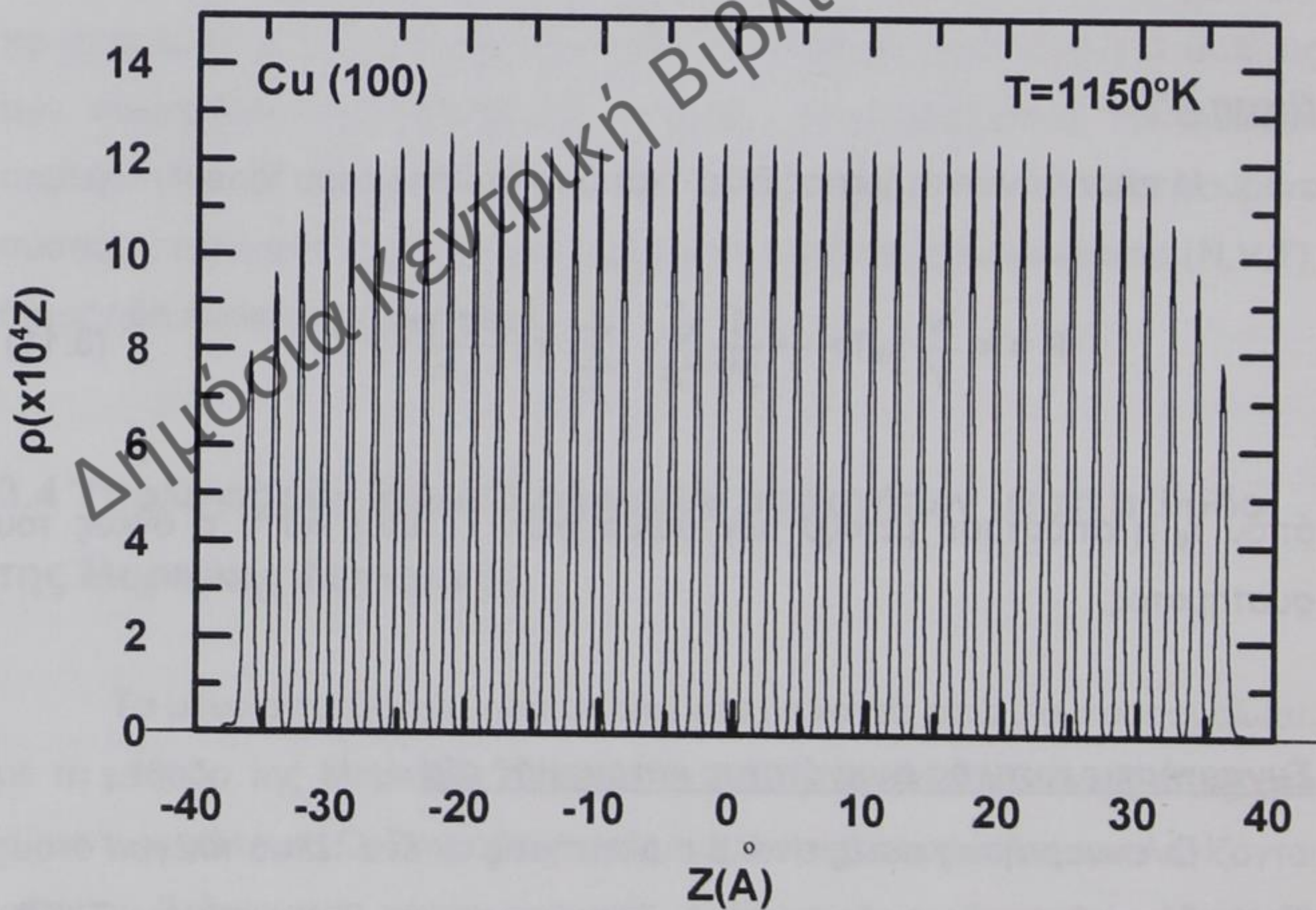
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.12)$$

Για δεδομένη διεύθυνση π.χ. z , το ολοκλήρωμα μίας κορυφής της συνάρτησης $\rho(z)$ από z_1 έως z_2 δίνει τον αριθμό των σωματιδίων n , που βρίσκονται στο ατομικό αυτό επίπεδο:

$$n_{\text{ατ. επ.}} = \int_{z_1}^{z_2} \rho(z) dz \quad (3.13)$$

όπου z_1 και z_2 παριστάνουν τα όρια του ατομικού επιπέδου.

Στο σχήμα (3.3) φαίνεται η ατομική πυκνότητα σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια (100) του χαλκού.



Σχήμα 3.3: Ατομική πυκνότητα σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια (100) του Cu.

Μέση θέση ισορροπίας ατομικού επιπέδου

Χρησιμοποιώντας τις ανωτέρω συναρτήσεις, μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέσες θέσεις ισορροπίας των ατομικών επιπέδων από τη σχέση:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{\text{Πατ. επ.}} \int_{z_1}^{z_2} z \rho(z) dz \quad (3.14)$$

Μέση τετραγωνική μετατόπιση ατόμων

Μία ποσότητα πολύ σημαντική, που συνδέεται απ' ευθείας με τα πειράματα σκέδασης νετρονίων είναι η μέση τετραγωνική μετατόπιση των ατόμων σε ορισμένη διεύθυνση. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται με τη βοήθεια της $\rho(z)$ από τη σχέση:

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{\int_{z_1}^{z_2} (z - \langle z \rangle)^2 \rho(z) dz}{\int_{z_1}^{z_2} \rho(z) dz} \quad (3.15)$$

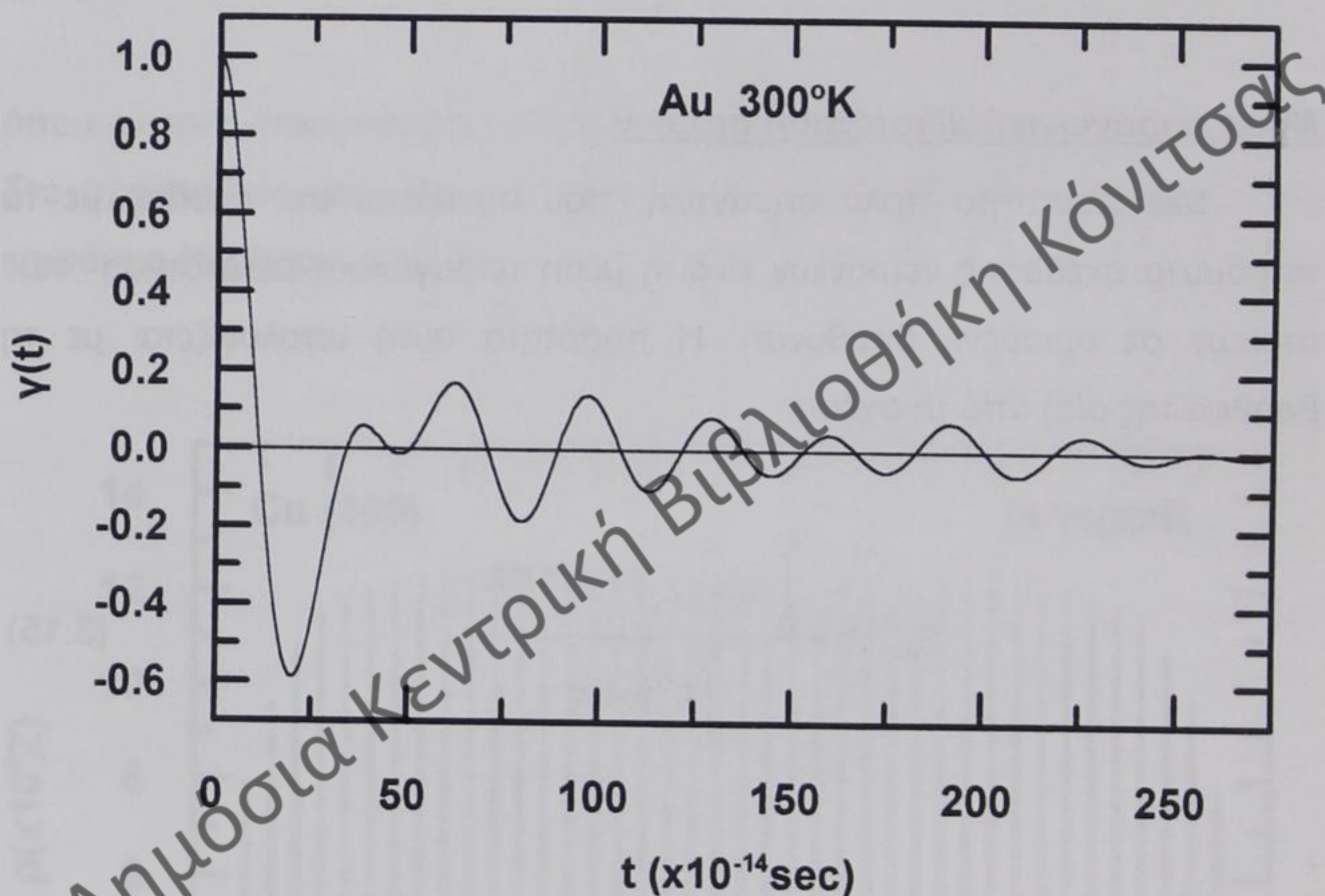
Συντελεστής διάχυσης

Ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να υπολογισθεί με τη βοήθεια των ολοκληρωμάτων του Kubo των συναρτήσεων αυτοσυσχετισμού των ταχυτήτων:

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \langle \sum_{i=1}^N u_i(0) u_i(t) \rangle dt \quad (3.16)$$

$$\eta \quad D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3N} \int_0^{t_{\text{ολ}}} \sum_{i=1}^N \langle u_i(0)u_i(t) \rangle \left(1 - \frac{t}{t_{\text{ολ}}}\right) dt \quad (3.17)$$

όπου οι μέσες τιμές αναφέρονται στο χρόνο, η ποσότητα μεταξύ των γωνιακών παρενθέσεων αποτελεί τη συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας, N είναι ο αριθμός των σωματιδίων του κρυστάλλου και $t_{\text{ολ}}$ είναι η χρονική διάρκεια της προσομοίωσης.



Σχήμα 3.4: Συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας ενός κρυστάλλου Au στους 300°K.

Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων

Η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων (Phonon DOS) υπολογίζεται από το μετασχηματισμό Fourier της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας⁵⁴:

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum_{i=1}^N u_i(0)u_i(t) \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N u_i^2(0) \rangle} \quad (3.18)$$

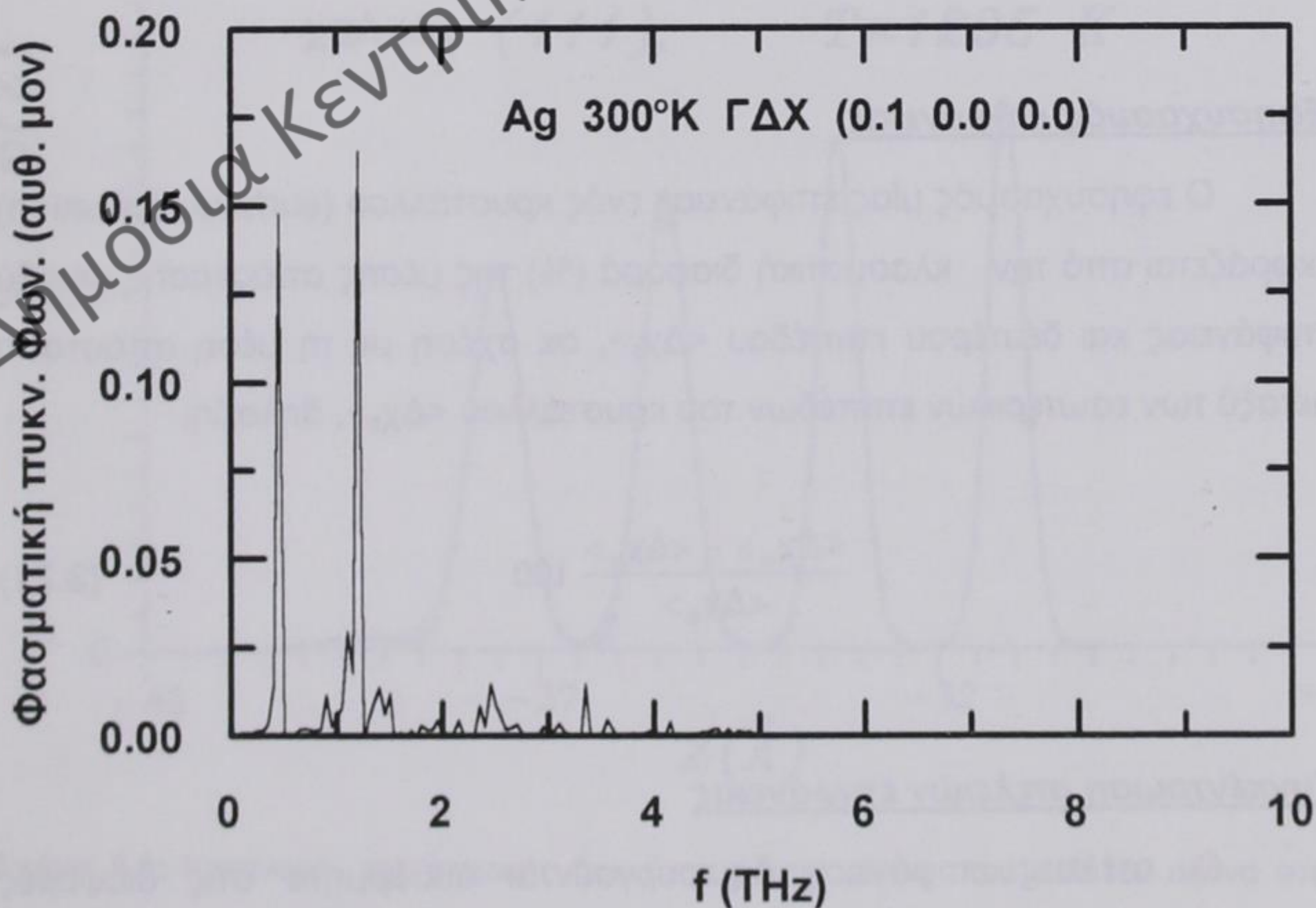
Στο σχήμα 3.4 φαίνεται το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας των ατόμων ενός κρυστάλλου Au στους 300° K.

Περισσότερα στοιχεία για τον υπολογισμό της πυκνότητας καταστάσεων φωνονίων αναφέρονται στο παράρτημα Δ.

Φασματική πυκνότητα φωνονίων

Η Φασματική πυκνότητα φωνονίων υπολογίζεται από τον μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού ταχύτητας-θέσης για δεδομένη πόλωση p ($p=x,y,z$) και καθορισμένο διάνυσμα k στη ζώνη Brillouin⁵⁵:

$$A^p(k,t) = \frac{\langle v_k^p(0)v_k^p(t) \rangle}{\langle v_k^p(0)v_k^p(0) \rangle} \quad (3.19)$$



Σχήμα 3.5: Φασματική πυκνότητα φωνονίων Ag στους 300°K.

με

$$v_k^p = \sum_i v_i^p(t) e^{-ikR_i(t)} \quad (3.20)$$

όπου $R_i(t)$ και $v_i(t)$ η θέση και η ταχύτητα αντίστοιχα του σωματιδίου i , τη χρονική στιγμή t . Στο σχήμα 3.5 φαίνεται το διάγραμμα μίας τέτοιας φασματικής πυκνότητας φωνονίων.

Καμπύλες διασποράς φωνονίων

Οι καμπύλες διασποράς φωνονίων κατασκευάζονται από τις συχνότητες που βρίσκονται από τις αντίστοιχες φασματικές πυκνότητες φωνονίων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούμε ένα πλήθος δέκα k διανυσμάτων για κάθε συμμετρική διεύθυνση, βρίσκουμε τις αντίστοιχες συχνότητες και κατόπιν κατασκευάζουμε τα διαγράμματα των συχνοτήτων αυτών σε συνάρτηση με τις τιμές των k διανυσμάτων.

Εφησυχασμός επιφάνειας

Ο εφησυχασμός μίας επιφάνειας ενός κρυστάλλου (surface relaxation) εκφράζεται από την κλασματική διαφορά (%) της μέσης απόστασης μεταξύ επιφάνειας και δευτέρου επιπέδου $\langle \Delta\chi_s \rangle$, σε σχέση με τη μέση απόσταση μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων του κρυστάλλου $\langle \Delta\chi_b \rangle$, δηλαδή:

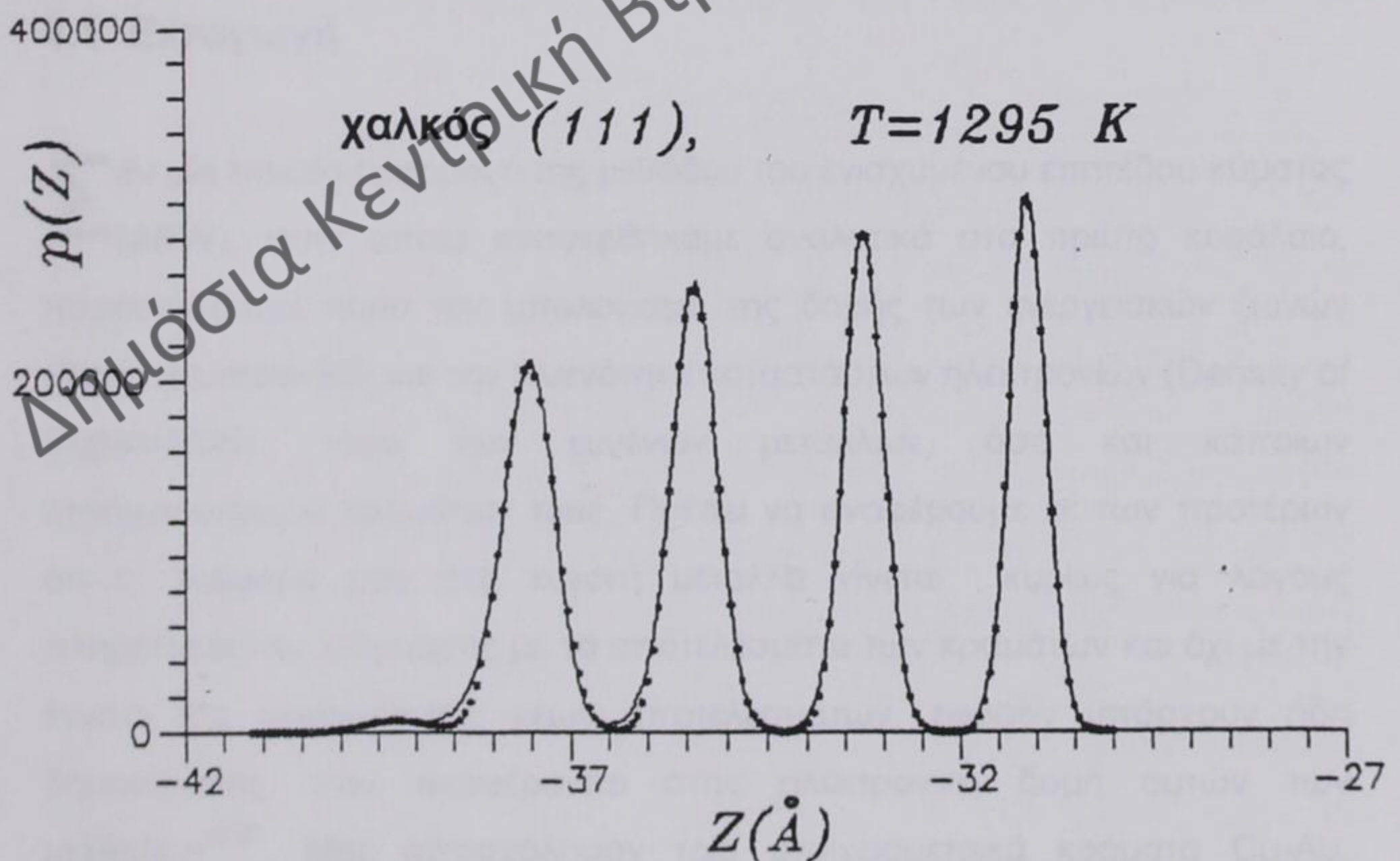
$$\frac{\langle \Delta\chi_s \rangle - \langle \Delta\chi_b \rangle}{\langle \Delta\chi_b \rangle} \cdot 100 \quad (3.21)$$

Συγκέντρωση ατελειών επιφάνειας

Οι ατέλειες επιφάνειας δημιουργούνται αυθόρμητα στις διάφορες θερμοκρασίες, δηλ. κάποια άτομα για θερμοδυναμικούς λόγους

αποχωρίζονται την επιφάνεια και τοποθετούνται στο αμέσως επόμενο επίπεδο επάνω από αυτήν, αφήνοντας αντίστοιχες οπές σε αυτήν. Στο σχήμα (3.6) φαίνεται η κατανομή (προφίλ) της ατομικής πυκνότητας κατά τον κάθετο άξονα στην επιφάνεια (111) του χαλκού, για τα πρώτα τέσσερα επίπεδα (συνεχής γραμμή), καθώς και μία πέμπτη κορυφή, που παριστάνει τις ανωτέρω ατέλειες, όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της ΜΔ. Τα σημεία δείχνουν την προσαρμογή των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με άθροισμα 5 Gaussians, μία για κάθε κορυφή, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ελαχιστοποίησης Merlin^{55a}. Από την Gaussian των ατελειών υπολογίζουμε τη μέση συγκέντρωση των ατελειών για κάθε θερμοκρασία. Η συνάρτηση Gauss δίδεται από τη σχέση:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} S} \exp[-(x-a)^2/2S^2] \quad (3.22)$$



Σχήμα 3.6: Κατανομή της ατομικής πυκνότητας κατά μήκος του κάθετου άξονα στην επιφάνεια (111) του χαλκού, όπου εμφανίζονται οι δημιουργηθείσες ατέλειες.

όπου x είναι η μετρούμενη τιμή, a είναι η πραγματική τιμή, που στην πράξη εκφράζεται με τη μέση τιμή, S είναι η τυπική απόκλιση και $f(x)$ είναι η σχετική συχνότητα εμφάνισης κάθε τιμής x_i . Με ολοκλήρωση της συνάρτησης Gauss παίρνουμε τον αριθμό των ατόμων που αποτελούν τις ατέλειες και έτσι βρίσκουμε τις ζητούμενες συγκεντρώσεις των ατελειών αυτών.

Τοποθετώντας τις συγκεντρώσεις σε διάγραμμα Arrhenius:

$$\langle c \rangle = \langle c_0 \rangle \exp(-E/KT) \quad (3.23)$$

υπολογίζουμε την ενέργεια σχηματισμού των ατελειών.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

4

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ

«Τίποτε τρομερώτερον από την αμάθειαν εν ενεργεία»

Γκαίτε

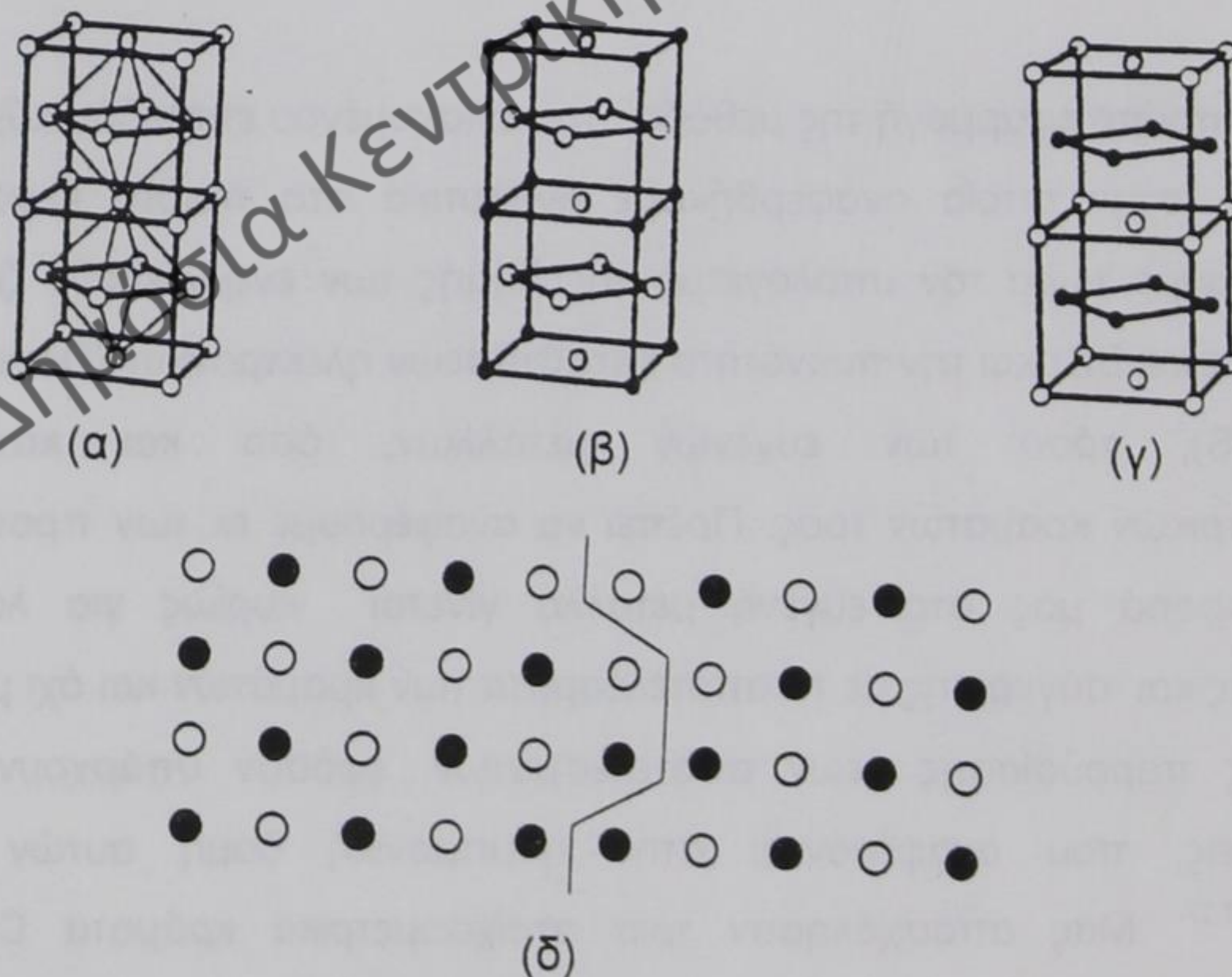
4.1 Εισαγωγή

Σαν μία πρώτη εφαρμογή της μεθόδου του ενισχυμένου επιπέδου κύματος (APW), στην οποία αναφερθήκαμε αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάζουμε τώρα τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών (Band-Structure-BS) και την πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (Density of States-DOS), τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και κάποιων στοιχειομετρικών κραμάτων τους. Πρέπει να αναφέρουμε εκ των προτέρων ότι η αναφορά μας στα ευγενή μέταλλα γίνεται κυρίως για λόγους πληρότητας και σύγκρισης με τα αποτελέσματα των κραμάτων και όχι με την έννοια της παρουσίασης νέων αποτελεσμάτων, εφόσον υπάρχουν ήδη δημοσιεύσεις, που αναφέρονται στην ηλεκτρονική δομή αυτών των μετάλλων^{37,27}. Μας απασχόλησαν τρία στοιχειομετρικά κράματα Cu-Au, δηλαδή ο Cu_3Au , ο CuAu και ο Au_3Cu . Μάλιστα, επειδή ο Cu_3Au

χρησιμοποιείται από πολλούς σαν πρότυπο, γι' αυτό και εμείς δώσαμε το κύριο βάρος στο κράμα αυτό.

Για τα τρία ευγενή μέταλλα Cu, Ag και Au εκτελέσαμε υπολογισμούς σε δύο δομές, την bcc και την fcc. Βρέθηκε ότι η ενέργειά τους στην bcc δομή είναι μεγαλύτερη από εκείνη στην fcc δομή, πράγμα το οποίο δείχνει ότι η fcc δομή είναι σταθερότερη από την bcc. Έτσι οι υπολογισμοί στη συνέχεια για την εύρεση των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων έγιναν για την fcc δομή [σχήμα 4.1(α)], που είναι και η πειραματικά ευρεθείσα κρυσταλλική δομή.

Ο Cu_3Au κρυσταλλώνεται σε δομή $L1_2$ (fcc μοναδιαία κυψελίδα με τα άτομα του Au στις γωνίες και τα άτομα του Cu στο κέντρο των εδρών), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1(β). Ο CuAu έχει τετραγωνική $L1_0$ δομή [σχήμα 4.1 (γ)] και ο Au_3Cu έχει μία δομή με περιοχή αντίθετης φάσεως μακράς περιόδου (long period antiphase domain structure)^{56,57} [σχήμα 4.1 (δ)]. Τόσο για τον Cu_3Au όσο και για τον Au_3Cu οι υπολογισμοί μας έγιναν σε δομή $L1_2$.



Σχήμα 4.1: Δομές (α) fcc, (β) $L1_2$, (γ) $L1_0$, (δ) περιοχή αντίθετης φάσεως.

ενώ για τον CuAu οι υπολογισμοί έγιναν σε δομή CsCl. Υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής με τη μέθοδο APW για τις ίδιες δομές L1₂ και CsCl, έχουν γίνει για κράματα Cu-Ag από τους N. C. Bacalis και λοιπούς⁵⁸.

Είναι ήδη γνωστό πειραματικά⁵⁹⁻⁶⁶ και θεωρητικά^{59,67-71} ότι η πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων σθένους για τον Cu₃Au αποτελείται κυρίως από δύο μέρη. Το ένα μέρος προέρχεται από τα d τροχιακά του Cu και βρίσκεται μεταξύ των 1.5 και 4 eV κάτω από την ενέργεια Fermi (E_F) και μοιάζει πολύ με την DOS του καθαρού Cu σε δομή fcc. Το δεύτερο μέρος προέρχεται από τα d τροχιακά του Au και βρίσκεται μεταξύ 4.5 και 7.5 eV κάτω από την E_F . Η μορφή του μέρους αυτού της DOS διαφέρει πολύ σε σχέση με την DOS του καθαρού Au σε δομή fcc. Το d μέρος της DOS του Au στον Cu₃Au έχει τρεις κορυφές, που βρίσκονται περίπου στα 4.5, 5.5 και 6.6 eV κάτω από την E_F . Η DOS του καθαρού Au απλώνεται σε όλη την περιοχή από τα 2 μέχρι τα 8 eV κάτω από την E_F ^{37,56,59,68,72,76}. Το d μέρος της DOS του Au στον Cu₃Au μοιάζει με την DOS του Au σε απλή κυβική δομή⁷⁰ και εμφανίζει μία ασθενή αλληλεπίδραση με τον Cu.

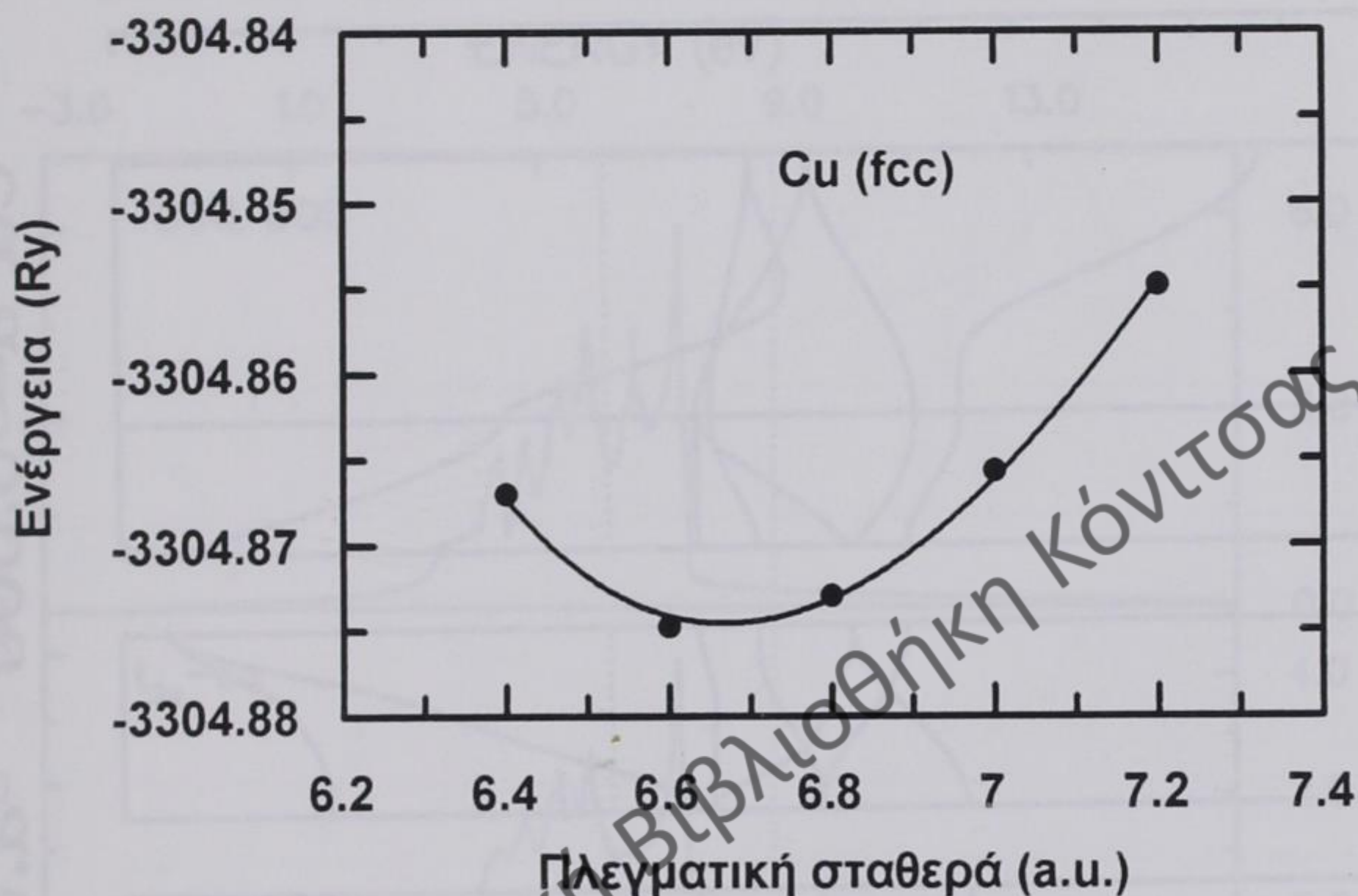
Τα άλλα κράματα δεν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Στον CuAu και στον Au₃Cu η d ζώνη του Au γενικά διατηρείται, σε σχέση με την d ζώνη του καθαρού Au σε δομή fcc, ενώ η d ζώνη του Cu στενεύει και μετατοπίζεται προς το επίπεδο Fermi^{56,60,73-75}.

Η παρουσίαση του κεφαλαίου γίνεται ως εξής: Στην αμέσως επόμενη παράγραφο αναφερόμαστε στη μεθοδολογία που χρησιμοποιήσαμε για να κάνουμε τους υπολογισμούς. Στην παράγραφο 4.3 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα μαζί με όλα τα σχετικά διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS), τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και των τριών στοιχειομετρικών κραμάτων, που αναφέραμε προηγουμένως. Τέλος στην παράγραφο 4.4 παρουσιάζουμε τα συμπεράσματα, που απορρέουν από την ανωτέρω μελέτη.

4.2 Μεθοδολογία

Οι ενεργειακές ζώνες των στοιχειομετρικών κραμάτων των ευγενών μετάλλων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο APW, στην οποία αναφερθήκαμε εκτενώς στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Οι αυτοσυνεπείς υπολογισμοί μας έδωσαν το δυναμικό του κρυστάλλου, την πυκνότητα φορτίου και το άθροισμα των ιδιοτιμών, που χρησιμοποιήθηκαν στην έκφραση του Janak, για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας²⁸, σε προσέγγιση «muffin-tin» (MT). Οι υπολογισμοί έγιναν λαμβάνοντας ίσες ακτίνες σφαιρών «muffin-tin», για τα μέταλλα που μετείχαν σε κάθε κράμα. Έγινε έλεγχος του πώς επηρεάζει η τοποθέτηση μεγαλύτερης σφαίρας για το άτομο του Au σε σχέση με τη σφαίρα για το άτομο του Cu στα κράματα. Δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στη δομή των ενεργειακών ζωνών και στις πυκνότητες καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS). Τα 11 εξωτερικά ηλεκτρόνια κάθε στοιχείου θεωρήθηκαν σαν ηλεκτρόνια σθένους, ενώ τα υπόλοιπα απετέλεσαν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Οι υπολογισμοί για μεν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια έγιναν με ένα πλήρως σχετικιστικό υπολογισμό, ενώ για τα ηλεκτρόνια σθένους έγιναν με ένα ημισχετικιστικό υπολογισμό, δηλαδή λάβαμε υπόψη όλους τους άλλους παράγοντες της σχετικιστικής διαδικασίας εκτός από τη συζευξη ιδιοστροφορμής-τροχιακού (spin-orbit coupling), την οποία θεωρήσαμε μικρή. Η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού (exchange and correlation) υπολογίστηκε από την έκφραση των Hedin-Lundqvist¹⁵. Για τον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών και της DOS πήραμε 89 **k** σημεία στο $1/48^\circ$ της πρώτης ζώνης Brillouin για τα ευγενή μέταλλα σε δομή fcc και 55 **k** σημεία για δομή bcc. Για τα κράματα χρησιμοποιήσαμε 35 **k** σημεία, τόσο για τη δομή $L1_2$ (Cu_3Au), όσο και για τη δομή CsCl. Το ελάχιστο της ενέργειας καθορίστηκε με μία παραβολική προσαρμογή (fitting) σε πέντε τιμές της ενέργειας, σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά. Στο σχήμα (4.2) φαίνεται ένα τέτοιο παράδειγμα. Από την προσαρμογή αυτή καθορίσαμε

τελικά την ενέργεια και την πλεγματική σταθερά, στα οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

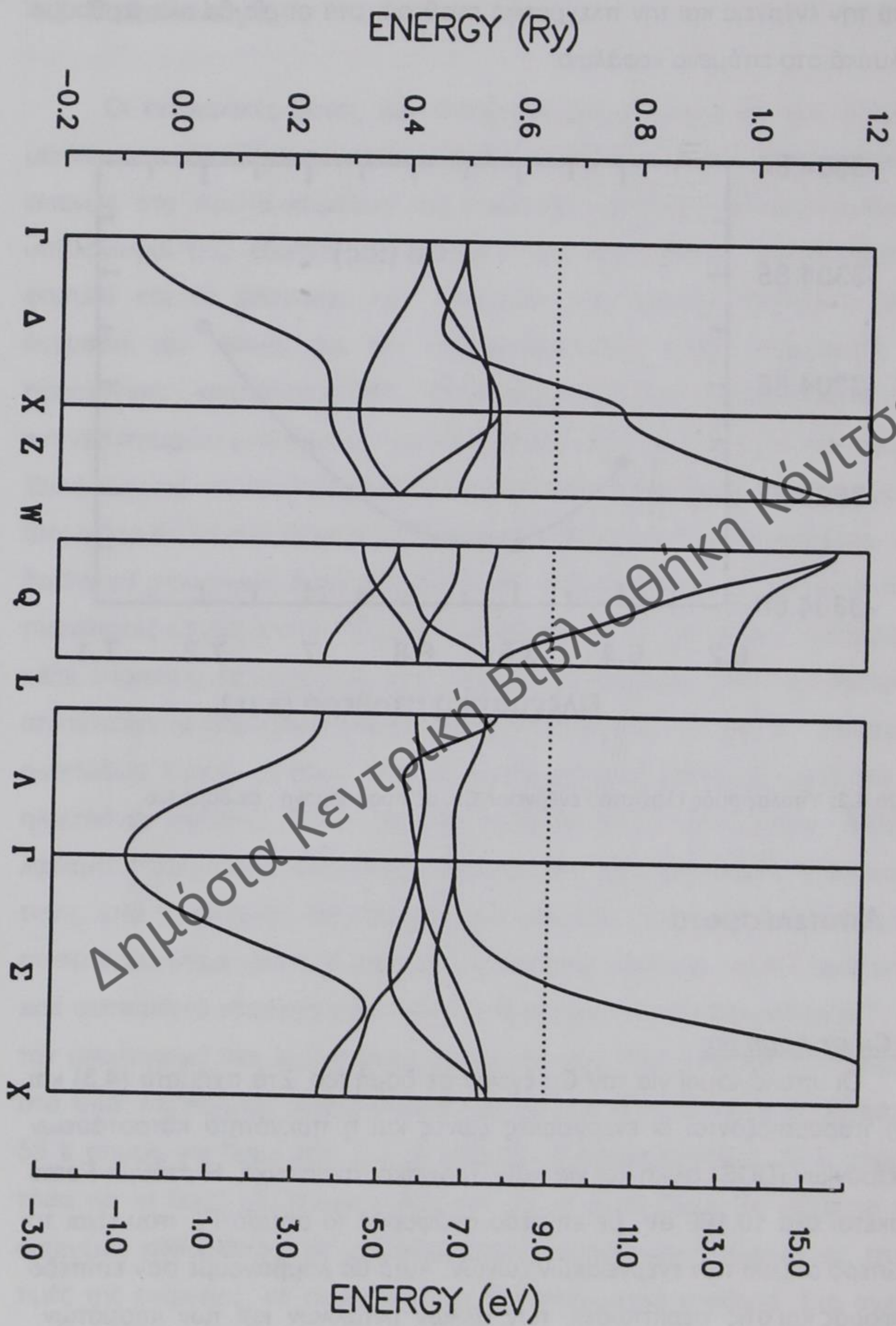


Σχήμα 4.2: Υπολογισμός ελαχίστου ενέργειας Cu, με προσαρμογή, σε δομή fcc.

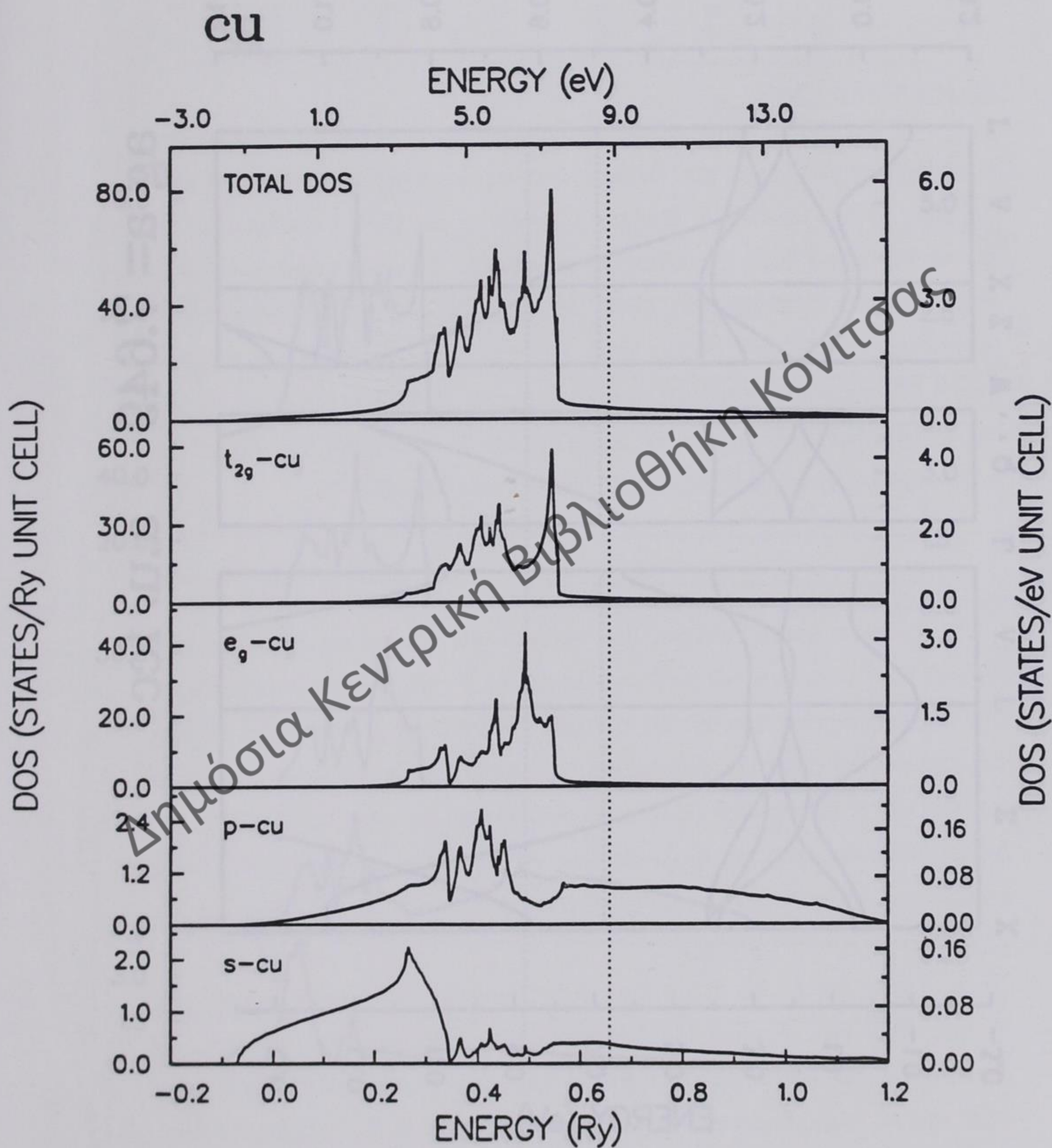
4.3 Αποτελέσματα

A. Cu σε δομή fcc

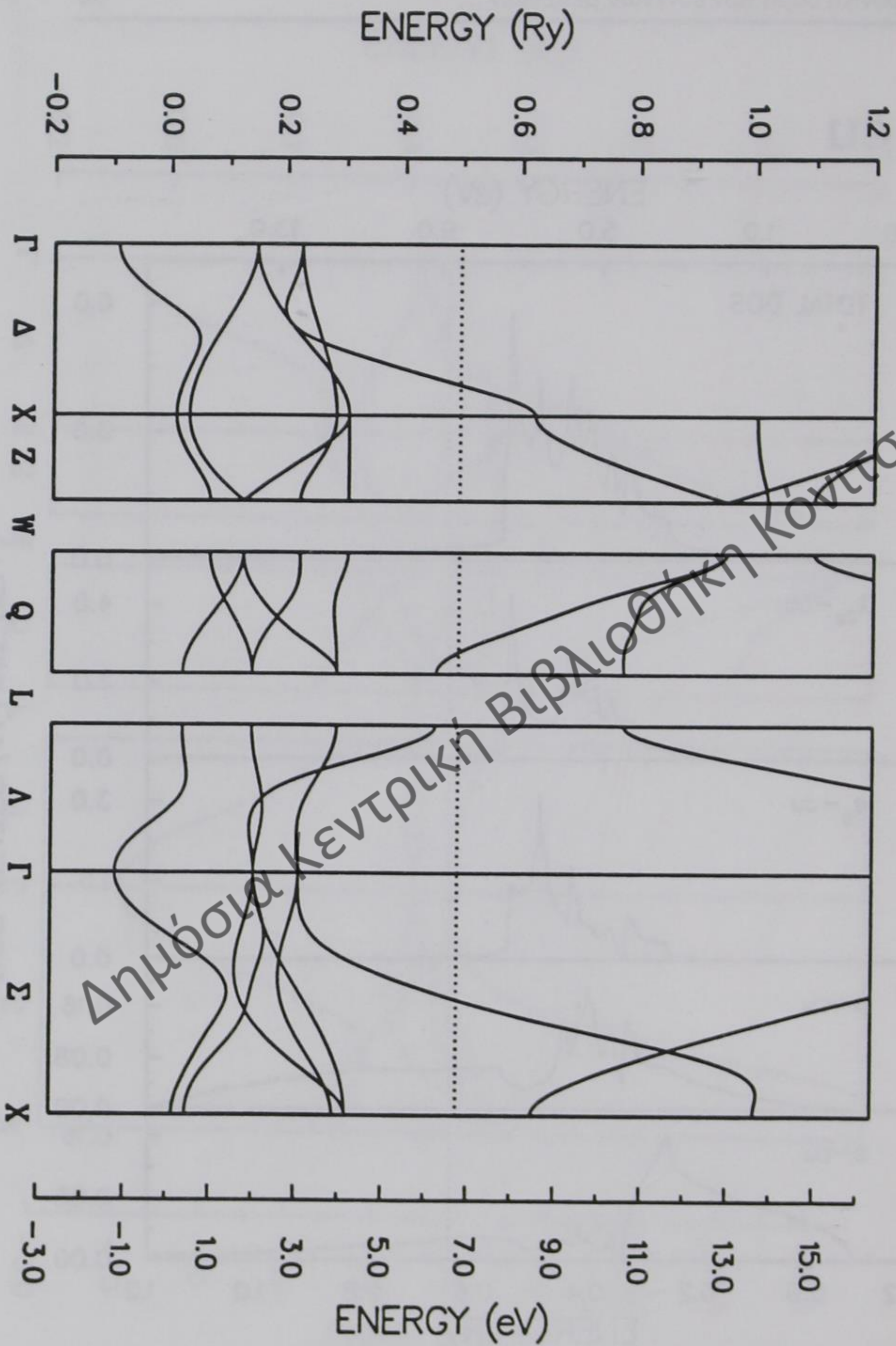
Οι υπολογισμοί για τον Cu έγιναν σε δομή fcc. Στα σχήματα (4.3) και (4.4) παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες και η πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS) ολική και για κάθε τροχιακό, αντίστοιχα. Η στάθμη Fermi βρίσκεται στα 10.189 eV, με επίπεδο αναφοράς το σημείο Γ_1 , που είναι το κατώτερο σημείο των ενεργειακών ζωνών. Αυτό θα λαμβάνουμε σαν επίπεδο αναφοράς και στις περιπτώσεις των άλλων μετάλλων και των κραμάτων.



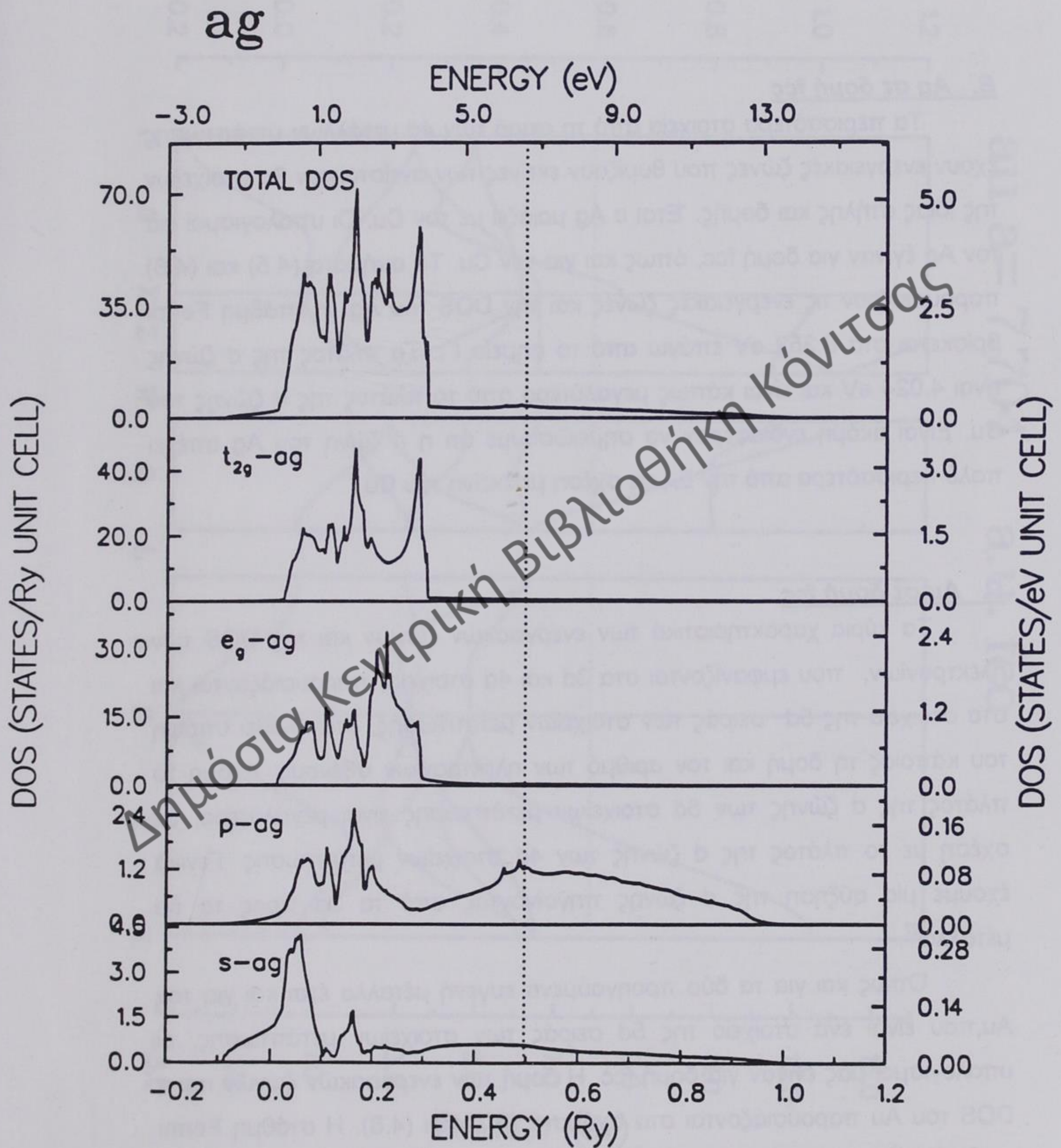
Σχήμα 4.3: Ενεργειακές ζώνες Cu.



Σχήμα 4.4: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων Cu.



Σχήμα 4.5: Ενεργειακές ζώνες Ag.



Σχήμα 4.6: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων Ag.

Το πλάτος της d ζώνης είναι 3.994 eV και βρίσκεται σημαντικά κάτω από την E_F .

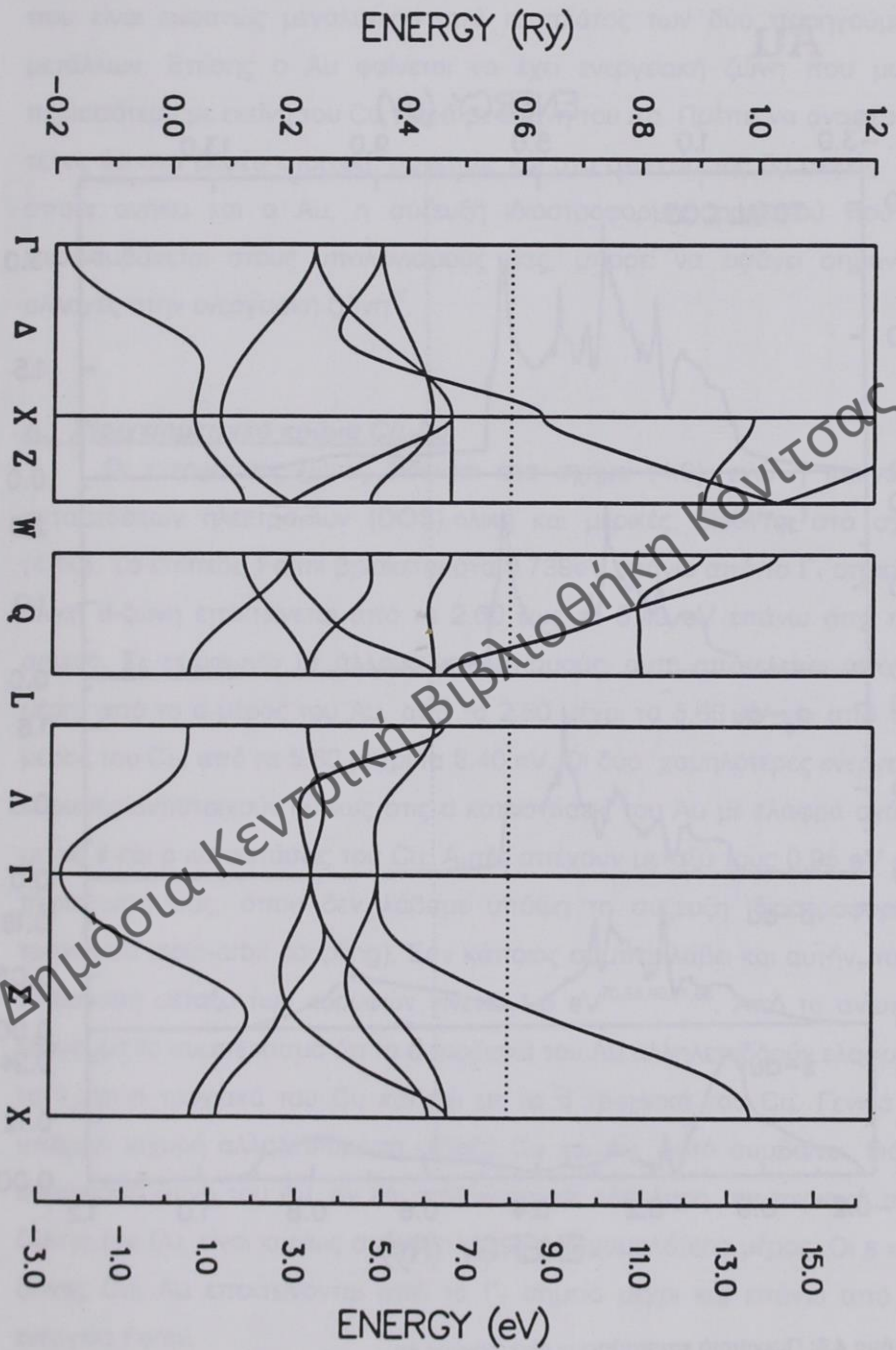
B. Ag σε δομή fcc

Τα περισσότερα στοιχεία από τη σειρά των $4d$ μετάλλων μετάπτωσης έχουν ενεργειακές ζώνες που θυμίζουν εκείνες των αντίστοιχων $3d$ στοιχείων της ίδιας στήλης και δομής. Έτσι ο Ag μοιάζει με τον Cu. Οι υπολογισμοί για τον Ag έγιναν για δομή fcc, όπως και για τον Cu. Τα σχήματα (4.5) και (4.6) παρουσιάζουν τις ενεργειακές ζώνες και την DOS του Ag. Η στάθμη Fermi βρίσκεται στα 8.352 eV επάνω από το σημείο Γ_1 . Το πλάτος της d ζώνης είναι 4.024 eV και είναι κάπως μεγαλύτερο από το πλάτος της d ζώνης του Cu. Είναι ακόμη ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι η d ζώνη του Ag απέχει πολύ περισσότερο από την E_F , σε σχέση με εκείνη του Cu.

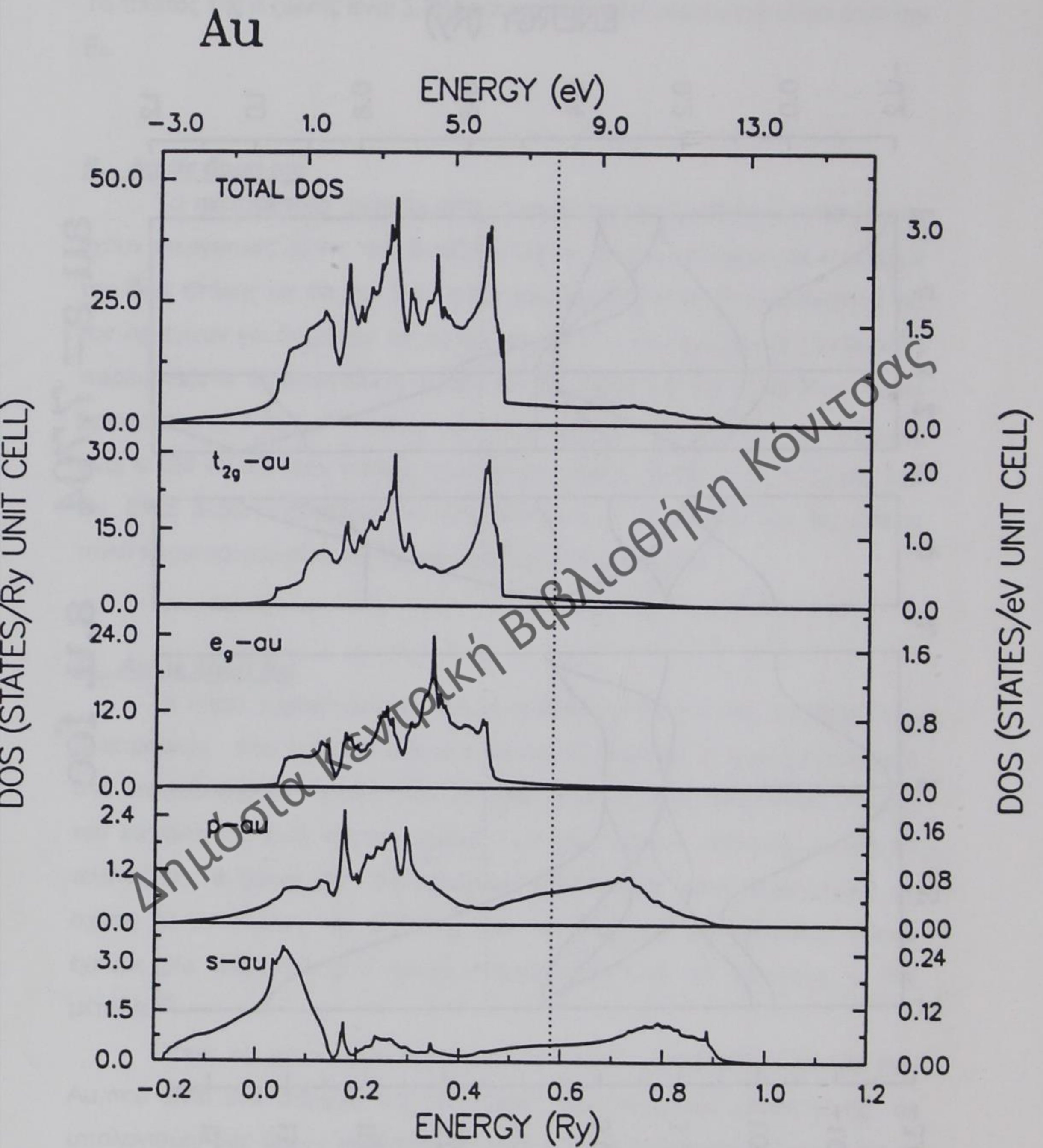
Γ. Au σε δομή fcc

Τα κύρια χαρακτηριστικά των ενεργειακών ζωνών και της DOS των ηλεκτρονίων, που εμφανίζονται στα $3d$ και $4d$ στοιχεία, παρουσιάζονται και στα στοιχεία της $5d$ σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, όταν λάβει υπόψη του κάποιος τη δομή και τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους. Ακόμη το πλάτος της d ζώνης των $5d$ στοιχείων μετάπτωσης είναι μεγαλύτερο, σε σχέση με το πλάτος της d ζώνης των $4d$ στοιχείων μετάπτωσης. Γενικά έχουμε μία αύξηση της d ζώνης πηγαίνοντας από τα $3d$ προς τα $5d$ μέταλλα²⁷.

Όπως και για τα δύο προηγούμενα ευγενή μέταλλα έτσι και για τον Au, που είναι ένα στοιχείο της $5d$ σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, οι υπολογισμοί μας έγιναν για δομή fcc. Η δομή των ενεργειακών ζωνών και η DOS του Au παρουσιάζονται στα σχήματα (4.7) και (4.8). Η στάθμη Fermi απέχει 10.355 eV από το σημείο Γ_1 . Το πλάτος της d ζώνης είναι 5.967 eV ,



Σχήμα 4.7: Ενεργειακές ζώνες Au.

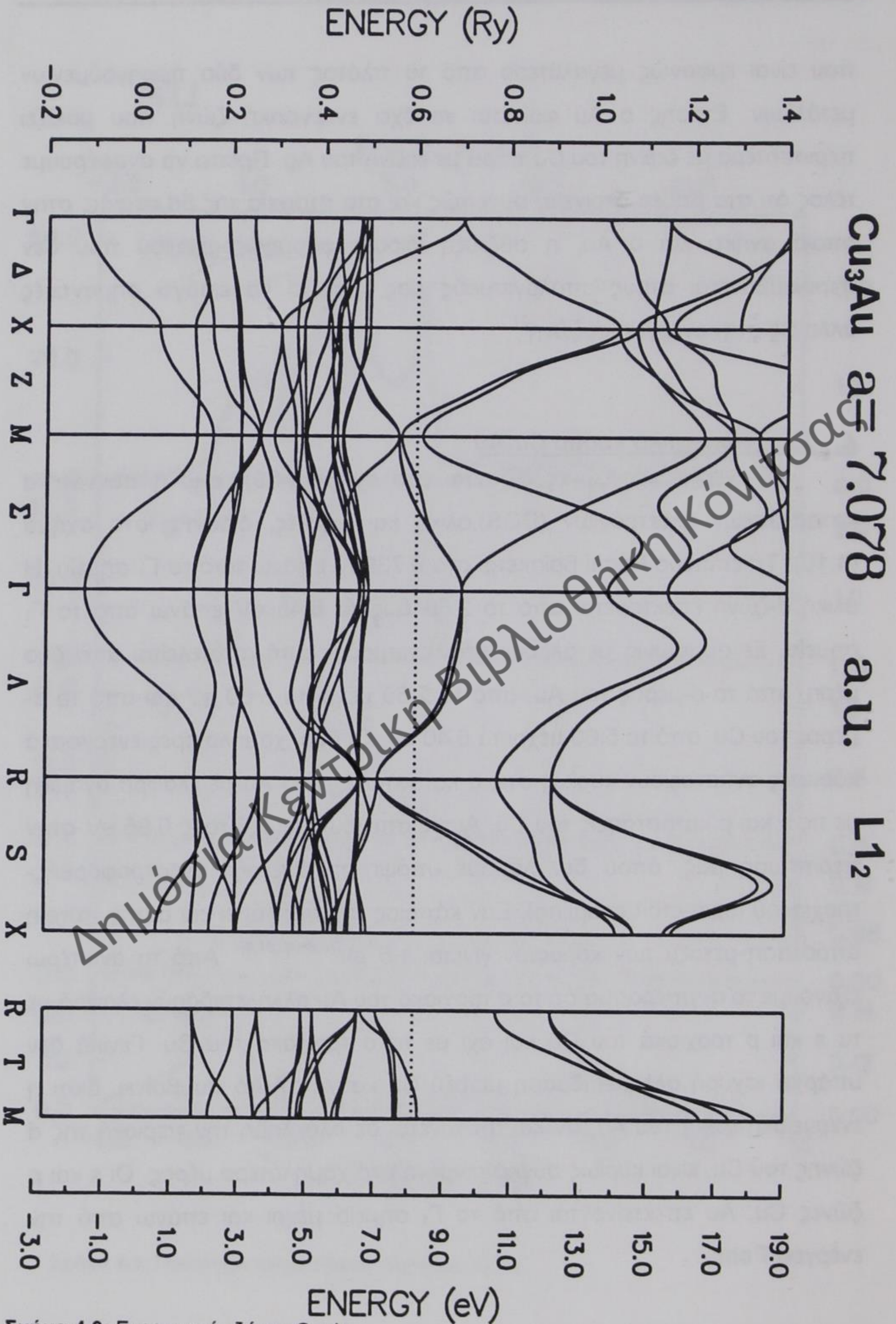


Σχήμα 4.8: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων Au.

που είναι εμφανώς μεγαλύτερο από το πλάτος των δύο προηγούμενων μετάλλων. Επίσης ο Au φαίνεται να έχει ενεργειακή ζώνη που μοιάζει περισσότερο με εκείνη του Cu παρά με εκείνη του Ag. Πρέπει να αναφέρουμε τέλος ότι στα βαρέα στοιχεία, συνεπώς και στα στοιχεία της 5d σειράς, στην οποία ανήκει και ο Au, η σύζευξη ιδιοστροφορμής-τροχιακού που δεν περιλαμβάνεται στους υπολογισμούς μας, μπορεί να εισάγει σημαντικές αλλαγές στην ενεργειακή ζώνη²⁷.

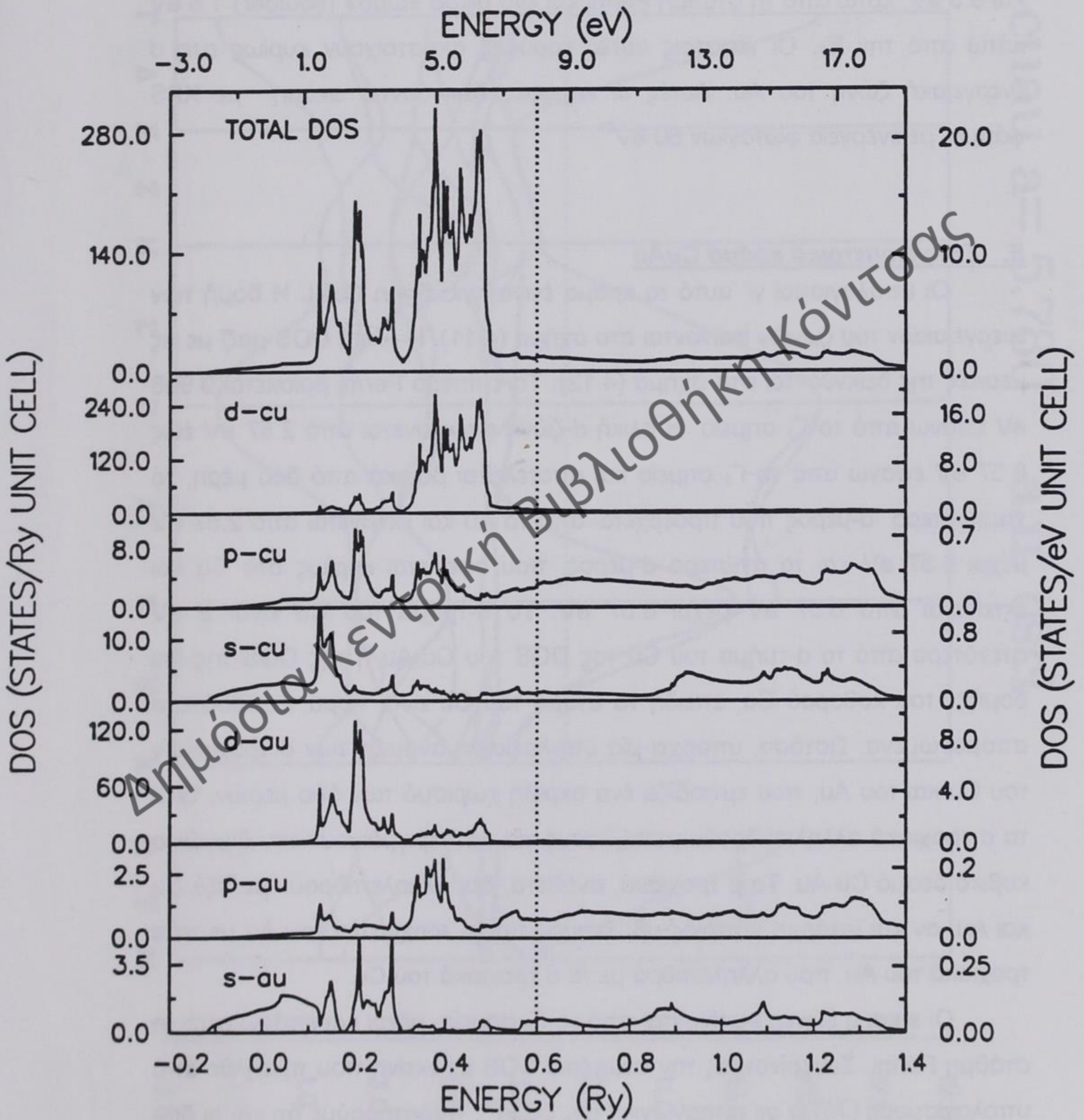
Δ. Στοιχειομετρικό κράμα Cu₃Au

Οι ενεργειακές ζώνες δίδονται στο σχήμα (4.9), ενώ η πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS), ολική και μερικές, δίδονται στο σχήμα (4.10). Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στα 9.739eV επάνω από το Γ₁ σημείο. Η ολική d-ζώνη επεκτείνεται από το 2.60 έως τα 8.40 eV επάνω από το Γ₁ σημείο. Σε συμφωνία με άλλους υπολογισμούς, αυτή αποτελείται από δύο μέρη, από το d-μέρος του Au, από το 2.60 μέχρι τα 5.60 eV και από το d-μέρος του Cu, από τα 5.60 μέχρι τα 8.40 eV. Οι δύο χαμηλότερες ενεργειακά κορυφές αντιστοιχούν κυρίως στις d καταστάσεις του Au με ελαφρά ανάμιξη με τις s και p καταστάσεις του Cu. Αυτές απέχουν μεταξύ τους 0.95 eV στην περίπτωση μας, όπου δεν λάβαμε υπόψη τη σύζευξη ιδιοστροφορμής-τροχιακού (spin-orbit coupling). Εάν κάποιος συμπεριλάβει και αυτήν, τότε η απόσταση μεταξύ των κορυφών γίνεται 1.5 eV^{70,68,60,61,66}. Από τα ανωτέρω εξάγουμε το συμπέρασμα ότι τα d τροχιακά του Au αλληλεπιδρούν ελαφρά με τα s και p τροχιακά του Cu και όχι με τα d τροχιακά του Cu. Γενικά δεν υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ Cu και Au. Αυτό συμβαίνει, διότι η ενεργειακή ζώνη του Au, αν και απλώνεται σε ολόκληρη την περιοχή της d ζώνης του Cu, είναι κυρίως συγκενρωμένη στο χαμηλότερο μέρος. Οι s και p ζώνες Cu, Au επεκτείνονται από το Γ₁ σημείο μέχρι και επάνω από την ενέργεια Fermi.



Σχήμα 4.9: Ενεργειακές ζώνες Cu₃Au.

Cu₃Au



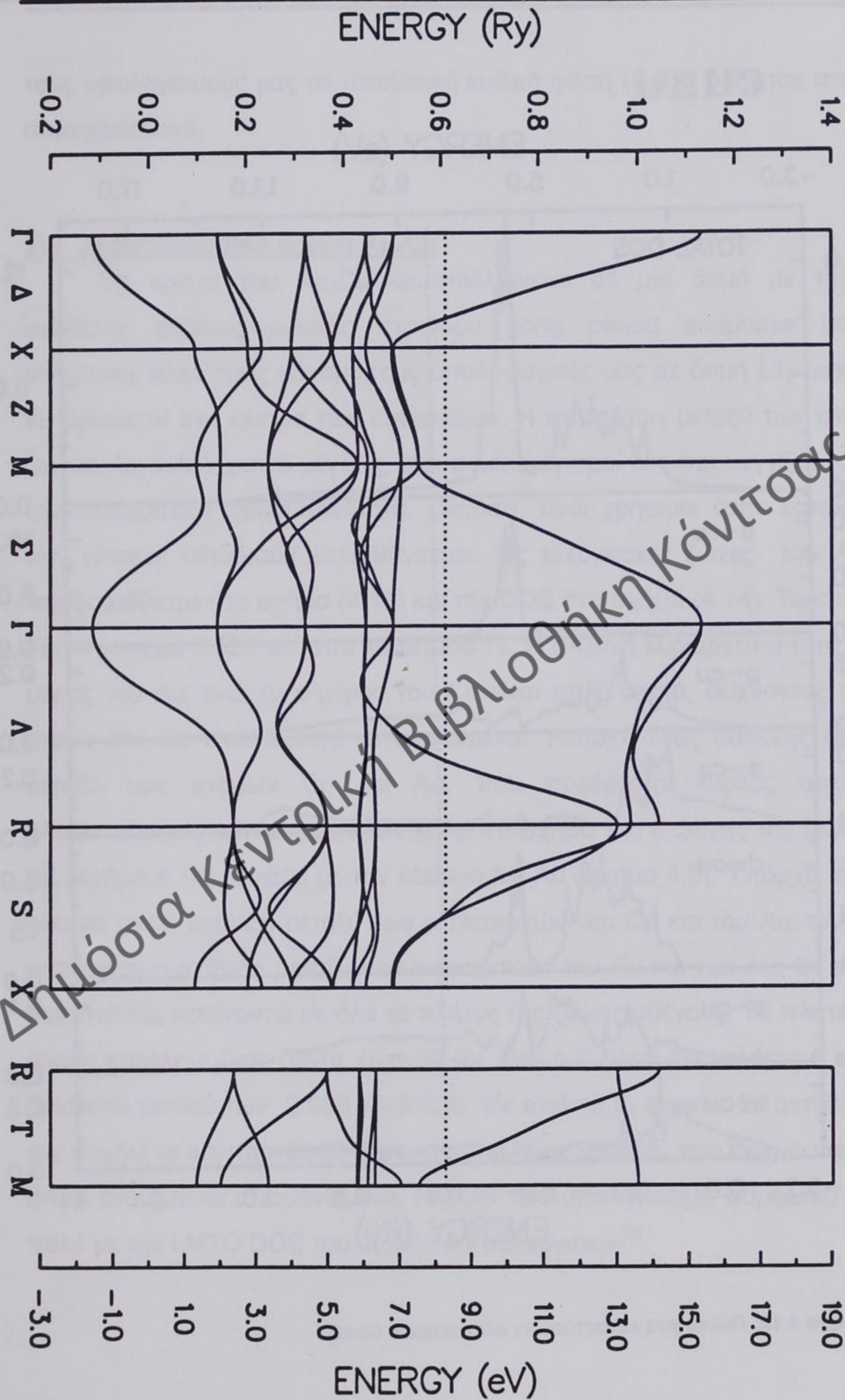
Σχήμα 4.10: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων Cu₃Au.

Από την άποψη των πειραματικών αποτελεσμάτων ο Jordan και συνεργάτες⁶⁵ παρουσιάζουν ένα UPS φάσμα το οποίο, εκτός από τη μεγάλη ένταση των κορυφών του Cu, δείχνει τρεις μικρότερες κορυφές στα 4.5, 5.5 και 6.8 eV κάτω από τη στάθμη Fermi και ένα μικρό «ώμο» (soulder) 1.5 eV κάτω από την E_F . Οι τέσσερις αυτές κορυφές αντιστοιχούν κυρίως στη d ενεργειακή ζώνη του Au. Αυτές οι κορυφές δεικνύονται ακόμη με XPS φάσμα, με ενέργεια φωτονίων 60 eV⁶¹.

E. Στοιχειομετρικό κράμα CuAu

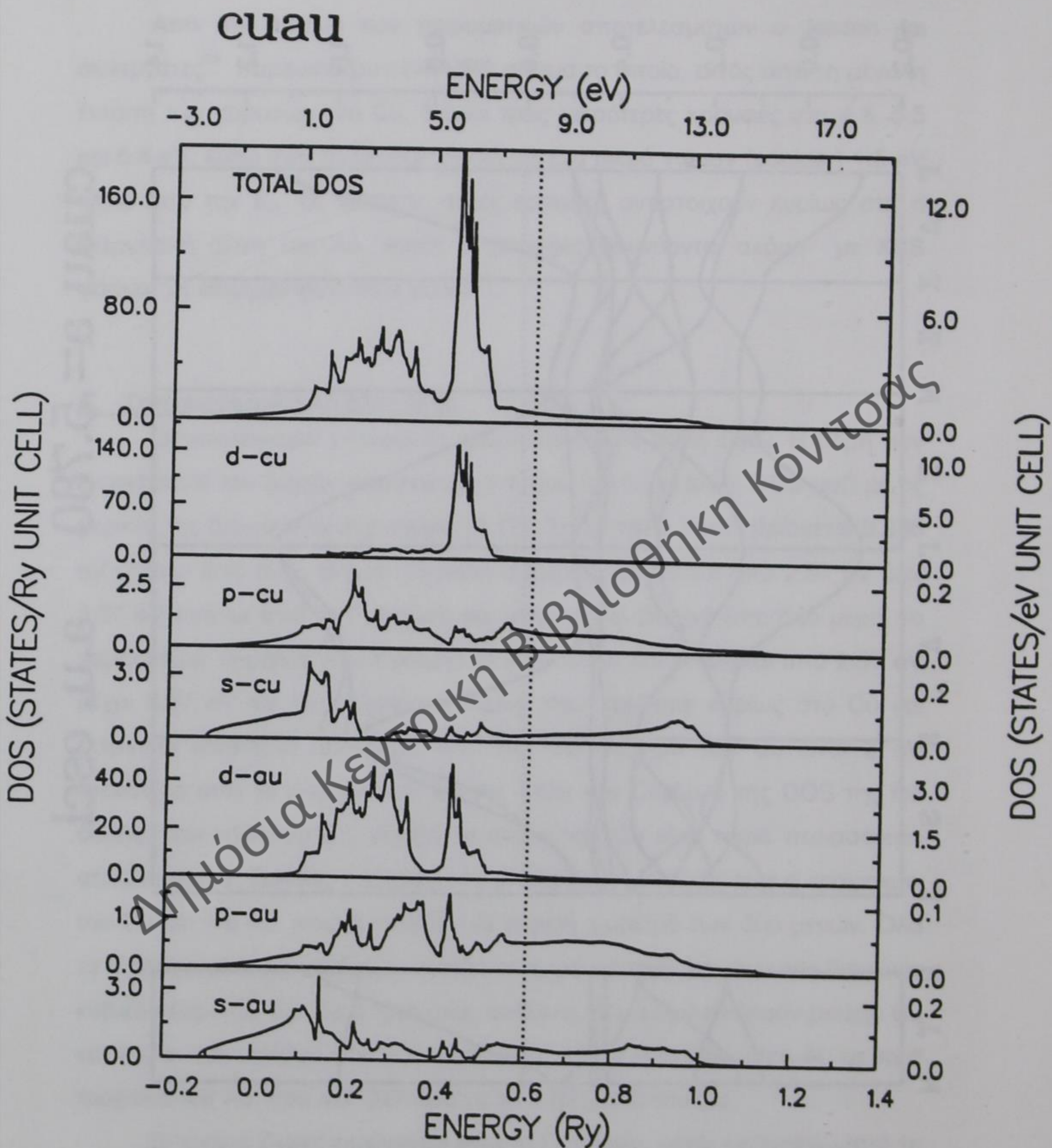
Οι υπολογισμοί γι' αυτό το κράμα έγιναν για δομή CsCl. Η δομή των ενεργειακών του ζωνών φαίνονται στο σχήμα (4.11). Η ολική DOS μαζί με τις μερικές της δεικνύονται στο σχήμα (4.12). Το επίπεδο Fermi βρίσκεται 9.938 eV επάνω από το Γ_1 σημείο. Η ολική d-ζώνη επεκτείνεται από 2.57 eV έως 8.57 eV επάνω από το Γ_1 σημείο και αποτελείται βασικά από δύο μέρη, το χαμηλότερο d-μέρος που προέρχεται από το Au και εκτείνεται από 2.57 eV μέχρι 6.57 eV και το ανώτερο d-μέρος, που οφείλεται κυρίως στο Cu και εκτείνεται από 6.57 eV μέχρι 8.57 eV. Το d-μήμα του Cu είναι 2 eV στενότερο από το d-μήμα του Cu της DOS του Cu_3Au ή της DOS της fcc δομής του καθαρού Cu, επειδή τα άτομα του Cu είναι τώρα περισσότερο απομονωμένα. Ωστόσο, υπάρχει μία υπολογίσιμη ανάμιξη των d τροχιακών του Cu και του Au, που εμποδίζει ένα ακριβή χωρισμό των δύο μερών. Όλα τα d τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να περιγράψουν τον διαγώνιο κυβικό δεσμό Cu-Au. Τα p τροχιακά, αντίθετα, δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ Cu και Au, αν και υπάρχει κάποιος υβριδισμός των p τροχιακών του Au με τα d τροχιακά του Au, που αλληλεπιδρά με τα d τροχιακά του Cu.

Οι s και p ζώνες εκτείνονται από το Γ_1 σημείο, μέχρι και επάνω από τη στάθμη Fermi. Συγκρίνοντας την ανωτέρω DOS με εκείνη που προήλθε από υπολογισμούς LMTO σε τετραγωνική $L1_0$ δομή⁵⁶, παρατηρούμε ότι και οι δύο έχουν τα ίδια βασικά χαρακτηριστικά. Επομένως, η απλούστευση να κάνουμε



CuAu a= 5.780 a.u. csc1

Σχήμα 4.11: Ενεργειακές ζώνες CuAu.

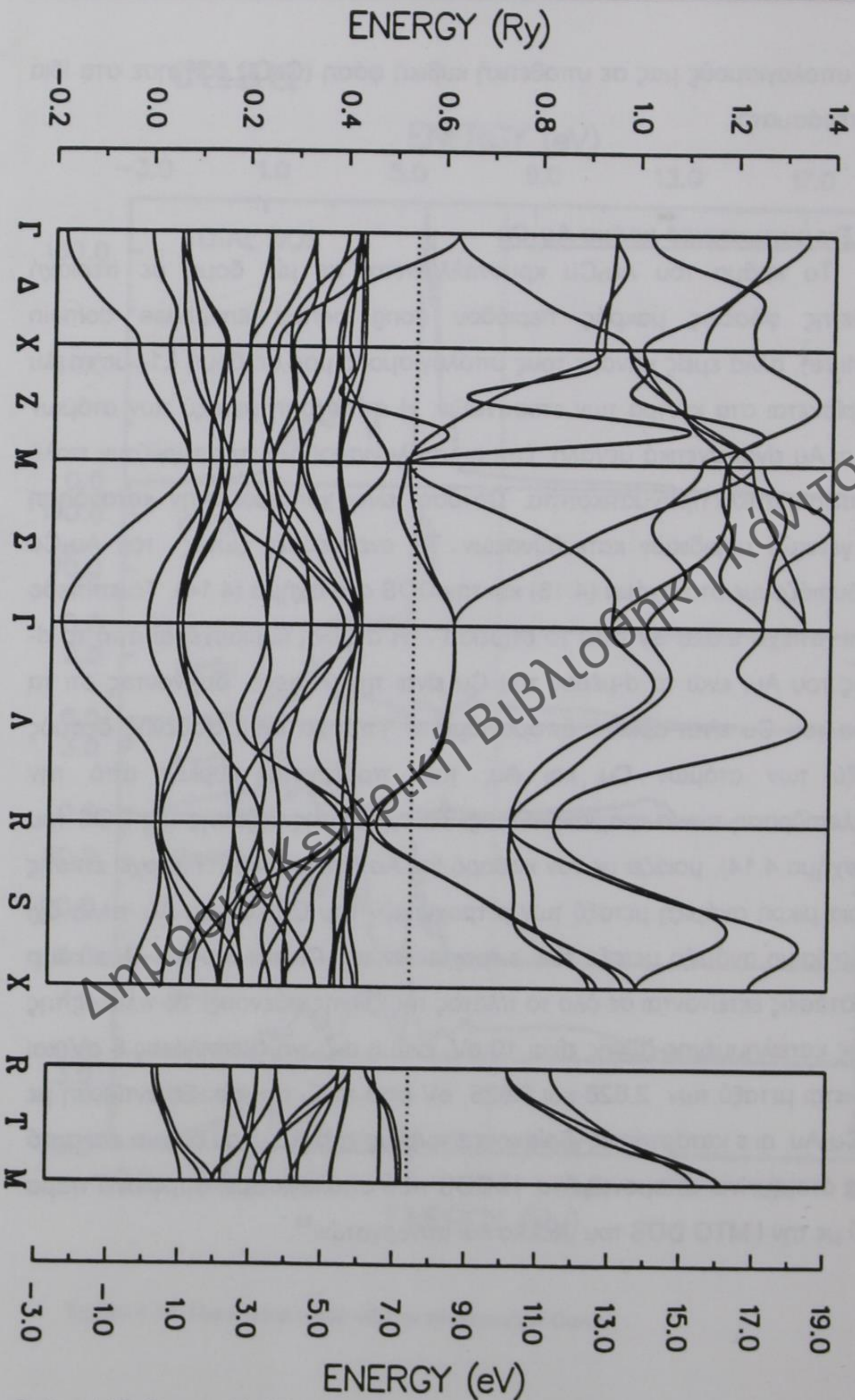


Σχήμα 4.12: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων CuAu.

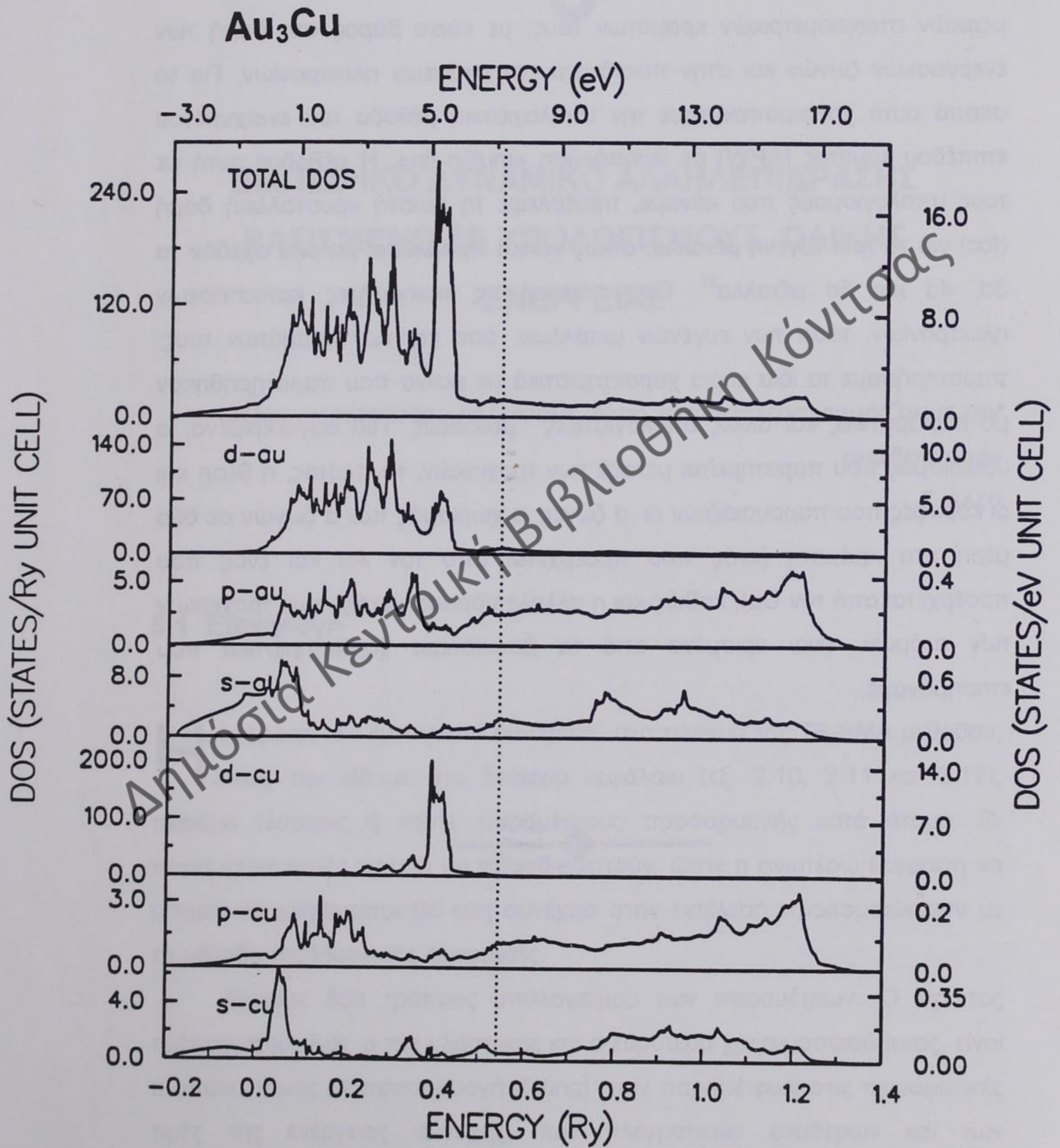
τους υπολογισμούς μας σε υποθετική κυβική φάση (CsCl) οδήγησε στα ίδια συμπεράσματα.

Στ. Στοιχειομετρικό κράμα Au_3Cu

Το κράμα του Au_3Cu κρυσταλλώνεται σε μία δομή με περιοχή αντίθετης φάσεως μακράς περιόδου (long period antiphase domain structure), αλλά εμείς κάναμε τους υπολογισμούς μας σε δομή $L1_2$ με το Au να βρίσκεται στα κέντρα των επιφανειών. Η απόσταση μεταξύ των ατόμων Cu και Au είναι σχετικά μεγάλη, έτσι οι υπολογισμοί δεν προσεγγίζουν πολύ την πειραματική πραγματικότητα. Ωστόσο, είναι χρήσιμοι στην κατανόηση των γενικών υβριδικών κατευθύνσεων. Τις ενεργειακές ζώνες του Au_3Cu παρουσιάζουμε στο σχήμα (4.13) και την DOS στο σχήμα (4.14). Το επίπεδο Fermi απέχει 9.828 eV από το σημείο Γ_1 . Η d-ζώνη κυριαρχείται από το d-μέρος του Au, ενώ το d-μέρος του Cu είναι πολύ στενό, δείχνοντας ότι τα άτομα του Cu είναι αρκετά απομονωμένα. Υπάρχει ένας ασθενής δεσμός μεταξύ των ατόμων Cu και Au, που προέρχεται κυρίως από την αλληλεπίδραση των d τροχιακών τους. Το σχήμα της d-ζώνης της DOS του Au (σχήμα 4.14) μοιάζει με τον καθαρό fcc Au (σχήμα 4.8). Υπάρχει επίσης κάποια μικρή ανάμιξη μεταξύ των p τροχιακών του Cu και του Au, αλλά όχι υπολογίσιμη ανάμιξη μεταξύ των s τροχιακών του Cu και του Au. Οι s και p καταστάσεις εκτείνονται σε όλο το πλάτος της ζώνης σθένους. Το πλάτος της ολικής κατειλημμένης ζώνης είναι 10 eV, ενώ η d-ζώνη έχει πλάτος 6 eV και βρίσκεται μεταξύ των 2.628 και 8.628 eV από το Γ_1 σημείο. Σε αντίθεση με τον Cu_3Au , οι s καταστάσεις βρίσκονται κυρίως χαμηλά, που δείχνει και αυτό ότι τα άτομα είναι απομονωμένα. Η DOS που υπολογίσαμε, συμφωνεί πάρα πολύ με την LMTO DOS του Kokko και συνεργατών⁵⁶.



Σχήμα 4.13: Ενεργειακές ζώνες Au₃Cu .



Σχήμα 4.14: Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων Au₃Cu.

4.4 Συμπεράσματα

Παρουσιάσαμε την ηλεκτρονική δομή των ευγενών μετάλλων και μερικών στοιχειομετρικών κραμάτων τους, με κύριο βάρος στη δομή των ενεργειακών ζωνών και στην πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε την υπολογιστική μέθοδο του ενισχυμένου επιπέδου κύματος (APW) σε προσέγγιση «muffin-tin». Η μέθοδος αυτή με τους υπολογισμούς που κάναμε, προέβλεψε τη σωστή κρυσταλλική δομή (fcc) για τα τρία ευγενή μέταλλα, όπως γενικά προβλέπει για όλα σχεδόν τα 3d, 4d και 5d μέταλλα²⁷. Όσον αφορά τις πυκνότητες καταστάσεων ηλεκτρονίων, τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και των κραμάτων τους, παρατηρήσαμε τα ίδια κύρια χαρακτηριστικά με εκείνα που παρατηρήθηκαν με πειραματικές και άλλες υπολογιστικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, ο υβριδισμός που παρατηρείται μεταξύ των τροχιακών, το πλάτος, η θέση και οι κορυφές που παρουσιάζουν οι d ζώνες, ο χωρισμός των d ζωνών σε δύο μέρη στα κράματα (ενός που προέρχεται από τον Au και ενός που προέρχεται από τον Cu), καθώς και η αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών των ατόμων, είναι ορισμένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά που επισημάναμε.



5

ΕΜΠΕΙΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

*«Όσο περισσότερο μελετούμε, τόσο περισσότερο γνωρίζουμε την
αμάθειά μας»*

Σέλλεϋ

5.1 Εισαγωγή

Η έκφραση του εμπειρικού δυναμικού στα πλαίσια της TB-SMA μεθόδου, όπως την είδαμε στο δεύτερο κεφάλαιο (εξ. 2.10, 2.11 και 2.12), περιέχει τέσσερις ή πέντε παραμέτρους προσαρμογής κατά άτομο. Οι παράμετροι αυτές πρέπει να προσδιοριστούν, ώστε η ανωτέρω έκφραση να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια στην εκτέλεση προσομοιώσεων με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής.

Έχουμε δύο τρόπους υπολογισμού των παραμέτρων: Ο πρώτος τρόπος, που είναι ο πιο κλασσικός και ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος, είναι ο υπολογισμός με προσαρμογή (fitting) των παραμέτρων 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^{76,35}. Ο δεύτερος τρόπος προτάθηκε κατ' αρχήν από τους Sigalas και Papaconstantopoulos το 1994⁴³ και συνεχίστηκε εκτεταμένα στην παρούσα εργασία, με εφαρμογή της στα ευγενή μέταλλα⁷⁷ και σε κράματά τους. Σ' αυτή τη μέθοδο γίνεται προσαρμογή της εξίσωσης 2.12 στην ολική ενέργεια για διάφορες πλεγματικές σταθερές, όπως αυτές προκύπτουν από υπολογισμούς πρώτων αρχών (συγκεκριμένα από τη μέθοδο APW).

Αποτέλεσμα των ανωτέρω προσαρμογών είναι ο υπολογισμός των παραμέτρων του εμπειρικού δυναμικού, που είναι πέντε στην περίπτωση των μετάλλων και δεκαπέντε στην περίπτωση των κραμάτων με δύο είδη ατόμων. Έτσι η έκφραση της εξ. 2.12 καθορίζεται πλήρως και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια σε υπολογισμούς προσομοιώσεων, με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής. Ακόμη, σε αυτήν την περίπτωση, που η προσαρμογή δεν έγινε με τη χρήση πειραματικών δεδομένων, υπολογίσαμε χρησιμοποιώντας τις ανωτέρω παραμέτρους, το μέτρο ελαστικότητας (bulk modulus) και τις ελαστικές σταθερές των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους.

Το κεφάλαιο αυτό έχει την εξής δομή: Στην αμέσως επόμενη παράγραφο θα αναφερθούμε με συντομία στην προσαρμογή με τη χρήση πειραματικών δεδομένων. Στην παράγραφο 5.3 διαπραγματευόμαστε την προσαρμογή με τη χρήση υπολογιστικών δεδομένων πρώτων αρχών. Στην παράγραφο 5.4 αναφερόμαστε στον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας και των ελαστικών σταθερών και τέλος στην παράγραφο 5.5 εξάγουμε τα ανάλογα συμπεράσματα.

5.2 Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα

Ξεκινώντας από τις εξισώσεις (2.10), (2.11) και (2.12), μπορούμε να έχουμε την αναλυτική έκφραση της ενέργειας συνοχής του ατόμου i ενός κρυστάλλου:

$$E_c^i = \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp[-\rho_{\alpha\beta} (\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1)] - \{ \sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta} (\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1)] \}^{1/2} \quad (5.1)$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και το άθροισμα συμπεριλαμβάνει τον αριθμό των ατομικών αλληλεπιδράσεων. Έχει βρεθεί ότι η ποιότητα των αποτελεσμάτων βελτιώνεται συμπεριλαμβάνοντας επαρκή αριθμό ατομικών αλληλεπιδράσεων (τυπικά μέχρι πέμπτους γείτονες)^{78,35,79,55,80}. Η ποσότητα $r_0^{\alpha\beta}$ εκφράζει την απόσταση πρώτων γειτόνων στο καθαρό μέταλλο, εάν $\alpha=\beta$, ή στο στοιχειομετρικό κράμα, εάν $\alpha \neq \beta$. Οι $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, και $q_{\alpha\beta}$ είναι παράμετροι, που εξαρτώνται μόνον από την αλληλεπίδραση του είδους των ατόμων α και β .

Ο υπολογισμός γίνεται με προσαρμογή των παραμέτρων 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 $T=0^\circ \text{K}$ και λαμβάνοντας υπόψη τη συνθήκη ισορροπίας. Κατ' αρχήν η απόσταση πρώτων γειτόνων $r_0^{\alpha\beta}$, συνδέεται με την πλεγματική σταθερά a_0 με μία σχέση που εξαρτάται από τη δομή του κρυστάλλου. Για τη δομή fcc που χρησιμοποιήσαμε για τα ευγενή μέταλλα, η σχέση αυτή είναι: $a_0 = 2^{1/2} r_0^{\alpha\beta}$. Βασική σχέση για την εκτέλεση της προσαρμογής είναι η εξίσωση 5.1, που συνδέει τις παραμέτρους με την ενέργεια συνοχής. Άλλες τρεις αναλυτικές σχέσεις μπορούμε να πάρουμε εξισώνοντας τη δεύτερη παράγωγο της ενέργειας συνοχής με τις τρεις ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές^{53,2} C_{11} , C_{12} και C_{44} . Οι

τιμές των τεσσάρων παραμέτρων $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, και $q_{\alpha\beta}$ υπολογίζονται με προσαρμογή τους, ώστε οι τέσσερις ανωτέρω εκφράσεις να αναπαράγουν τις πειραματικές τιμές.

Οι τέσσερις παράμετροι προσαρμογής, καθώς και η απόσταση $r_0^{\alpha\beta}$ που χρησιμοποιήθηκαν για τον Cu^{78} και τον Ag^{35} για την εκτέλεση προσομοιώσεων στα πλαίσια της Μοριακής Δυναμικής, δίνονται στον πίνακα 5.1.

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων στην περίπτωση των κραμάτων ακολουθούμε αντίστοιχη διαδικασία. Οι παράμετροι $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ και $r_0^{\alpha\beta}$ προσαρμόζονται ώστε να αναπαράγουν σε θερμοκρασία $T=0\text{K}$ τις πειραματικές τιμές της ενέργειας συνοχής, της πλεγματικής σταθεράς, τη συνθήκη ισορροπίας και τις ελαστικές σταθερές των καθαρών μετάλλων, από τα οποία αποτελείται το κράμα, καθώς και του ίδιου του κράματος. Έτσι, συγκεκριμένα για την στοιχειομετρική ένωση Cu_3Au , πρέπει να καθορίσουμε 15 παραμέτρους. Πέντε για την περίπτωση $\alpha\beta \equiv \text{CuCu}$, για fcc δομή, με $a_0=2^{1/2}r_0^{\alpha\beta}$ και άλλες πέντε για την περίπτωση $\alpha\beta \equiv \text{AuAu}$, για την ίδια δομή και

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Παράμετροι μετάλλων, για δυναμικό ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, όπως ελήφθησαν με προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα^{78,35}.

$\alpha\beta$	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$\rho_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$r_0^{\alpha\beta}$ (Å)
Cu-Cu	0.0905	1.243	10.68	2.32	2.547
Ag-Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.889

την ίδια σχέση πλεγματικής σταθεράς και απόστασης πρώτων γειτόνων. Οι τελευταίες πέντε παράμετροι αναφέρονται στη στοιχειομετρική ένωση Cu_3Au , σε δομή $L1_2$, με την ίδια πάλι σχέση πλεγματικής σταθεράς και απόστασης πρώτων γειτόνων. Οι τιμές τους δίνονται στον πίνακα 5.2^{81,82}. Καθώς

αποδεικνύεται στη δημοσίευση 82, αυτές οι παράμετροι προσαρμογής προβλέπουν επίσης ικανοποιητικά ιδιότητες των στοιχειομετρικών κραμάτων CuAu_3 και CuAu . Μπορούν συνεπώς να

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Παράμετροι κραμάτων, για δυναμικό ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, όπως ελήφθησαν με προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα^{81,82}.

$\alpha\beta$	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$\rho_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$r_0^{\alpha\beta}$ (Å)
Cu-Cu	0.0869	1.2291	10.83	2.282	2.5466
Au-Au	0.2148	1.8235	10.49	4.239	2.8744
Cu-Au	0.2300	1.8093	9.44	3.425	2.6375

χρησιμοποιηθούν και στην περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφημένων ατόμων Au (adatoms) και ατόμων Cu, που αποτελούν το υπόβαθρο. Με αυτήν την έννοια χρησιμοποιούμε τις δεκαπέντε αυτές παραμέτρους, που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2, σε επόμενο κεφάλαιο.

5.3 Προσαρμογή σε υπολογιστικά δεδομένα

Στην προκειμένη περίπτωση δεν παίρνουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας συνοχής, της πλεγματικής σταθεράς και των ελαστικών σταθερών για να υπολογίσουμε τις παραμέτρους. Η όλη διαδικασία αρχίζει από τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά, που γίνεται με τη μέθοδο του ενισχυμένου επιπέδου κύματος (APW), την οποία περιγράψαμε στο πρώτο κεφάλαιο. Οι παράμετροι $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ και $r_0^{\alpha\beta}$ καθορίζονται στη συνέχεια με προσαρμογή της έκφρασης της ενέργειας συνοχής 5.1 στα ανωτέρω αποτελέσματα της ολικής ενέργειας. Πρέπει να

τονίσουμε ότι το γ_0^{ab} λαμβάνεται σαν ελεύθερη παράμετρος, καθώς προτάθηκε στην δημοσίευση 43 και έτσι δεν έχει σχέση με την απόσταση των πρώτων γειτόνων, που συνήθως χρησιμοποιείται στη διαδικασία της παραγράφου 5.2 και η οποία κρατείται σταθερή στην πειραματική τιμή της. Ας δούμε τώρα αναλυτικά την όλη διαδικασία.

5.3.1 Υπολογισμοί ολικής ενέργειας με τη μέθοδο APW

Είχαμε αναφέρει στο πρώτο κεφάλαιο ότι η όλη διαδικασία της υπολογιστικής μεθόδου APW μπορεί να μας δώσει, εκτός των άλλων, και την ολική ενέργεια ενός κρυστάλλου. Έτσι εφαρμόσαμε τη μέθοδο αυτή, κατ' αρχήν, στα ευγενή μέταλλα Cu, Ag και Au για δομές fcc και bcc. Υπολογίσαμε την ολική ενέργεια του κάθε κρυστάλλου για πέντε διαφορετικές τιμές της πλεγματικής σταθεράς, για κάθε δομή. Το ελάχιστο της ενέργειας καθορίστηκε με μία παραβολική προσαρμογή, στις πέντε τιμές της ενέργειας, σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά^{63,27}. Στο σχήμα (4.2) δώσαμε ένα τέτοιο παράδειγμα. Από την προσαρμογή αυτή καθορίσαμε τελικά την ολική ενέργεια και την πλεγματική σταθερά ισορροπίας κάθε κρυστάλλου, σε δομή fcc και bcc. Στη συνέχεια υπολογίσαμε την ενέργεια συνοχής, αφαιρώντας την ολική ενέργεια ισορροπίας του ατόμου μέσα στον κρύσταλλο, που βρήκαμε με την μέθοδο APW, για δομή fcc, από την ενέργεια του απομονωμένου ατόμου, όπως αυτή υπολογίστηκε με την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local-density approximation - LDA), χρησιμοποιώντας σχετικιστική διαδικασία⁶⁴.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για τις υπολογισθείσες πλεγματικές σταθερές ισορροπίας και τις ενέργειες συνοχής των τριών υπό μελέτη υλικών, μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Οι υπολογισθείσες πλεγματικές σταθερές είναι σύμφωνες με τα γνωστά

αποτελέσματα της σχετικιστικής προσέγγισης τοπικής πυκνότητας: Για τον Cu, που είναι ένα 3d στοιχείο, η απόκλιση σε σύγκριση με το πείραμα είναι

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: Υπολογισθείσες και πειραματικές τιμές των πλεγματικών σταθερών α^{85} , και των ενεργειών συνοχής E_c^{86} , για τα τρία ευγενή μέταλλα.

Στοιχείο	a (Å)		E_c (eV)	
	Υπολ.	Πειραμ.	Υπολ.	Πειραμ.
Cu	3.53	3.60	4.65	3.54
Ag	4.03	4.07	3.62	2.96
Au	4.06	4.07	3.77	3.78

1,9%, ενώ για τον Ag ένα 4d στοιχείο, η υπολογισθείσα πλεγματική σταθερά είναι 0.7% μικρότερη από την μετρηθείσα τιμή. Η συμφωνία είναι πολύ καλύτερη για τον Au, ένα μέταλλο 5d, όπου υπάρχει σημαντική ακρίβεια. Από την άλλη πλευρά, οι ενέργειες συνοχής του Cu και του Ag υπερεκτιμήθηκαν κατά 31% και 22% αντίστοιχα, ένα αποτέλεσμα που ανακλά την καλά γνωστή ατέλεια της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας για άτομα, ενώ για τον Au η συμφωνία είναι παραδόξως πολύ καλή.

Την ίδια διαδικασία ακολουθήσαμε και για κάποια κράματα των ευγενών μετάλλων. Συγκεκριμένα ασχοληθήκαμε με τα κράματα Cu_3Au , Au_3Cu , σε δομή $L1_2$ και με το κράμα $CuAu$, σε δομή $CsCl$. Κάναμε πάλι υπολογισμούς για πέντε διαφορετικές τιμές της πλεγματικής σταθεράς για κάθε κράμα και υπολογίσαμε τις αντίστοιχες τιμές της ολικής ενέργειας των κρυστάλλων. Το ελάχιστο της ενέργειας καθορίστηκε στη συνέχεια με μία παραβολική προσαρμογή στις πέντε τιμές της ενέργειας, σε σχέση με την πλεγματική σταθερά. Έτσι έγινε ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας και της

πλεγματικής σταθεράς ισορροπίας του κάθε κρυστάλλου. Ο υπολογισμός των ενεργειών συνοχής έγινε κατόπιν, με αντίστοιχο τρόπο, εκείνου των μετάλλων.

Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζουμε τις υπολογισθείσες και πειραματικές τιμές των πλεγματικών σταθερών και των ενεργειών συνοχής^{85,87,88}. Στις πλεγματικές σταθερές το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5 %, ενώ στις ενέργειες συνοχής είναι 11.5 %.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4: Υπολογισθείσες και πειραματικές τιμές των πλεγματικών σταθερών a , και των ενεργειών συνοχής ανά άτομο E_c , για κράματα.

Κράμα	a (Å)		E_c (eV)	
	Υπολ.	Πειρ.	Υπολ.	Πειρ.
Cu_3Au	3.75	3.74	4.06	3.64
Au_3Cu	4.00	3.98	3.45	3.79

5.3.2 Εύρεση των παραμέτρων των ευγενών μετάλλων με υπολογιστικό τρόπο

Τη διαδικασία εύρεσης των παραμέτρων των ευγενών μετάλλων με υπολογιστικό τρόπο έχουμε παρουσιάσει με συντομία στη δημοσίευση 77. Στην έκφραση της εξ. 5.1 υπάρχουν πέντε παράμετροι, οι $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ και $r_0^{\alpha\beta}$ με $\alpha=\beta$, που πρέπει να υπολογισθούν για κάθε μέταλλο. Ο καθορισμός τους, κατ' αρχήν, έγινε με προσαρμογή της έκφρασης της ενέργειας συνοχής της εξ. 5.1 σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά, στα αποτελέσματα της ενέργειας συνοχής, όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδο που αναφέραμε ανωτέρω, για την fcc δομή. Υπολογίζοντας κατόπιν τις ελαστικές σταθερές C_{11} , C_{12} και C_{44} ισορροπίας, με τη χρήση των παραμέτρων που

υπολογίστηκαν από την προσαρμογή, διαπιστώσαμε ότι οι τιμές τους αποκλίνουν αρκετά από τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια κάναμε προσαρμογή αντίστοιχη με την προηγούμενη, αλλά για τις δομές fcc και bcc συγχρόνως. Χρησιμοποιήσαμε τις ενέργειες συνοχής για κάθε μέταλλο, για αμφότερες τις δομές fcc και bcc, εφόσον διαπιστώθηκε ότι η συμφωνία με τις πειραματικές τιμές, όσον αφορά τις ελαστικές σταθερές, ήταν καλύτερη από εκείνη που λαμβάναμε, όταν χρησιμοποιούσαμε μόνο την fcc δομή⁴³. Ουσιαστικά, εφόσον είναι γνωστό ότι η ολική ενέργεια των απομονωμένων ατόμων δεν υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια, με την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA), μετατοπίσαμε τελικά τις υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής με τη μέθοδο APW, έτσι ώστε το απόλυτο ελάχιστο της δομής fcc να συμπίπτει με την πειραματική τιμή της ενέργειας συνοχής.

Οι παράμετροι του δυναμικού της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, δίνονται στον πίνακα 5.5, για τα τρία υπό μελέτη υλικά. Ξαναθυμίζουμε εδώ ότι το r_0^{ab} λαμβάνεται σαν ελεύθερη παράμετρος και δεν έχει σχέση με την απόσταση των πρώτων γειτόνων, που συνήθως κρατείται σταθερή και ίση με την πειραματική τιμή της δομής fcc, στα πλαίσια της μεθόδου της παραγράφου 5.2.

Στα σχήματα 5.1(α)-(c) δείχνουμε τις αντίθετες των ενεργειών συνοχής των ευγενών μετάλλων, που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο APW, σαν συνάρτηση του όγκου στη δομή fcc και bcc (συνεχείς γραμμές), μετά από την κατάλληλα ενεργειακή μετατόπιση, καθώς συζητήθηκε ανωτέρω. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζουμε επίσης τα αποτελέσματα της προσαρμογής (σημεία), όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση 5.1. Σημειώνουμε ότι η μέγιστη διαφορά μεταξύ των ενεργειών προσαρμογής της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής και των ενεργειών από πρώτες αρχές, για τον Cu και Ag είναι περίπου 0.02 eV και ακόμη μικρότερη για την περίπτωση του Au.

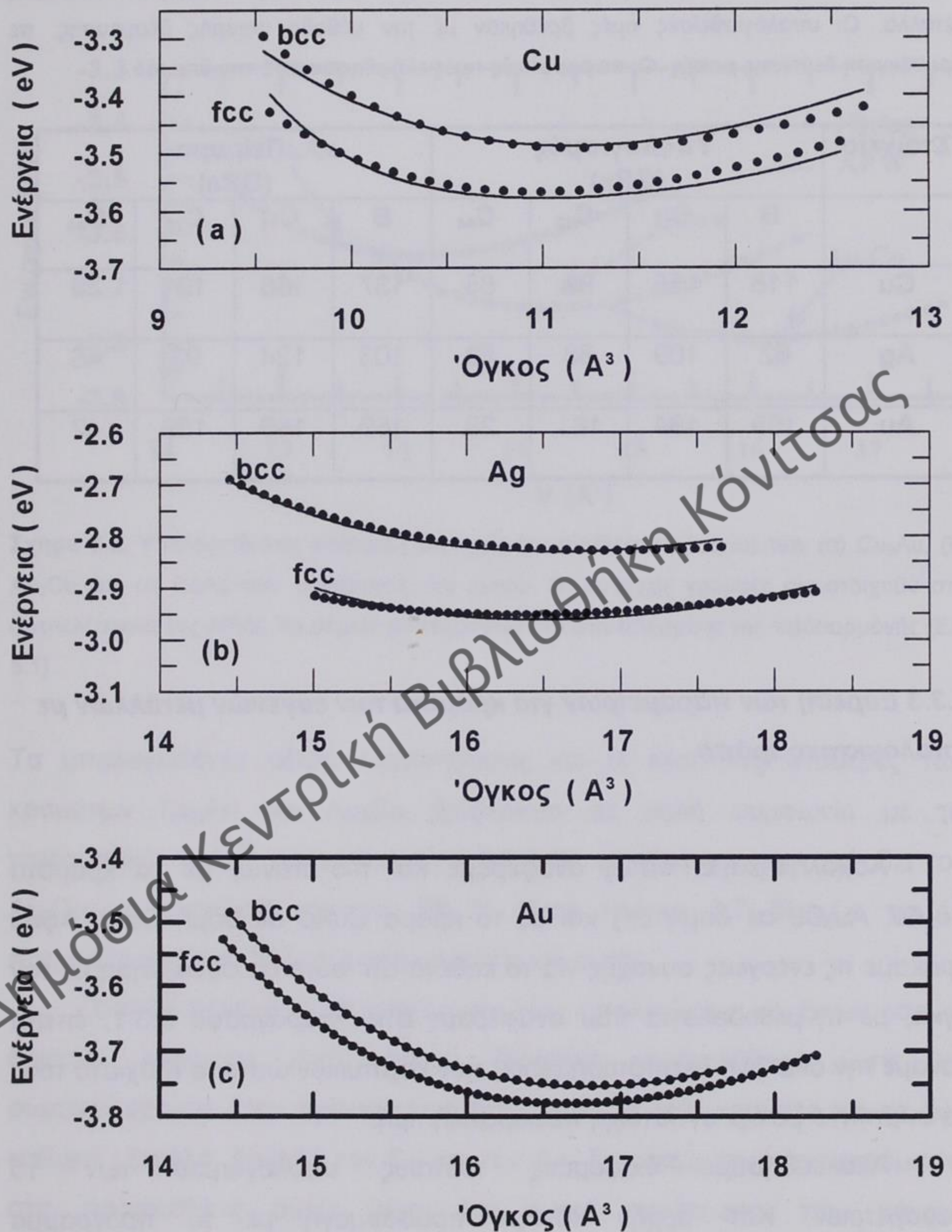
Οι ελαστικές σταθερές των μετάλλων υπολογίστηκαν στα πλαίσια της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, στην

πειραματική πλεγματική σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου, από τη διαφορά των ολικών ενεργειών των παραμορφωμένων και μη παραμορφωμένων πλεγμάτων. Αναλυτικά για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας (Bulk modulus) και των ελαστικών σταθερών, θα αναφερθούμε στην παράγραφο 5.4. Στον πίνακα 5.6 αναφέρονται τα υπολογισθέντα μέτρα ελαστικότητας και οι ελαστικές σταθερές των ευγενών μετάλλων μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές⁸⁵.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: Παράμετροι δυναμικού των ευγενών μετάλλων, για προσέγγιση δεύτερης ροπής ισχυρής δέσμησης, όπως ελήφθησαν με προσαρμογή της Εξ. 5.1 στις υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής, σε συνάρτηση με τον όγκο.

Στοιχείο	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$q_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$	$r_o^{\alpha\beta}$ (Å)
Cu	1.9840	13.1610	1.0844	9.3582	1.5564
Ag	0.7824	0.5354	0.9248	15.8659	3.4733
Au	10.9249	13.5959	2.7381	6.3469	1.7517

Η ακρίβεια των ελαστικών σταθερών, δείχνοντας μία απόκλιση της τάξεως του 10-20% από τις πειραματικές τιμές, μπορεί να συγκριθεί με εκείνη από υπολογισμούς πρώτων αρχών και τη μέθοδο ισχυρής δέσμησης της δημοσίευσης 89.



Σχήμα 5.1. Υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής (με αντίθετο πρόσημο) των (α) Cu, (b) Ag, και (c) Au σε συνάρτηση με τον όγκο. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της APW. Τα σημεία αναφέρονται στα αποτελέσματα της προσαρμογής (Εξ. 5.1).

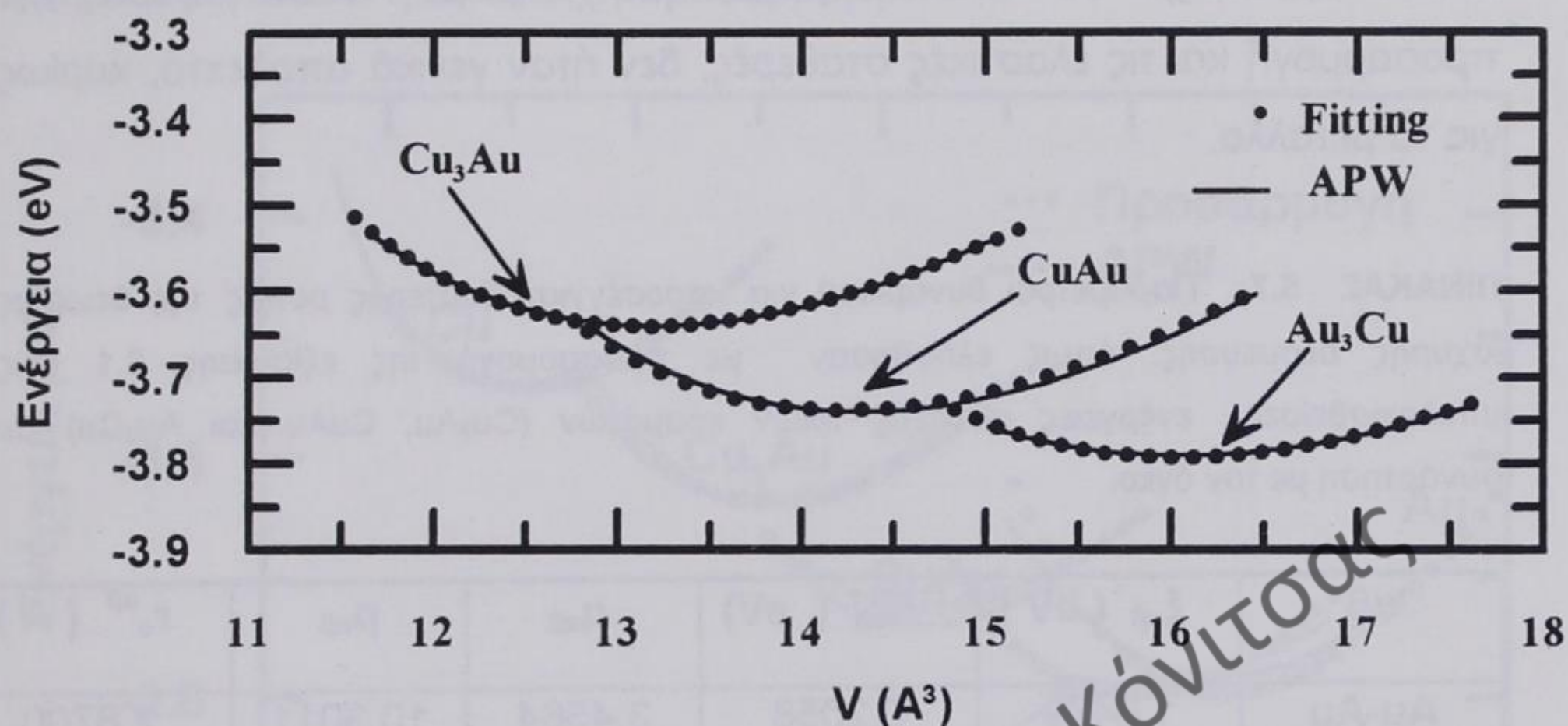
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.6. Μέτρο ελαστικότητας B και ελαστικές σταθερές C (σε GPa), για τα ευγενή μέταλλα. Οι υπολογισθείσες τιμές βρέθηκαν με την μέθοδο ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής. Οι πειραματικές τιμές ελήφθησαν από την δημ. 85.

Στοιχείο	Υπολογισμός (GPa)				Πείραμα (GPa)			
	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Cu	118	155	99	85	137	168	121	75
Ag	82	109	68	53	103	124	93	46
Au	169	184	161	28	169	189	159	42

5.3.3 Εύρεση των παραμέτρων για κράματα των ευγενών μετάλλων με υπολογιστικό τρόπο

Ασχοληθήκαμε, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, με τα κράματα Cu_3Au , Au_3Cu σε δομή $L1_2$ και με το κράμα $CuAu$ σε δομή $CsCl$. Αφού βρήκαμε τις ενέργειες συνοχής για το καθένα απ' αυτά σε συνάρτηση με τον όγκο, με τη μεθοδολογία που αναφέραμε στην παράγραφο 5.3.1, έπειτα κάναμε την ανάλογη μετατόπιση (shift) των καμπυλών ώστε το ελάχιστό τους να συμπίπτει με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.

Ακολουθήσαμε διάφορους τρόπους υπολογισμού των 15 παραμέτρων. Κατ' αρχήν κάναμε προσαρμογή με το πρόγραμμα ελαχιστοποίησης Merlin^{55a} της έκφρασης της ενέργειας συνοχής, που δίνεται από την εξ. 5.1 στις τρεις πιο πάνω καμπύλες. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.2 η προσαρμογή είναι πολύ καλή, έχουμε σχεδόν τέλεια σύμπτωση των καμπυλών που προέρχονται από την APW με αυτές της προσαρμογής.



Σχήμα 5.2. Υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής (με αντίθετο πρόσημο) των (α) Cu_3Au , (β) Au_3Cu , και (γ) CuAu σαν συνάρτηση του όγκου. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της APW. Τα σημεία αναφέρονται στα αποτελέσματα της προσαρμογής (Εξ. 5.1).

Τα υπολογισθέντα μέτρα ελαστικότητας και οι ελαστικές σταθερές των κραμάτων Cu_3Au και Au_3Cu βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές⁸⁵ με απόκλιση 1.5-9.5 %, με εξαίρεση την τιμή C_{44} του Au_3Cu με απόκλιση περίπου 28 %. Στον πίνακα 5.7 δίνουμε τις 15 παραμέτρους, που βρήκαμε στην περίπτωση αυτή.

Επειδή θέλαμε οι 15 παράμετροι που υπολογίσαμε να έχουν όσο το δυνατόν ευρύτερη ισχύ, έγιναν διάφορες προσπάθειες ώστε να συμπεριλάβουμε στην προσαρμογή εκτός από τα τρία κράματα και τα δύο καθαρά μέταλλα, δηλαδή τον Cu και τον Au. Επιγραμματικά αναφερόμαστε στις προσπάθειες αυτές μέχρι την τελική περίπτωση, που κάναμε προσαρμογή στα δύο μέταλλα και στα δύο κράματα του Cu_3Au και του Au_3Cu , στην οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά.

Έγινε προσαρμογή της έκφρασης του δυναμικού της εξ. 5.1 στα αποτελέσματα της APW για αμφότερα τα ευγενή μέταλλα Cu και Au, σε δομή

fcc και bcc και τα τρία κράματα, στις δομές που προαναφέραμε (σύνολο επτά καμπύλες). Τα αποτελέσματα που πήραμε, όσον αφορά την προσαρμογή και τις ελαστικές σταθερές, δεν ήταν γενικά αποδεκτά, κυρίως για τα μέταλλα.

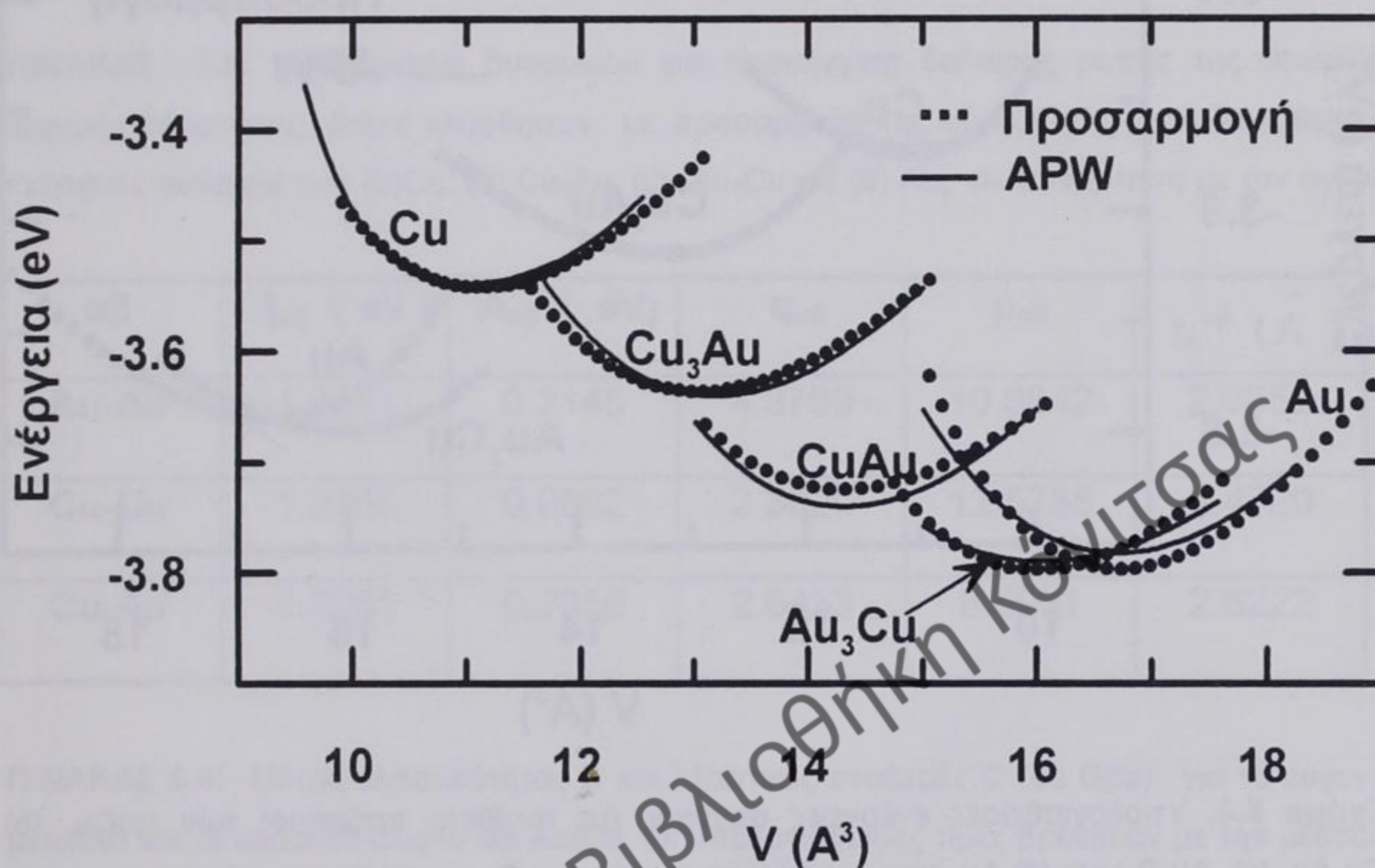
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7: Παράμετροι δυναμικού για προσέγγιση δεύτερης ροπής της θεωρίας ισχυρής δέσμευσης, όπως ελήφθησαν με προσαρμογή της εξίσωσης 5.1 στις υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής τριών κραμάτων (Cu_3Au , CuAu και Au_3Cu) σε συνάρτηση με τον όγκο.

$\alpha\beta$	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$q_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}^{\text{e}}$ (Å)
Au-Au	1.8479	0.2058	3.4564	10.3011	2.8700
Cu-Cu	1.2654	0.0928	2.2620	10.2157	2.6022
Cu-Au	1.7878	0.2327	3.6835	9.8999	2.6239

Η επόμενη προσπάθεια έγινε αφαιρώντας το κράμα CuAu από την προηγούμενη περίπτωση (έξι καμπύλες). Και πάλι τα αποτελέσματα δεν ήταν καλά.

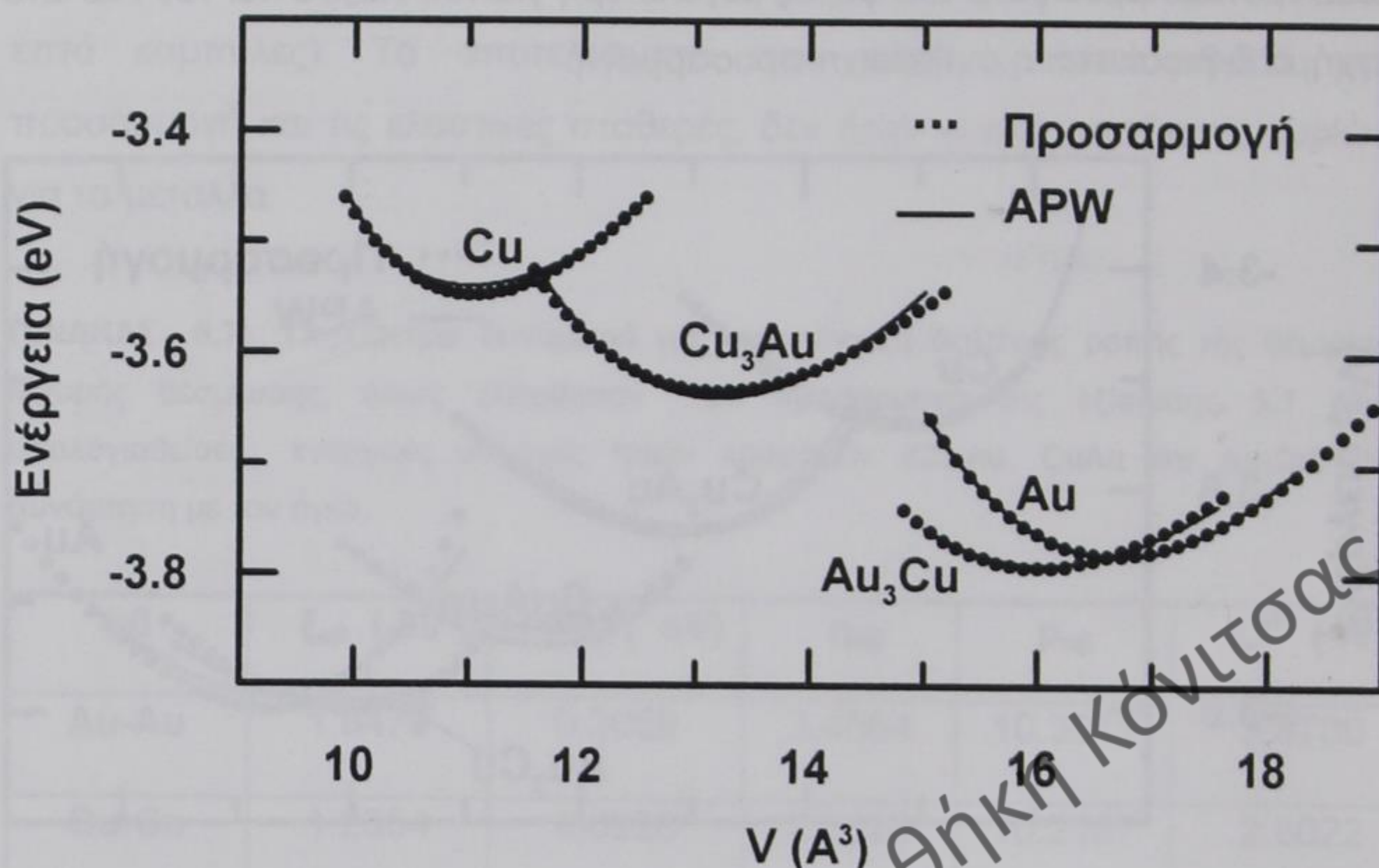
Στη συνέχεια έγιναν πολλές προσπάθειες παίρνοντας τα μέταλλα σε δομή fcc μόνο και τα τρία κράματα (πέντε καμπύλες). Βρέθηκαν κατ' αρχήν οι δέκα παράμετροι για τα δύο μέταλλα και κατόπιν έγινε προσαρμογή συνολική για τα μέταλλα και για τα κράματα, με σταθερές τις παραμέτρους για τα μέταλλα. Τα αποτελέσματα ήταν άσχημα για τα κράματα και κυρίως για το Au_3Cu . Κατόπιν αφέθησαν ελεύθερες και οι δέκα παράμετροι των μετάλλων. Τα αποτελέσματα ήσαν κάπως καλύτερα γενικά, σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση, αλλά πάλι τα αποτελέσματα για τον Au_3Cu ήταν άσχημα. Ακολουθήσαμε στη συνέχεια την ίδια διαδικασία βάζοντας βάρος κατά την προσαρμογή, κυρίως στον Au_3Cu και λιγότερο στον Cu_3Au . Τα αποτελέσματα άρχισαν να γίνονται ανεκτά με εξαίρεση την ελαστική σταθερά

C_{44} , η οποία βρέθηκε 2-2.5 φορές μεγαλύτερη για τον Au_3Cu και τον Au . Στο σχήμα 5.3 φαίνεται η αντίστοιχη προσαρμογή.



Σχήμα 5.3. Υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής (με αντίθετο πρόσημο) των (α)Cu, (β) Cu_3Au , (γ) $CuAu$, (δ) Au_3Cu και (ε) Au , σαν συνάρτηση του όγκου. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της APW. Τα σημεία αναφέρονται στα αποτελέσματα της προσαρμογής (Εξ. 5.4).

Μετά από την πιο πάνω διαδικασία συμπεριλάβαμε στην προσαρμογή τα δύο μέταλλα σε δομή fcc και μόνον τα δύο κράματα, τον Cu_3Au και τον Au_3Cu . Τα αποτελέσματα της προσαρμογής φαίνονται στο σχήμα 5.4. Σημειώνουμε ότι η μέγιστη διαφορά μεταξύ των ενεργειών προσαρμογής της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής και των ενεργειών από πρώτες αρχές, είναι για τον Cu περίπου 0.008 eV και ακόμη μικρότερη για την περίπτωση του Au και των κραμάτων. Στον πίνακα 5.8 παρουσιάζουμε τις 15 παραμέτρους, που υπολογίστηκαν από την ανωτέρω προσαρμογή.



Σχήμα 5.4. Υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής (με αντίθετο πρόσημο) των (α)Cu, (β) Cu₃Au, (γ) Au₃Cu και (δ) Au, σαν συνάρτηση του όγκου. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της APW. Τα σημεία αναφέρονται στα αποτελέσματα της προσαρμογής (Εξ. 5.1).

Στον πίνακα 5.9 αναφέρονται τα υπολογισθέντα μέτρα ελαστικότητας και οι ελαστικές σταθερές των ευγενών μετάλλων και των δύο κραμάτων, με χρήση των 15 παραμέτρων του πίνακα 5.8, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές⁸⁵. Οι υπολογισμοί έγιναν χρησιμοποιώντας τις πειραματικές πλεγματικές σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου. Η απόκλιση του μέτρου ελαστικότητας και των ελαστικών σταθερών από τις πειραματικές τιμές είναι της τάξεως του 0-20%. Ωστόσο, οι αποκλίσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες στους υπολογισμούς πρώτων αρχών και τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης της δημ. 89, όσον αφορά τα μέταλλα. Όσον αφορά τα κράματα, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας θα μπορούσαν να θεωρηθούν γενικά καλύτερες από εκείνες των πρώτων αρχών των δημ. 88

και 90 (140 και 188 GPa για τον Cu_3Au , 194 και 186 GPa για τον Au_3Cu αντίστοιχα).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.8: Παράμετροι δυναμικού για προσέγγιση δεύτερης ροπής της θεωρίας ισχυρής δέσμευσης, όπως ελήφθησαν με προσαρμογή της εξ. 5.1 στις υπολογισθείσες ενέργειες συνοχής των (a)Cu, (b) Cu_3Au , (c) Au_3Cu και (d) Au, σε συνάρτηση με τον όγκο.

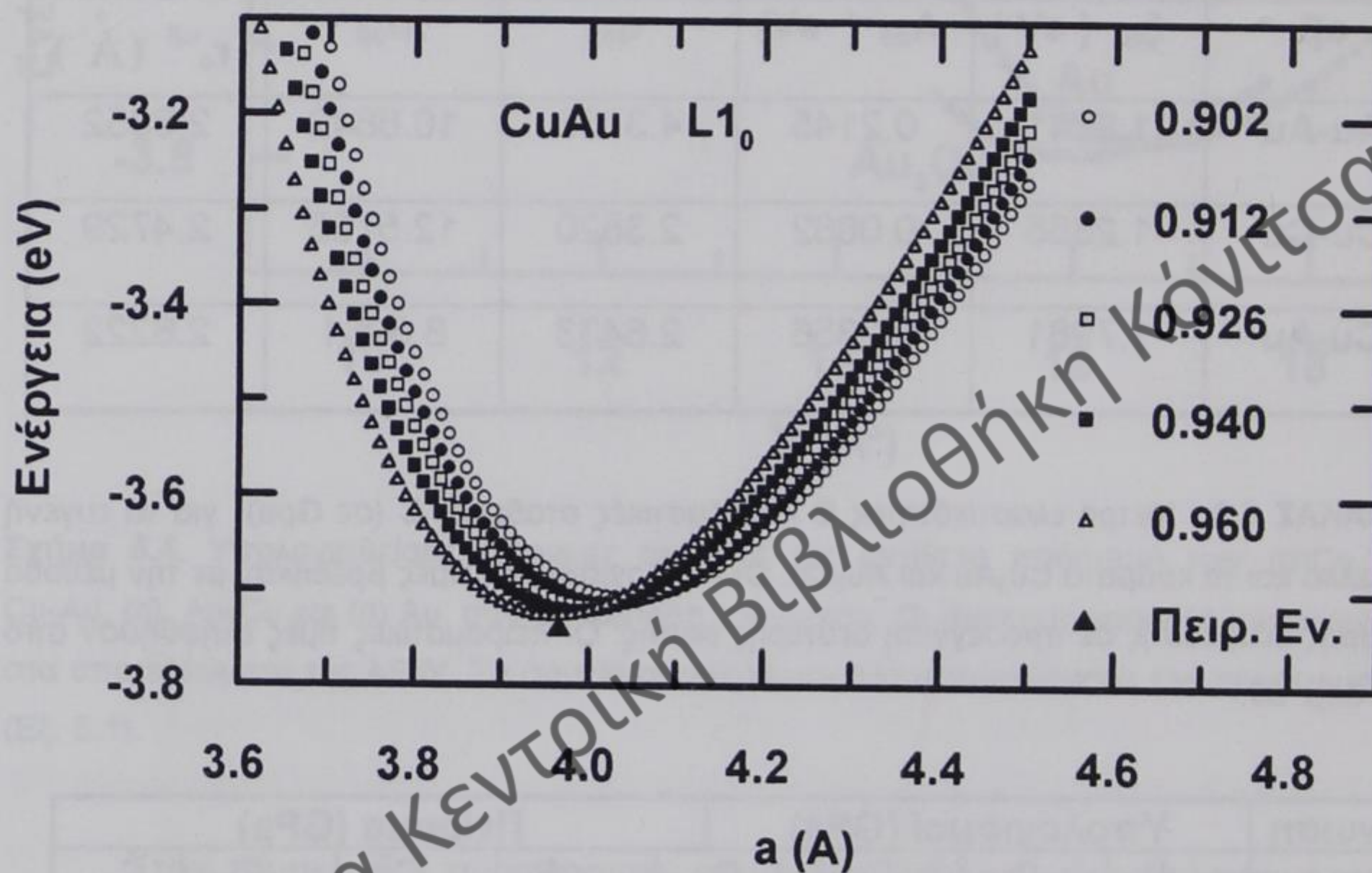
$\alpha\beta$	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$q_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$	$r_o^{\alpha\beta}$ (Å)
Au-Au	1.8241	0.2145	4.3769	10.8842	2.8652
Cu-Cu	1.2355	0.0862	2.3820	12.5785	2.4729
Cu-Au	1.7981	0.2356	2.6433	8.6961	2.6222

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.9. Μέτρο ελαστικότητας B και ελαστικές σταθερές C (σε GPa) για τα ευγενή μέταλλα και τα κράματα Cu_3Au και Au_3Cu . Οι υπολογισθείσες τιμές βρέθηκαν με την μέθοδο ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής. Οι πειραματικές τιμές ελήφθησαν από την δημ. 85.

Ενωση	Υπολογισμοί (GPa)				Πείραμα (GPa)			
	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Cu	142	180	122	86.8	137	168	121	75
Cu_3Au	137	166	122	69.3	151	189	132	73.6
Au_3Cu	169	197	155	58.9	166	189	155	47
Au	204	226	193	47.5	169	189	159	42

Τέλος, με τη χρήση των παραμέτρων του πίνακα 5.8 κάναμε μία πρόβλεψη της ενέργειας συνοχής του κράματος CuAu σε δομή $L1_0$. Υπολογίσαμε την ενέργεια συνοχής σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά a , για διάφορες τιμές του λόγου c/a , για τη δομή $L1_0$ (σχήμα 4.1(γ)).

Έτσι, για την πειραματική τιμή του λόγου $c/a = 0.926^{88}$ η ενέργεια που υπολογίστηκε είναι 3.72 eV, με απόκλιση από την πειραματική τιμή 0.02eV (πειραματική τιμή ενέργειας 3.74eV⁸⁸). Στο σχήμα 5.5 βλέπουμε το διάγραμμα της ενέργειας σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά a για διάφορες τιμές του λόγου c/a .



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα της ενέργειας σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά, για διάφορες τιμές του λόγου c/a , του κράματος CuAu, σε δομή L1₀.

5.4 Υπολογισμός μέτρου ελαστικότητας και ελαστικών σταθερών

Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας και των ελαστικών σταθερών, τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και των κραμάτων τους,

ακολουθήσαμε τη διαδικασία που προτάθηκε από τους M. J. Mehl και συνεργάτες⁹¹.

Η διαδικασία υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας είναι η εξής. Με αντικατάσταση των παραμέτρων που υπολογίσαμε στην εξ. 5.1 (πέντε παράμετροι για τα μέταλλα και δεκαπέντε για τα κράματα), καθορίσαμε ένα σύνολο ενεργειών συνοχής $E_c^i = E(V_i)$ για το κάθε μέταλλο (δομή fcc) και το κάθε κράμα (δομή L1₂), όπου V_i είναι ο όγκος που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο του κρυστάλλου. Οι τιμές του όγκου εκλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι κατά ένα ποσοστό 10-20% μεγαλύτερες ή μικρότερες από τον όγκο ισορροπίας. Στη συνέχεια κάνουμε μία προσαρμογή της έκφρασης που προτάθηκε από τον Birch (1978)⁸³ στις καμπύλες (V_i, E_c^i):

$$E_{\text{birch}} = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B_0 - 4) [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 + B_0 \sum_{n=4}^N \gamma_n [(V_0/V)^{2/3} - 1]^n \quad (5.2)$$

όπου E_0 , V_0 , B_0 και B_0 είναι αντίστοιχα η ενέργεια ισορροπίας, ο όγκος, το μέτρο ελαστικότητας και η παράγωγος του μέτρου ελαστικότητας, ενώ N είναι η τάξη προσαρμογής. Βρέθηκε ότι η τιμή 3 για το N είναι επαρκής στις περισσότερες των περιπτώσεων. Από την προσαρμογή αυτή λαμβάνουμε την τιμή του μέτρου ελαστικότητας.

Στην περίπτωση των κυβικών δομών οι ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές που πρέπει να υπολογίσουμε είναι τρεις, η C_{11} , η C_{12} και η C_{44} . Οι ελαστικές σταθερές των ευγενών μετάλλων και των κραμάτων τους υπολογίστηκαν από τη διαφορά των ολικών ενεργειών των παραμορφωμένων και μη παραμορφωμένων πλεγμάτων². Το μέτρο ελαστικότητας B σε ένα κυβικό πλέγμα συνδέεται με τις ελαστικές σταθερές με τη σχέση:

$$B = (C_{11} + 2 C_{12})/3 \quad (5.3)$$

Εφόσον το μέτρο ελαστικότητας το υπολογίσαμε με την έκφραση 5.2 του Birch, έχοντας και τη σχέση 5.3 χρειαζόμαστε άλλες δύο σχέσεις για να υπολογίσουμε τις τρεις ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές. Η μία προκύπτει από μία ορθορομβική (orthorhombic) παραμόρφωση, στην οποία έχουμε διατήρηση του όγκου. Εδώ έχουμε το πλεονέκτημα ότι η ενέργεια είναι συνάρτηση της παραμόρφωσης χ , αλλάζοντας κατά το ποσό:

$$\Delta E(\chi) = \Delta E(-\chi) = V(C_{11} - C_{12})\chi^2 + O[\chi^4] \quad (5.4)$$

όπου ο όρος $O[\chi^4]$ εκφράζει ότι οι αμελητέοι όροι του αναπτύγματος είναι 4^{ης} τάξεως και υψηλότερων ως προς το χ .

Με παρόμοιο τέχνασμα, χρησιμοποιώντας τώρα μία μονοκλινή (monoclinic) παραμόρφωση, όπου έχουμε πάλι διατήρηση του όγκου, η ενέργεια είναι συνάρτηση της παραμόρφωσης χ και μεταβάλλεται κατά το ποσό:

$$\Delta E(\chi) = \Delta E(-\chi) = VC_{44} \chi^2/2 + O[\chi^4] \quad (5.5)$$

Από τις σχέσεις 5.3, 5.4 και 5.5 υπολογίζουμε τις τρεις ελαστικές σταθερές.

5.5 Συμπεράσματα

Παρουσιάσαμε μία τροποποιημένη μέθοδο καθορισμού των παραμέτρων των δυναμικών αλληλεπίδρασης της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, προσαρμόζοντας τις αντίστοιχες εκφράσεις σε υπολογισμούς πρώτων αρχών της ολικής ενέργειας. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας τα εφαρμόσαμε στα ευγενή μέταλλα και

σε κράματά τους και λάβαμε κατ' αρχήν τα μέτρα ελαστικότητας και τις ελαστικές σταθερές. Βρήκαμε μια καλή συμφωνία με το πείραμα και με μεθόδους πρώτων αρχών. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη στις περιπτώσεις, όπου τα πειραματικά δεδομένα που χρειαζόμαστε για να κάνουμε την προσαρμογή με την κλασσική μέθοδο (ενέργεια συνοχής, ελαστικές σταθερές και λοιπά) είναι άγνωστα, όπως σε κάποια στοιχειομετρικά ή μη συστήματα. Σε επόμενα κεφάλαια θα εφαρμόσουμε τα αποτελέσματα της προσαρμογής αυτής σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους. Εκεί θα πιστοποιήσουμε ακόμη περισσότερο τη χρησιμότητα της μεθόδου, καθώς και τις περιπτώσεις στις οποίες η μέθοδος αποτυγχάνει.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Οι έσοδα των εκδόσεων και των υπηρεσιών είναι σημαντικές πηγές εσόδων για τον οργανισμό. Η διαχείριση των εσόδων και των δαπανών είναι ζωτικής σημασίας για την οικονομική επιτυχία. Η διατήρηση των εσόδων και η μείωση των δαπανών είναι βασικοί στόχοι της διαχείρισης. Η διατήρηση των εσόδων και η μείωση των δαπανών είναι βασικοί στόχοι της διαχείρισης. Η διατήρηση των εσόδων και η μείωση των δαπανών είναι βασικοί στόχοι της διαχείρισης.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Από τις 5.3, 5.4 και 5.5 προκύπτει η ακόλουθη κατάσταση:

5.5 Σημειώσεις

Παρατίθενται μερικές πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση των οικονομικών. Η κατάσταση των οικονομικών είναι η ακόλουθη. Η κατάσταση των οικονομικών είναι η ακόλουθη. Η κατάσταση των οικονομικών είναι η ακόλουθη. Η κατάσταση των οικονομικών είναι η ακόλουθη. Η κατάσταση των οικονομικών είναι η ακόλουθη.

6

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

« Τρία γένη είναι μαθητών, χρυσούν, αργυρούν, χαλκούν. Χρυσούν μεν το των διδόντων και μανθανόντων, αργυρούν δε το των διδόντων και μη μανθανόντων, χαλκούν δε, το των μανθανόντων μεν, ου διδόντων δε»

Βίων

6.1 Εισαγωγή

Κρίσιμο σημείο της επιτυχίας οποιασδήποτε προσομοίωσης είναι το ατομικό δυναμικό αλληλεπίδρασης. Μία από τις προσεγγίσεις είναι η Μοριακή Δυναμική πρώτων αρχών των Car και Parrinello⁹². Η προσέγγιση αυτή περιγράφει με ακρίβεια τις ατομικές αλληλεπιδράσεις, αλλά απαιτεί μεγάλο υπολογιστικό χρόνο, με αποτέλεσμα να περιορίζεται μόνον σε μικρούς χρόνους προσομοίωσης και σε μερικές εκατοντάδες άτομα. Μία άλλη έχει σχέση με τα εμπειρικά δυναμικά, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αναπαράγουν γρήγορα και με ικανοποιητική ακρίβεια τις θερμοδυναμικές

ιδιότητες και τις ιδιότητες δομής των υλικών. Μερικές από αυτές τις μεθόδους σε μεταλλικά συστήματα είναι η μέθοδος εμπυδωμένου ατόμου (Embedded-atom method)⁹³, η θεωρία ενεργού μέσου (Effective medium theory)⁹⁴, τα δυναμικά Finnis-Sinclair⁹⁵ και η προσέγγιση δεύτερης ροπής στα πλαίσια της θεωρίας ισχυρής δέσμευσης (Tight binding second moment approximation)^{36,41}. Πρόσφατα έχει προταθεί και ένα νέο σχήμα μεταξύ των δύο πιο πάνω προσεγγίσεων, η καλούμενη Μοριακή Δυναμική ισχυρής δέσμευσης⁹⁶. Αυτή η μέθοδος είναι περίπου δύο ή τρεις τάξεις μεγέθους γρηγορότερη από τις μεθόδους πρώτων αρχών και την ίδια στιγμή περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια την ηλεκτρονική δομή του συστήματος. Ωστόσο, το υπολογιστικό κόστος παραμένει πολύ υψηλότερο, συγκρινόμενο με τα εμπειρικά δυναμικά. Μια άλλη μεθοδολογία ισχυρής δέσμευσης έχει προταθεί από την ομάδα NRL^{97,98,89}. Αυτή η προσέγγιση έχει επιτύχει τον καθορισμό των ενεργειακών διαφορών δομής, των ελαστικών σταθερών, των ενεργειών σχηματισμού κενού, των ενεργειών επιφάνειας και των φασμάτων φωνονίων για 29 στοιχεία. Ωστόσο στην παρούσα μορφή της αυτή η μέθοδος είναι πολύ αργή για προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

Ο σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι να εφαρμόσει εμπειρικά δυναμικά βασισμένα στη συναρτησιακή μορφή της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής στα ευγενή μέταλλα, με καθορισμό των παραμέτρων από υπολογισμούς πρώτων αρχών και όχι από πειραματικές ποσότητες. Εκτός από τις ποσότητες που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπολογίσαμε επίσης την ενέργεια σχηματισμού κενού (vacancy formation energy) και τις ενέργειες επιφάνειας για κάθε ευγενές μέταλλο. Επιπλέον, εκτελέσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε διάφορες θερμοκρασίες, λαμβάνοντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς, των ατομικών μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων (Mean-square-displacements), την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων (phonon density of states) και τις καμπύλες διασποράς φωνονίων (phonon

dispersion curves). Οι ποσότητες που υπολογίστηκαν από τις προσομοιώσεις, συγκρίνονται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Το κεφάλαιο αυτό είναι οργανωμένο ως εξής: Στην παράγραφο 6.2 περιγράφεται η μέθοδος υπολογισμού και οι διάφορες υπολογιστικές λεπτομέρειες. Στην παράγραφο 6.3 συζητούμε τα αριθμητικά αποτελέσματα των ενεργειών σχηματισμού ατέλειας, των ενεργειών επιφανειών και των ποσοτήτων, που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και ελήφθησαν με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Επίσης στην ίδια παράγραφο γίνεται σύγκριση των πιο πάνω αποτελεσμάτων με πειραματικές τιμές. Τα συμπεράσματα τέλος δίνονται στην παράγραφο 6.4.

6.2 Μέθοδος υπολογισμού

Χρησιμοποιώντας το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων της εξ. 5.1 και παραμέτρους αυτές που υπολογίσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, εκτελέσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε διάφορες θερμοκρασίες, σε ένα μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, με σκοπό να ελέγξουμε την ακρίβεια του προτύπου μας (μοντέλο). Το σύστημα που δημιουργήσαμε αποτελείται από 4000 σωματίδια, διατεταγμένα επάνω σε ένα πλέγμα fcc. Το σύστημα προσομοίωσης περιέχει 40 ατομικά επίπεδα με 100 άτομα το καθένα, στο οποίο επιβλήθηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώθηκαν με τη βοήθεια του αλγορίθμου του Verlet, με χρονικό βήμα $\delta t = 5 \times 10^{-15} \text{ s}$ εξασφαλίζοντας διατήρηση της ολικής ενέργειας εντός του $\delta E/E = 10^{-5}$. Το σύστημα ισορροπήθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία, εκτελώντας 1000 βήματα ολοκλήρωσης (5ps), τα οποία ήταν αρκετά για να λάβουμε σταθερές τιμές για τη δυναμική και την κινητική ενέργεια. Άλλα 5000 βήματα επιπρόσθετα (25ps) εκτελέστηκαν για να υπολογίσουμε τις χρονικές μέσες τιμές. Εκτελώντας τέσσερις φορές μεγαλύτερες τροχιές δε βρήκαμε

σημαντικές αλλαγές στις υπολογισθείσες ποσότητες. Οι ενέργειες δημιουργίας κενού και οι ενέργειες επιφάνειας υπολογίστηκαν, αφού επιτύχαμε εφησυχασμό (relaxation) του συστήματος⁹⁹ στη θερμοκρασία $T=0^{\circ}\text{K}$. Αναλυτικότερα ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία. Σε ότι αφορά την ενέργεια δημιουργίας κενού, υπολογίσαμε αρχικά την ενέργεια E_{bulk} κάθε ατόμου στον αρχικό κρύσταλλο των $N=4000$ ατόμων. Στη συνέχεια υπολογίσαμε την ενέργεια κάθε ατόμου E_{sc} στον κρύσταλλο, στον οποίο δημιουργήσαμε μία κενή θέση στο πλέγμα του, αφαιρώντας ένα άτομο. Η ενέργεια σχηματισμού κενού E_v τότε είναι⁸⁹:

$$E_v = (E_{\text{sc}} - E_{\text{bulk}}) \cdot (N - 1) \quad (6.1)$$

Στην περίπτωση της ενέργειας επιφάνειας, κατ' αρχήν, υπολογίσαμε πάλι την ενέργεια E_{bulk} , όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Στη συνέχεια, δημιουργήσαμε ελεύθερες επιφάνειες με εκλογή των διαστάσεων του συστήματος υπολογισμού σε μία τιμή διπλάσια από το πάχος του κρυστάλλου, κατά μήκος της z διεύθυνσης. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήσαμε μία άπειρη πλάκα (slab) με δύο ελεύθερες επιφάνειες, παράλληλες στο (100), (110) ή (111) επίπεδο. Ο αρχικός κρύσταλλος με $N=4000$ άτομα έχει τώρα δύο ελεύθερες επιφάνειες εμβαδού A η κάθε μία. Βρήκαμε κατόπιν την ενέργεια E_{slab} κάθε ατόμου του κρυστάλλου με τα νέα αυτά δεδομένα. Η ενέργεια επιφάνειας E_{surf} υπολογίστηκε στη συνέχεια από την έκφραση⁸⁹:

$$E_{\text{surf}} = - \frac{N}{2A} (E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}) \quad (6.2)$$

Οι τιμές της πλεγματικής σταθεράς, σε κάθε θερμοκρασία, εκλέχτηκαν έτσι ώστε η πίεση του συστήματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία να είναι ίση με μηδέν, ενώ οι ατομικές μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις καθορίστηκαν

από την κατανομή της ατομικής πυκνότητας ανά επίπεδο. Τελικά, οι πυκνότητες καταστάσεων φωνονίων υπολογίστηκαν με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας (εξ. 3.18), ενώ οι καμπύλες διασποράς φωνονίων ελήφθησαν από τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων, για δεδομένη πόλωση και συγκεκριμένο διάνυσμα \mathbf{k} της ζώνης Brillouin, με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας και της θέσεως (εξ. 3.19). Οι καμπύλες διασποράς των φωνονίων έγιναν δηλαδή από τις συχνότητες, που βρέθηκαν στις αντίστοιχες φασματικές πυκνότητες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε ένα πλέγμα από 10 \mathbf{k} διανύσματα κατά μήκος κάθε συμμετρικής διεύθυνσης και έπειτα εκτελέσαμε μία κυβική παρεμβολή.

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα που θα αναφερθούν στη συνέχεια έχουμε ήδη παρουσιάσει στη δημοσίευσή 77. Υπολογίσαμε τις ενέργειες σχηματισμού ατελειών με τη διαδικασία που περιγράψαμε στην παράγραφο 6.2. Τα αποτελέσματα αυτής της ποσότητας, μετά τον εφησυχασμό του όλου συστήματος, συνοψίζονται στον πίνακα 6.1 μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές¹⁰⁰. Βλέπουμε ότι η μέθοδος ισχυρής δέσμευσης στα πλαίσια της προσέγγισης δεύτερης ροπής, υπολογίζει τις ενέργειες σχηματισμού κενού για τον Cu και τον Ag με καλή προσέγγιση σε σχέση με τις πειραματικές τιμές, ενώ για τον Au αυτή η ενέργεια είναι πολύ χαμηλότερη από την πειραματική τιμή. Επιπλέον, οι τιμές μας είναι συγκρίσιμες με εκείνες άλλης προσομοίωσης με τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, στην οποία όμως οι απαραίτητες παράμετροι έχουν ληφθεί με προσαρμογή σε πειραματικές ποσότητες³⁵. Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι η ακριβέστερη μέθοδος ισχυρής δέσμευσης της

δημοσίευσης 89, δίνει μία καλύτερη τιμή της ενέργειας σχηματισμού κενού του Au.

Υπολογίσαμε ακόμη τις ενέργειες εφησυχασμού των επιφανειών χαμηλών δεικτών (100), (110) και (111) για τα ευγενή μέταλλα. Στον πίνακα 6.2 δίνονται οι τιμές αυτές μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές^{101,102}. Σημειώνουμε ότι οι πειραματικές ενέργειες αναφέρονται στις πολυκρυσταλλικές επιφάνειες. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής ακολουθούν τις τάσεις, που συνήθως παρατηρούνται στις επιφάνειες fcc των

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1. Υπολογισθείσες ενέργειες σχηματισμού κενού, μαζί με πειραματικές τιμές¹⁰⁰.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Ενέργεια σχηματισμού κενού (eV)	
	Παρούσα εργασία	Πείραμα
Cu	1.50	1.28 - 1.42
Ag	1.33	1.11 - 1.31
Au	0.49	0.89±0.04

μετάλλων: Η μικρότερη ενέργεια επιφάνειας είναι εκείνη της (111) επιφάνειας, ενώ η μεγαλύτερη είναι εκείνη της (110) επιφάνειας. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με το γεγονός ότι οι επιφάνειες πυκνής διατάξεως (close-packed) είναι περισσότερο σταθερές για τα fcc μέταλλα. Οι ενέργειες επιφάνειας για Cu και Ag είναι πολύ κοντά στο πείραμα, ενώ για τον Au οι υπολογισθείσες τιμές είναι μικρότερες από την πειραματική τιμή κατά ένα συντελεστή 3.

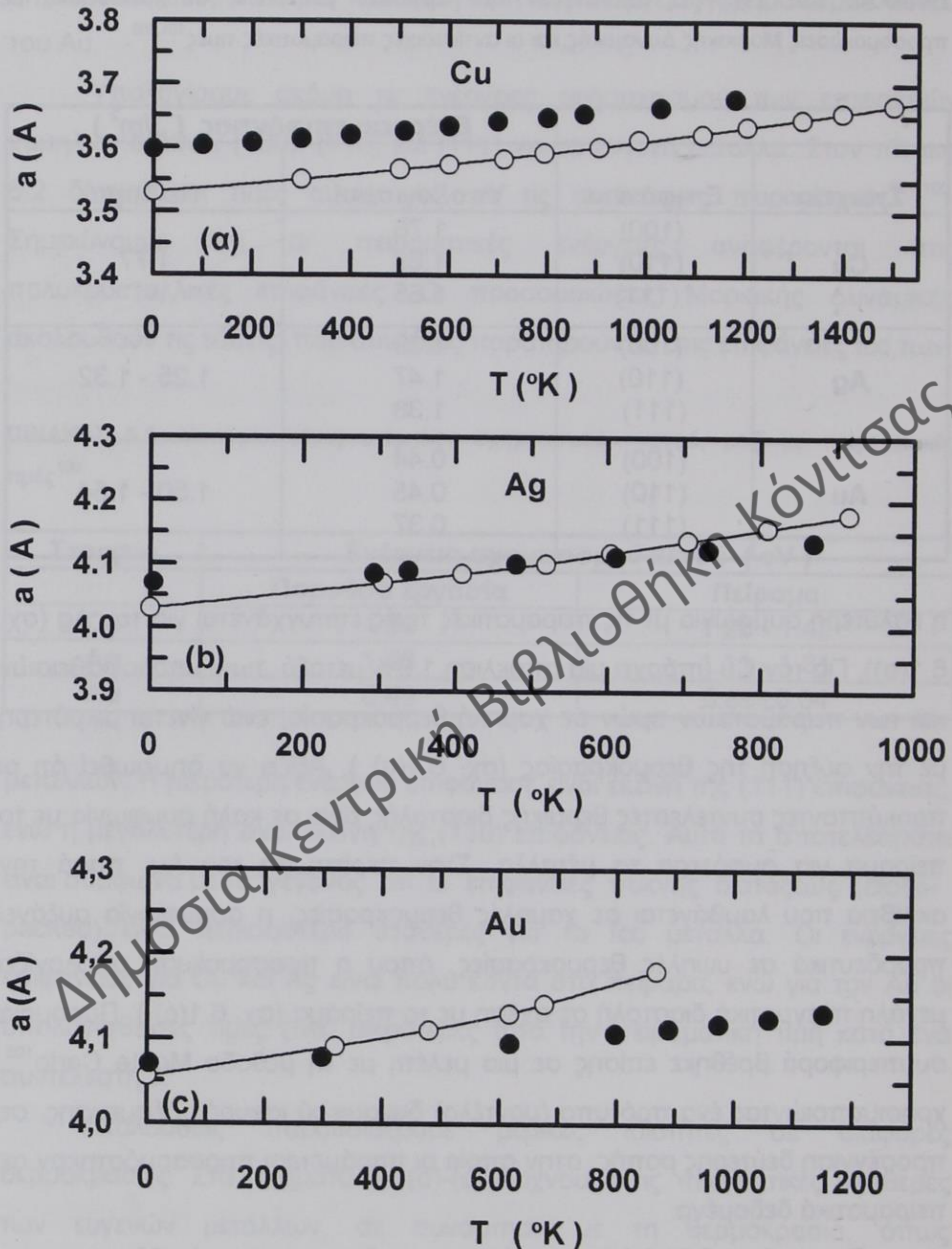
Ακολούθως παρουσιάζουμε μερικές ιδιότητες σε διάφορες θερμοκρασίες. Στα σχήματα 6.1(α)-(c) δείχνουμε τις πλεγματικές σταθερές των ευγενών μετάλλων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, όπως υπολογίστηκαν με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές^{103,104}. Φαίνεται καθαρά από αυτό το σχήμα ότι

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2. Ενέργειες επιφανειών των ευγενών μετάλλων, υπολογισθείσες με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές^{101,102}.

Στοιχείο	Επιφάνεια	Ενέργεια επιφάνειας (J/m ²)	
		Υπολογισμοί	Πείραμα
Cu	(100)	1.76	1.77
	(110)	1.89	
	(111)	1.68	
Ag	(100)	1.39	1.25 - 1.32
	(110)	1.47	
	(111)	1.38	
Au	(100)	0.44	1.50 - 1.54
	(110)	0.45	
	(111)	0.37	

η καλύτερη συμφωνία με τις πειραματικές τιμές επιτυγχάνεται για τον Ag (σχ. 6.1(b)). Για τον Cu υπάρχει μία απόκλιση 1.9% μεταξύ των υπολογισθεισών και των πειραματικών τιμών σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ γίνεται μικρότερη με την αύξηση της θερμοκρασίας (σχ. 6.1(a)). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προκύπτοντες συντελεστές θερμικής διαστολής είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα για αμφότερα τα μέταλλα. Στην περίπτωση του Au, παρά την ακρίβεια που λαμβάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ασυμφωνία αυξάνει προοδευτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η προσομοίωση υπολογίζει μεγάλη πλεγματική διαστολή σε σχέση με το πείραμα (σχ. 6.1(c)). Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε επίσης σε μια μελέτη με τη μέθοδο Monte Carlo¹⁰⁵, χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο (μοντέλο) δυναμικού ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, στην οποία οι παράμετροι προσαρμόστηκαν σε πειραματικά δεδομένα.

Στο σχήμα 6.2(α)-(c) συγκρίνουμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των ατομικών μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων (συνεχής γραμμή) που υπολογίσαμε, με τα πειραματικά δεδομένα για Cu¹⁰⁶, Ag¹⁰⁷ και Au¹⁰⁸. Οι τιμές μας είναι ελαφρά χαμηλότερες για τον Cu (σχ. 6.2(α)), γεγονός που είναι



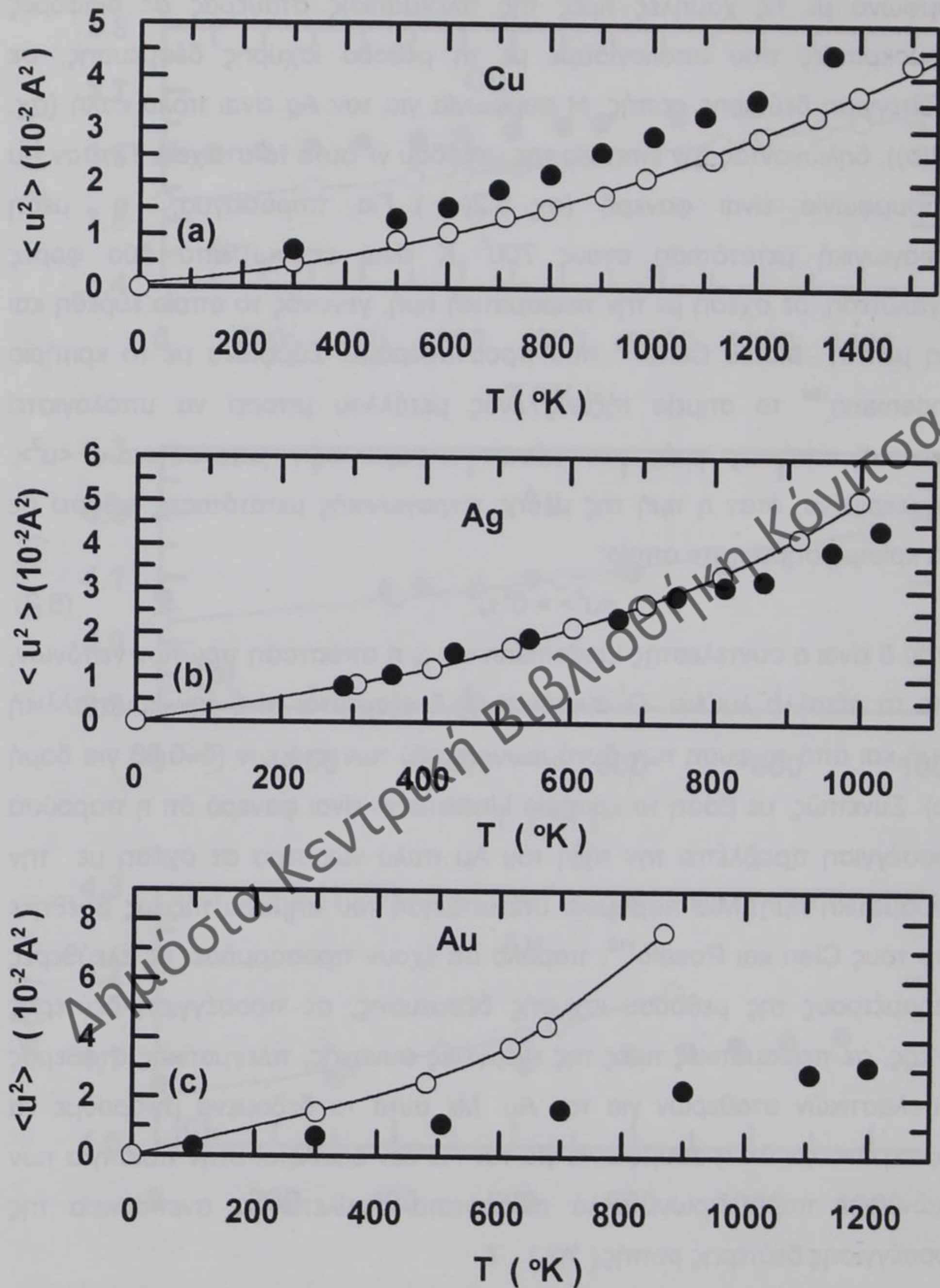
Σχήμα 6.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των πλεγματικών σταθερών του (a) Cu, (b) Ag και (c) Au. Οι ανοικτοί και κλειστοί κύκλοι αναφέρονται αντίστοιχα στα αποτελέσματα της προσομοίωσης και του πειράματος. Τα πειραματικά δεδομένα για τον Cu είναι από την δημ. 103 και για τον Ag και τον Au από την δημ. 104.

σύμφωνο με τις χαμηλές τιμές της πλεγματικής σταθεράς σε διάφορες θερμοκρασίες που υπολογίσαμε με τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής. Η συμφωνία για τον Ag είναι πολύ καλή (σχ. 6.2(b)), δηλώνοντας την επιτυχία της μεθόδου γι' αυτό το στοιχείο. Για τον Au η ασυμφωνία είναι φανερή (σχ. 6.2(c)). Για παράδειγμα, η μέση τετραγωνική μετατόπιση στους 700^o K είναι επάνω από δύο φορές μεγαλύτερη, σε σχέση με την πειραματική τιμή, γεγονός το οποίο ευρέθη και στη μελέτη Monte Carlo¹⁰⁵ που προαναφέραμε. Σύμφωνα με το κριτήριο Lindemann¹⁰⁹ το σημείο τήξεως ενός μετάλλου μπορεί να υπολογιστεί εμπειρικά από τις τιμές των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων $\langle u^2 \rangle$. Συγκεκριμένα, όταν η τιμή της μέσης τετραγωνικής μετατοπίσης φθάσει σε ένα κρίσιμο σημείο στο οποίο:

$$\langle u^2 \rangle = \delta^2 r_0^2 \quad (6.3)$$

όπου δ είναι ο συντελεστής Lindemann και r_0 η απόσταση πρώτων γειτόνων, τότε το μέταλλο λιώνει. Ο συντελεστής δ εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή και από τη φύση των δυνάμεων μεταξύ των ατόμων ($\delta \approx 0.08$ για δομή fcc). Συνεπώς, με βάση το κριτήριο Lindemann είναι φανερό ότι η παρούσα προσέγγιση προβλέπει την τήξη του Au πολύ νωρίτερα σε σχέση με την πειραματική τιμή. Μία παρόμοια υποεκτίμηση του σημείου τήξεως βρέθηκε από τους Cleri και Rosato¹¹⁰, παρόλο ότι έχουν προσαρμόσει τις ελεύθερες παραμέτρους της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, σε πειραματικές τιμές της ενέργειας συνοχής, πλεγματικής σταθεράς και ελαστικών σταθερών για τον Au. Με αυτά τα δεδομένα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ασυμφωνία για τον Au δεν οφείλεται στην ποιότητα των δικών μας παραμέτρων, αλλά πιθανότατα οφείλεται σε ανεπάρκεια της προσέγγισης δεύτερης ροπής.

Ακολουθώντας το κριτήριο του Lindemann, υπολογίσαμε προσεγγιστικά τις θερμοκρασίες τήξεως του Cu, Ag και Au. Οι υπολογισθείσες τιμές μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές⁸⁶ παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.

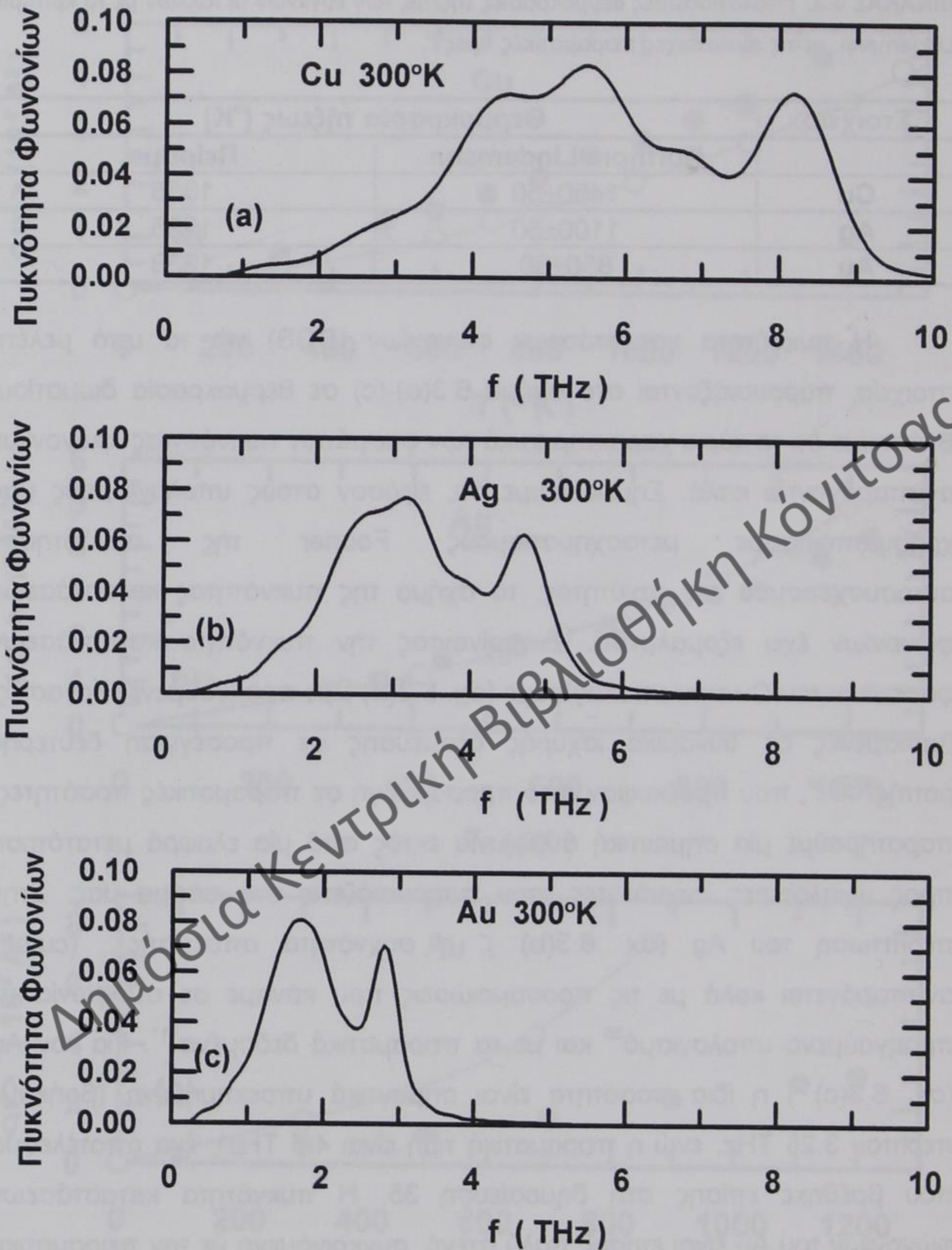


Σχήμα 6.2. Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των (a) Cu, (b) Ag και (c) Au σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι ανοικτοί κύκλοι αντιστοιχούν στα αποτελέσματα της προσομοίωσης, ενώ οι κλειστοί κύκλοι στα πειραματικά δεδομένα από τις δημ. 106, 107 και 108 για τον Cu, Ag και Au αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3. Υπολογισθείσες θερμοκρασίες τήξεως των ευγενών μετάλλων με το κριτήριο Lindemann, με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές⁸⁶.

Στοιχείο	Θερμοκρασία τήξεως (°K)	
	Κριτήριο Lindemann	Πείραμα
Cu	1450±50	1358
Ag	1100±50	1235
Au	850±50	1338

Η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων (DOS) για τα υπό μελέτη στοιχεία, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3(α)-(c) σε θερμοκρασία δωματίου. Βλέπουμε ότι τα κύρια χαρακτηριστικά των φασμάτων πυκνότητας φωνονίων αναπαράγονται καλά. Σημειώνουμε ότι, εφόσον στους υπολογισμούς μας χρησιμοποιήσαμε μετασχηματισμούς Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας, το σχήμα της πυκνότητας καταστάσεων φωνονίων έχει εξομαλυνθεί. Συγκρίνοντας την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων του Cu που υπολογίσαμε (σχ. 6.3(α)) με προηγούμενες εργασίες, βασισμένες σε δυναμικά ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής^{35,78,79}, που προέκυψαν από προσαρμογή σε πειραματικές ποσότητες, παρατηρούμε μία σημαντική συμφωνία εκτός από μία ελαφρά μετατόπιση προς υψηλότερες συχνότητες, που παρουσιάζεται στο φάσμα μας. Στην περίπτωση του Ag (σχ. 6.3(b)), η συχνότητα αποκοπής (cutoff) αναπαράγεται καλά με τις προσομοιώσεις που κάναμε σε συμφωνία με προηγούμενο υπολογισμό³⁵ και με τα πειραματικά δεδομένα¹¹¹. Για τον Au (σχ. 6.3(c)) η ίδια ποσότητα είναι σημαντικά υποεκτιμημένη (βρήκαμε περίπου 3.25 THz, ενώ η πειραματική τιμή είναι 4.7 THz), ένα αποτέλεσμα που βρέθηκε επίσης στη δημοσίευση 35. Η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων του Au είναι επίσης πολύ στενή, συγκρινόμενη με την πειραματική μορφή¹¹². Αυτό είναι σύμφωνο με προηγούμενες επισημάνσεις, όπως η μεγάλη διαστολή του κρυστάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες, η υπερβολική μέση τετραγωνική μετατόπιση και το χαμηλό σημείο τήξεως του συστήματος. Η αποτυχία του προτύπου για τον Au μπορεί να αποδοθεί στη



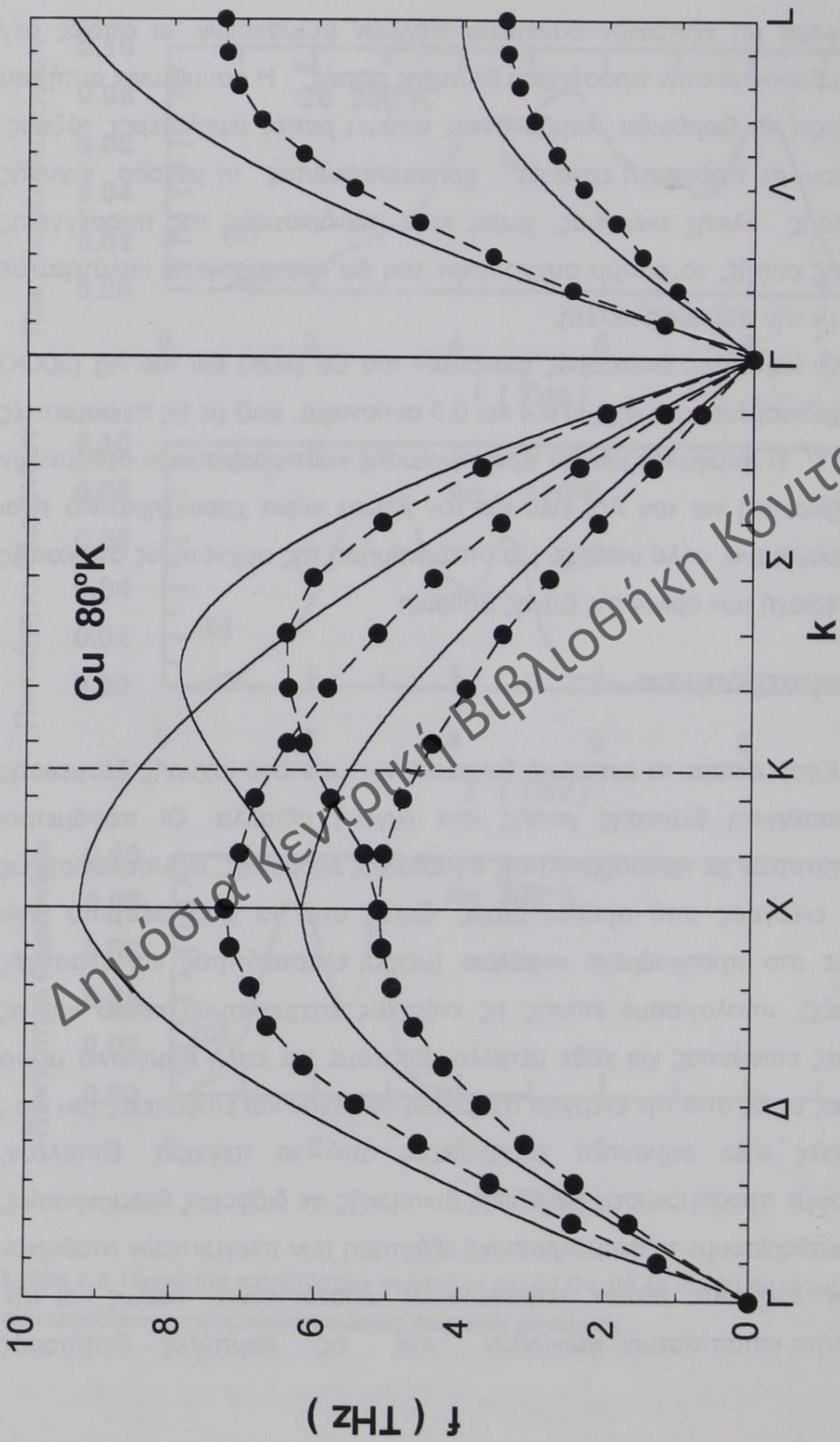
Σχήμα 6.3. Πικνότητα καταστάσεων φωνονίων του (a) Cu, (b) Ag και (c) Au στους 300° K, που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

συνεισφορά μη κεντρικών δυνάμεων πολλών σωματιδίων, οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στην προσέγγιση δεύτερης ροπής³⁵. Η ασυμφωνία αυτή του Au μπορεί να διορθωθεί, λαμβάνοντας υπόψη ροπές υψηλότερης τάξεως. Επιπλέον, σε πρόσφατη εργασία⁹⁷ χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης ολικής ενέργειας, χωρίς τους περιορισμούς της προσέγγισης δεύτερης ροπής, το φάσμα συχνοτήτων του Au αναπαράγεται καλύτερα σε σχέση με την παρούσα μελέτη.

Οι καμπύλες διασποράς φωνονίων του Cu (80K) και του Ag (300K) είναι σχεδιασμένες στο σχήμα 6.4 και 6.5 αντίστοιχα, μαζί με τις πειραματικές τιμές^{113,111}. Η συμφωνία μεταξύ προσομοίωσης και πειραματικών δεδομένων είναι εξαιρετική για τον Ag, ενώ για τον Cu τα κύρια χαρακτηριστικά είναι αναπαραγόμενα, αλλά υπάρχει μία υπερεκτίμηση της συχνότητας αποκοπής στην περιοχή των ορίων της ζώνης Brillouin.

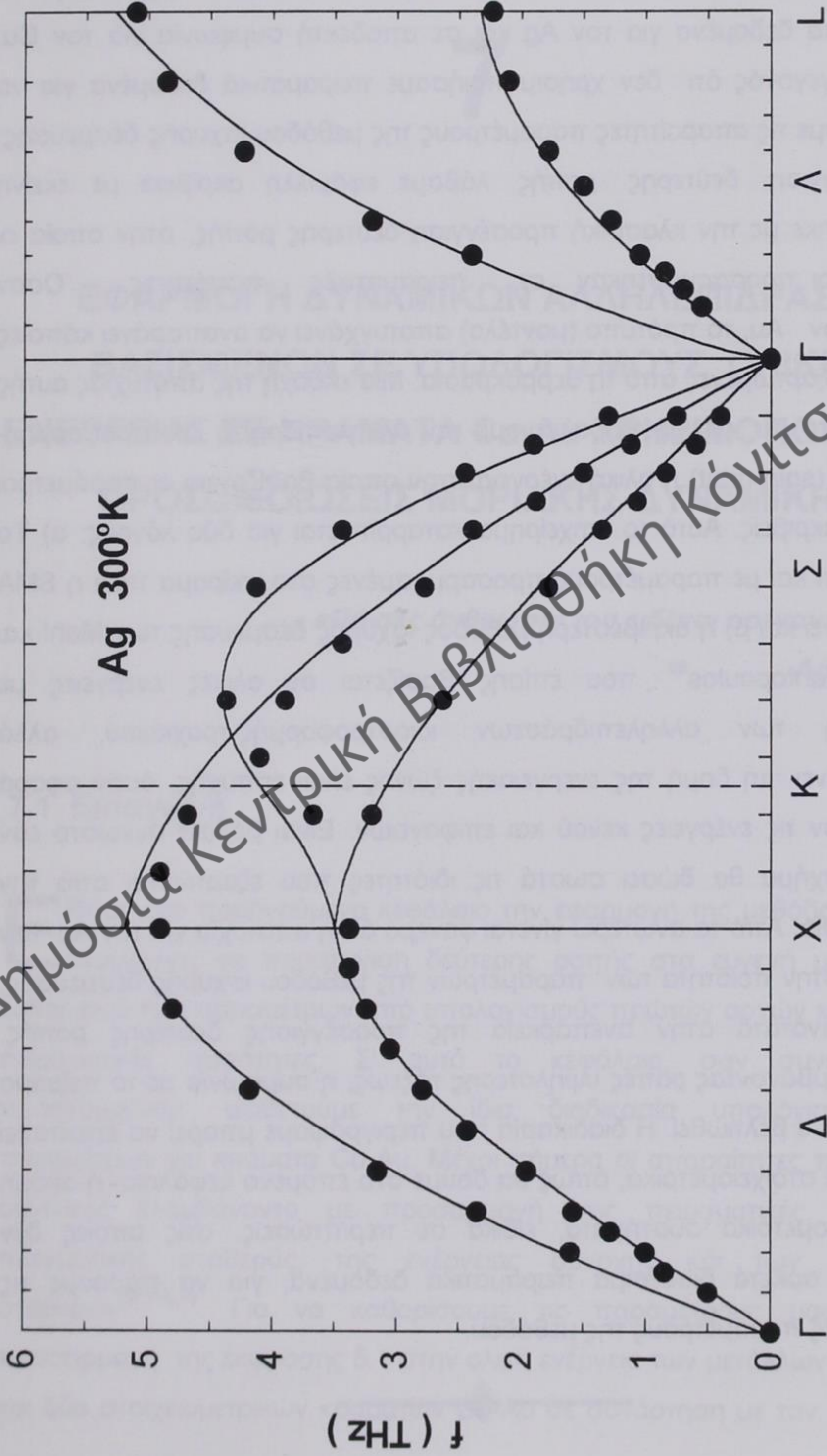
6.4 Συμπεράσματα

Εφαρμόσαμε το εμπειρικό δυναμικό της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής στα ευγενή μέταλλα. Οι παράμετροι υπολογίστηκαν με προσαρμογή της αντίστοιχης έκφρασης, σε υπολογισμούς ολικής ενέργειας από πρώτες αρχές. Εκτός από τα αποτελέσματα που δώσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο (μέτρα ελαστικότητας και ελαστικές σταθερές), υπολογίσαμε επίσης τις ενέργειες σχηματισμού κενού και τις ενέργειες επιφάνειας για κάθε μέταλλο. Βρήκαμε μια καλή συμφωνία με το πείραμα, εκτός από την ενέργεια σχηματισμού κενού και επιφάνειας του Au, οι οποίες είναι σημαντικά χαμηλότερες από το πείραμα. Επιπλέον, εκτελέσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε διάφορες θερμοκρασίες, για να καθορίσουμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των πλεγματικών σταθερών και των ατομικών μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων, καθώς και την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων και τις καμπύλες διασποράς



Σχήμα 6.4: Καμπύλη διασποράς φωνονίων του Cu στους 80° K. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στα αποτελέσματα της Μοριακής δυναμικής, ενώ οι κύκλοι στο πείραμα (δημ. 113).

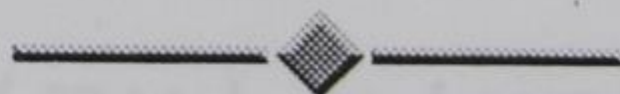
100



Σχήμα 6.5: Καμπύλη διασποράς φωνονίων του Ag στους 300° Κ. Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στα αποτελέσματα της Μοριακής Δυναμικής, ενώ οι κύκλοι στο πείραμα (δημ. 111).

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

φωνονίων. Οι προβλεφθείσες τιμές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για τον Ag και σε αποδεκτή συμφωνία για τον Cu. Παρά το γεγονός ότι δεν χρησιμοποιήσαμε πειραματικά δεδομένα για να καθορίσουμε τις απαραίτητες παραμέτρους της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, λάβαμε εφάμιλλη ακρίβεια με εκείνη που βρέθηκε με την κλασική προσέγγιση δεύτερης ροπής, στην οποία οι παράμετροι προσαρμόστηκαν σε πειραματικές ποσότητες. Όσον αφορά τον Au, το πρότυπο (μοντέλο) αποτυγχάνει να αναπαράγει κάποιες ιδιότητες εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Μία εκδοχή της αποτυχίας αυτής είναι ότι στο Au, επειδή παραλείψαμε την αλληλεπίδραση ιδιοστροφορμής-τροχιακού (spin-orbit) η ολική ενέργεια στην οποία βασίζονται οι παράμετροι δεν είναι ακριβείς. Αυτό το επιχείρημα καταρρίπτεται για δύο λόγους: α) Το γεγονός ότι και με παραμέτρους προσαρμοσμένες στο πείραμα πάλι η SMA αποτυγχάνει και β) η ακριβέστερη μέθοδος ισχυρής δέσμευσης των Mehl και Paraconstantopoulos⁸⁹, που επίσης βασίζεται σε ολικές ενέργειες με παράλειψη των αλληλεπιδράσεων ιδιοστροφορμής-τροχιακού, αλλά περιλαμβάνει τη δομή της ενεργειακής ζώνης είναι επιτυχής, όσον αφορά τουλάχιστον τις ενέργειες κενού και επιφανειών. Είναι βέβαια άγνωστο εάν αυτό το σχήμα θα δώσει σωστά τις ιδιότητες που εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Από τα ανωτέρω γίνεται φανερό ότι η αποτυχία για τον Au δεν οφείλεται στην ποιότητα των παραμέτρων της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, αλλά πιθανότατα στην ανεπάρκεια της προσέγγισης δεύτερης ροπής. Συμπεριλαμβάνοντας ροπές υψηλότερης τάξεως, η συμφωνία με το πείραμα θα πρέπει να βελτιωθεί. Η διαδικασία που περιγράψαμε μπορεί να επεκταθεί σε δυαδικά στοιχειομετρικά, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, ή ακόμη μη στοιχειομετρικά συστήματα, ειδικά σε περιπτώσεις, στις οποίες δεν υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, για να πάρουμε τις απαραίτητες παραμέτρους της μεθόδου.



7

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

«Πάντες άνθρωποι του ειδέναι ορέγονται φύσει»

Αριστοτέλης

7.1 Εισαγωγή

Είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο την εφαρμογή της μεθόδου ισχυρής δεσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής στα ευγενή μέταλλα με καθορισμό των παραμέτρων από υπολογισμούς πρώτων αρχών και όχι από πειραματικές ποσότητες. Σ' αυτό το κεφάλαιο, σαν συνέχεια του προηγούμενου, υιοθετούμε την ίδια διαδικασία υπολογισμού των παραμέτρων για κράματα Cu-Au. Μέχρι σήμερα οι απαραίτητες παράμετροι συνήθως ελαμβάνοντο με προσαρμογή στις πειραματικές τιμές της πλεγματικής σταθεράς, της ενέργειας συνοχής και των ελαστικών σταθερών^{35,110,79}. Για να καθορίσουμε τις παραμέτρους μας, κάναμε προσαρμογή της έκφρασης 5.1 στην ολική ενέργεια των μετάλλων Cu και Au και δύο στοιχειομετρικών κραμάτων Cu-Au σε συνάρτηση με τον όγκο, που

λάβουμε από υπολογισμούς πρώτων αρχών (APW). Πριν από την προσαρμογή μετατοπίσαμε τις καμπύλες της ολικής ενέργειας, έτσι ώστε στο ελάχιστο να δίνουν την πειραματική τιμή της ενέργειας συνοχής, τόσο για τα μέταλλα, όσο και για κάθε στοιχειομετρικό κράμα. Οι δεκαπέντε παράμετροι που υπολογίσαμε μ' αυτό τον τρόπο, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8 του πέμπτου κεφαλαίου.

Για να ελέγξουμε την ποιότητα των παραμέτρων μας, υπολογίσαμε το μέτρο ελαστικότητας (bulk modulus) και τις ελαστικές σταθερές των μετάλλων και των κραμάτων, που βρίσκονται γενικά σε καλή συμφωνία με το πείραμα¹¹⁴ και με άλλους θεωρητικούς υπολογισμούς⁸⁸⁻⁹⁰. Οι ανωτέρω υπολογισθείσες τιμές παρουσιάστηκαν στον πίνακα 5.9 του πέμπτου κεφαλαίου με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Ακόμη χρησιμοποιήσαμε τις παραμέτρους αυτές στην πρόβλεψη της ενέργειας συνοχής του κράματος CuAu σε δομή L1₀, όπως αναφέραμε στο πέμπτο κεφάλαιο. Για την πειραματική τιμή του λόγου $c/a = 0.926$ ⁸⁸ η ενέργεια που υπολογίστηκε είναι 3.72 eV με απόκλιση από την πειραματική τιμή 0.02eV (πειραματική τιμή ενέργειας 3.74eV⁸⁸). Περαιτέρω έλεγχος της ποιότητας των παραμέτρων γίνεται στο παρόν κεφάλαιο με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) σε διάφορες θερμοκρασίες. Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τα εξής: Στην παράγραφο 7.2 περιγράφονται οι λεπτομέρειες υπολογισμού. Στην παράγραφο 7.3 εκθέτουμε τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των πλεγματικών σταθερών και των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων των κραμάτων Cu₃Au και Au₃Cu, που ελήφθησαν με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Επίσης στην ίδια παράγραφο παρουσιάζουμε την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των δύο αυτών κραμάτων, καθώς και τις καμπύλες διασποράς φωνονίων του Cu₃Au. Τα ανωτέρω αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικές τιμές και άλλους υπολογισμούς. Τα συμπεράσματα τέλος, δίνονται στην παράγραφο 7.4.

7.2 Μέθοδος υπολογισμού

Η δομή των ενεργειακών ζωνών των μετάλλων Au, Cu και των κραμάτων Cu_3Au , Au_3Cu υπολογίστηκε με τη μέθοδο APW σε προσέγγιση «muffin-tin» και εκτέθηκε στο 4^ο κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα αυτά της APW χρησιμοποιήθηκαν στην έκφραση Janak²⁸ για τον υπολογισμό της ολικής ενέργειας σε συνάρτηση με την πλεγματική σταθερά. Η ενέργεια ανταλλαγής (exchange) και συσχετισμού (correlation) αναπτύχθηκαν σε προσέγγιση Hedin-Lundqvist¹⁵. Στη συνέχεια έγινε προσαρμογή της έκφρασης της ενέργειας (εξ. 5.1) στους ανωτέρω υπολογισμούς της ολικής ενέργειας σε συνάρτηση με τον όγκο, για τα δύο μέταλλα και τα δύο κράματα συγχρόνως (σχήμα 5.4). Από αυτήν την προσαρμογή πήραμε τις 15 παραμέτρους (πίνακας 5.8), τις οποίες χρησιμοποιήσαμε στη συνέχεια για τον υπολογισμό των μέτρων ελαστικότητας και των ελαστικών σταθερών (πίνακας 5.9), καθώς και για την εκτέλεση των προσομοιώσεων της Μοριακής Δυναμικής σε διάφορες θερμοκρασίες και τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών.

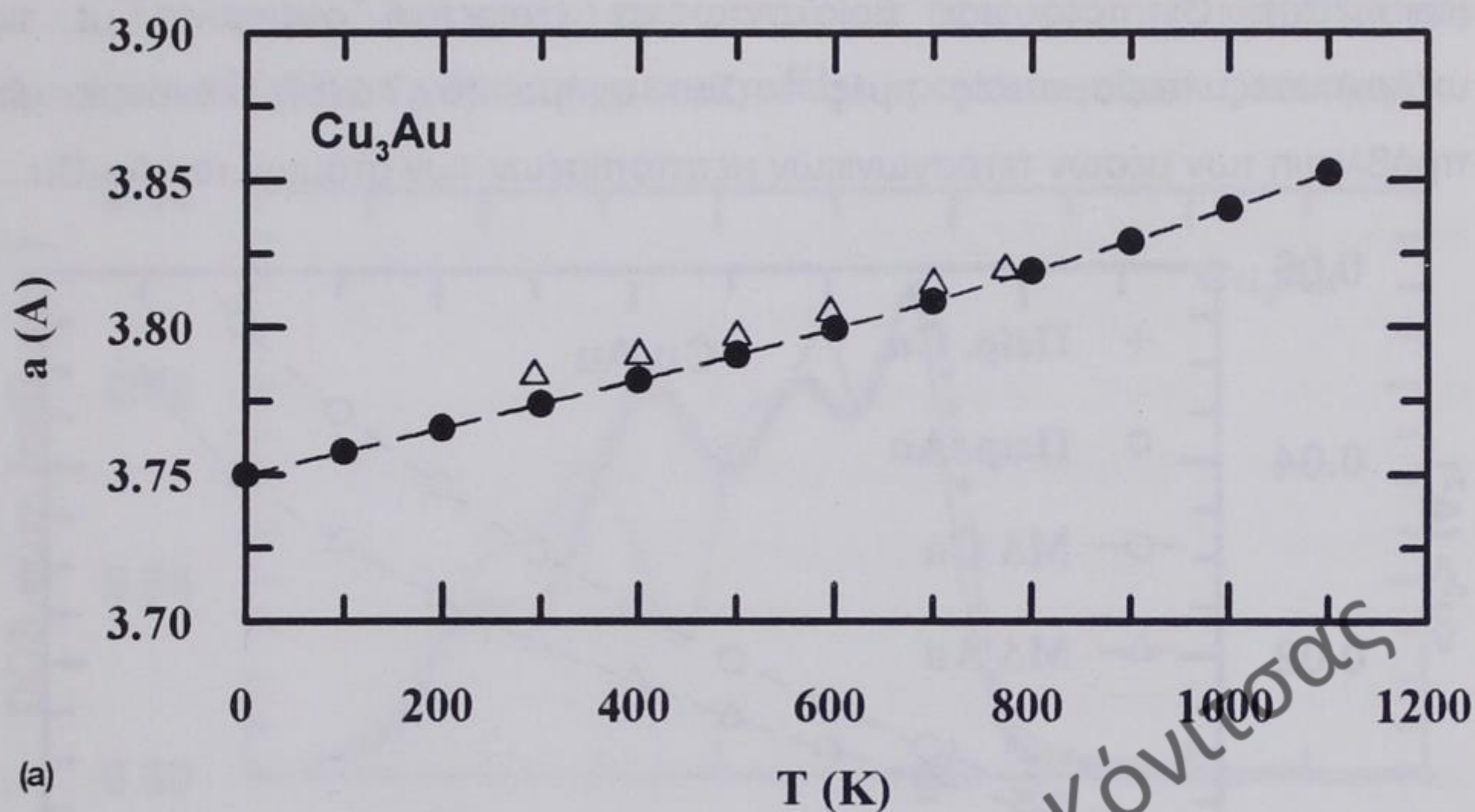
Χρησιμοποιήσαμε κανονικό στατιστικό σύνολο. Το σύστημα που δημιουργήσαμε αποτελείται από 4000 σωματίδια, διατεταγμένα επάνω σε ένα $L1_2$ πλέγμα μοναδιαίας κυψελίδας fcc με τα άτομα του Au στις γωνίες και τα άτομα του Cu στο κέντρο των επιφανειών για το κράμα Cu_3Au (αντίθετη τοποθέτηση των ατόμων Cu και Au έγινε για το κράμα Au_3Cu). Το σύστημα προσομοίωσης περιείχε 20 ατομικά επίπεδα με 200 άτομα το καθένα, στο οποίο επιβλήθηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώθηκαν με τον αλγόριθμο του Verlet, με χρονικό βήμα $\delta t = 5 \times 10^{-15} \text{s}$. Το σύστημα ισοροπήθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία εκτελώντας 1000 βήματα ολοκλήρωσης (5ps). Άλλα 5000 επιπρόσθετα βήματα (25ps) εκτελέστηκαν για να υπολογίσουμε τις χρονικές μέσες τιμές.

Οι τιμές της πλεγματικής σταθεράς σε κάθε θερμοκρασία εκλέχτηκαν έτσι ώστε η πίεση του συστήματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία να είναι

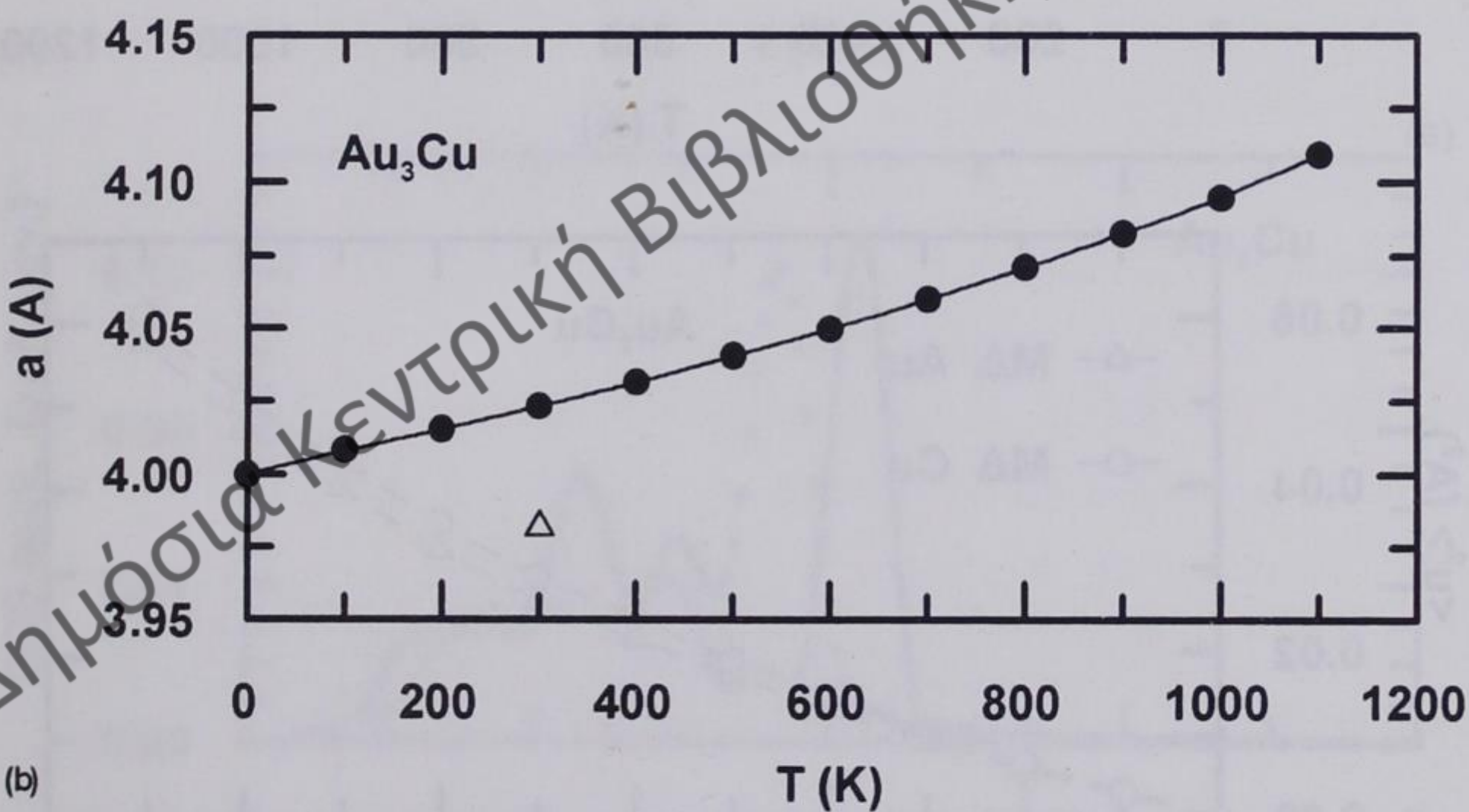
ιση με μηδέν, ενώ οι ατομικές μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις υπολογίστηκαν από την κατανομή της ατομικής πυκνότητας ανά επίπεδο. Οι πυκνότητες καταστάσεων φωνονίων υπολογίστηκαν με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας, ενώ οι καμπύλες διασποράς φωνονίων ελήφθησαν από τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων, για δεδομένη πόλωση και συγκεκριμένο διάνυσμα \mathbf{k} της ζώνης Brillouin, με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας και της θέσεως (σχέση 3.19). Συγκεκριμένα, οι καμπύλες διασποράς των φωνονίων έγιναν από τις συχνότητες που βρέθηκαν στις αντίστοιχες φασματικές πυκνότητες.

7.3 Αποτελέσματα

Υπολογίσαμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των πλεγματικών σταθερών των δύο κραμάτων (σχ. 7.1). Η καλύτερη συμφωνία υπήρξε στην περίπτωση του Cu_3Au με μέγιστη απόκλιση κατά 0.25 % μικρότερη από τις πειραματικές τιμές¹⁰⁴ (σχ. 7.1(a)). Υπενθυμίζουμε εδώ ότι η αντίστοιχη απόκλιση για τον καθαρό Cu είχε βρεθεί ίση με 1.9%. Η μείωση της απόκλισης μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των ατόμων του Au σε ποσοστό 25% στον κρύσταλλο, για τον οποίο το πρότυπό μας υπολογίζει αυξημένες τιμές της πλεγματικής του σταθεράς (σχ. 6.1(c))⁷⁷. Για τον Au_3Cu είχαμε απόκλιση (μεγαλύτερη τιμή) κατά 1.04% από την πειραματική τιμή⁸⁷ (σχ. 7.1(b)) στη θερμοκρασία δωματίου. Η απόκλιση όμως αυτή της πλεγματικής σταθεράς είναι λιγότερο δραματική από την αντίστοιχη απόκλιση του καθαρού χρυσού (σχ. 6.1 (c)), πράγμα σύμφωνο με την υποεκτίμηση και υπερεκτίμηση, που κάνει το πρότυπό μας για τιμές της πλεγματικής σταθεράς του Cu και του Au αντίστοιχα.



(a)

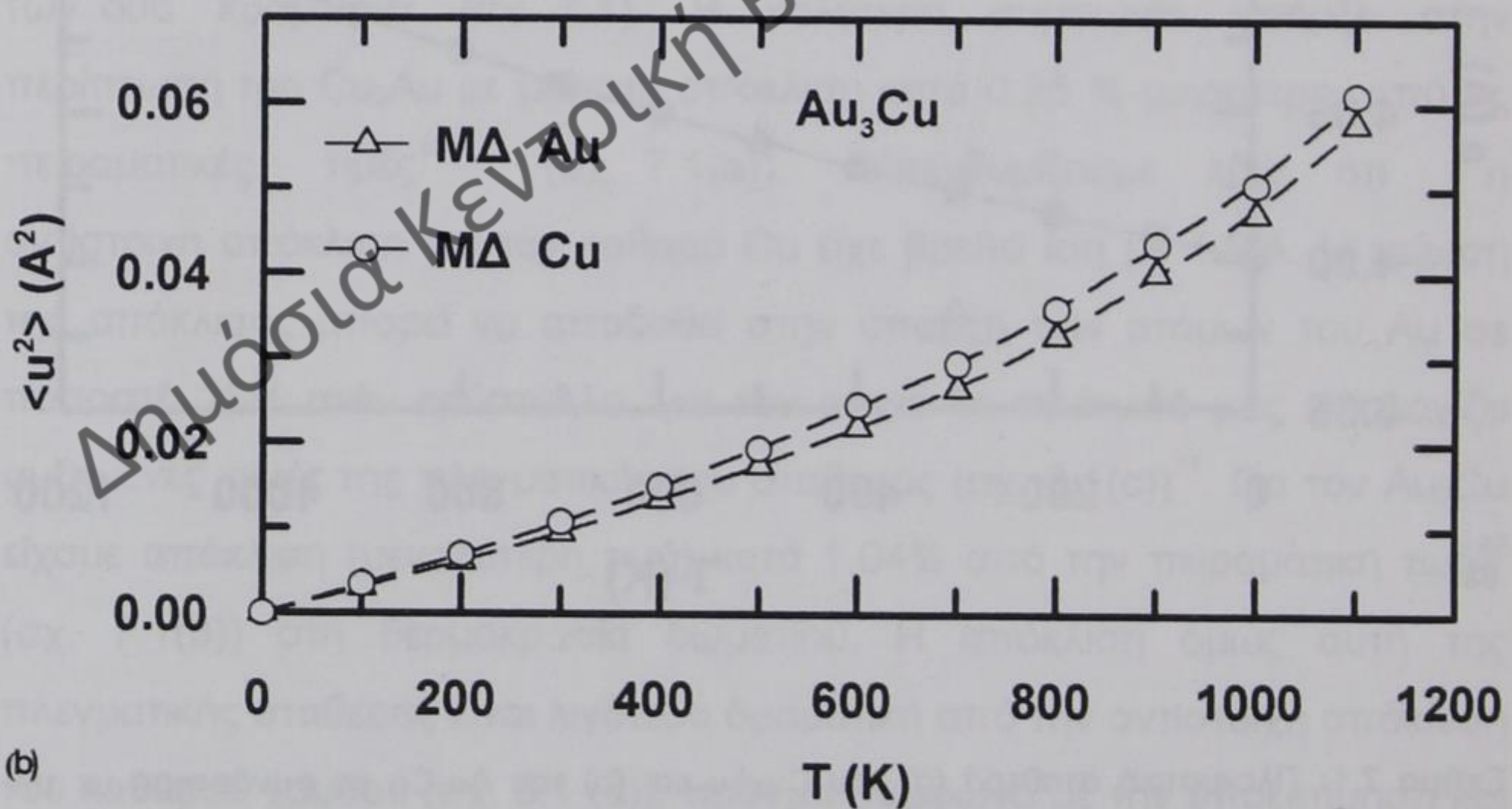
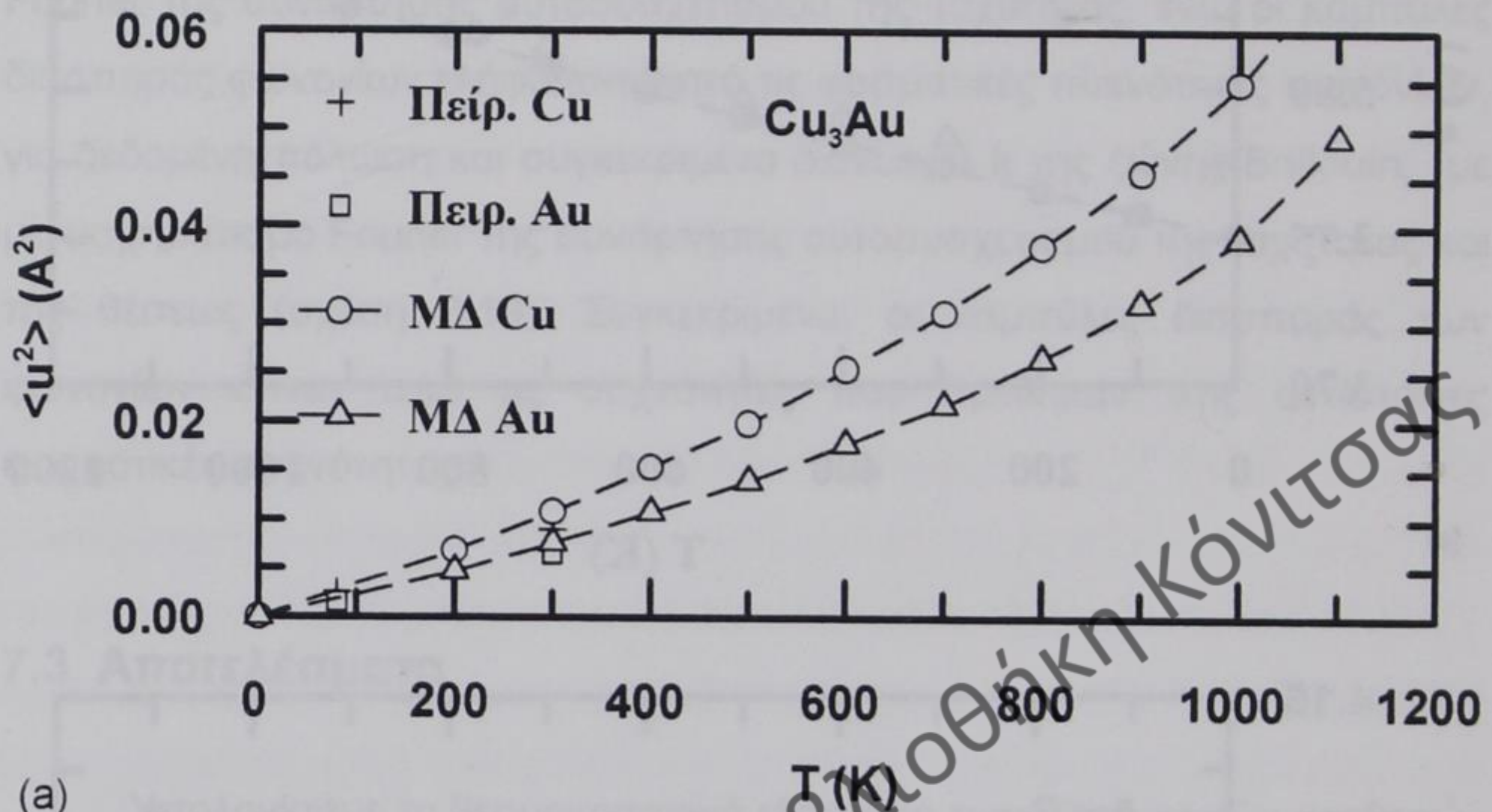


(b)

Σχήμα 7.1: Πλεγματική σταθερά (α) του Cu_3Au και (b) του Au_3Cu σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Κύκλοι: αποτελέσματα μοριακής δυναμικής. Τρίγωνα: Πειραματικές τιμές.

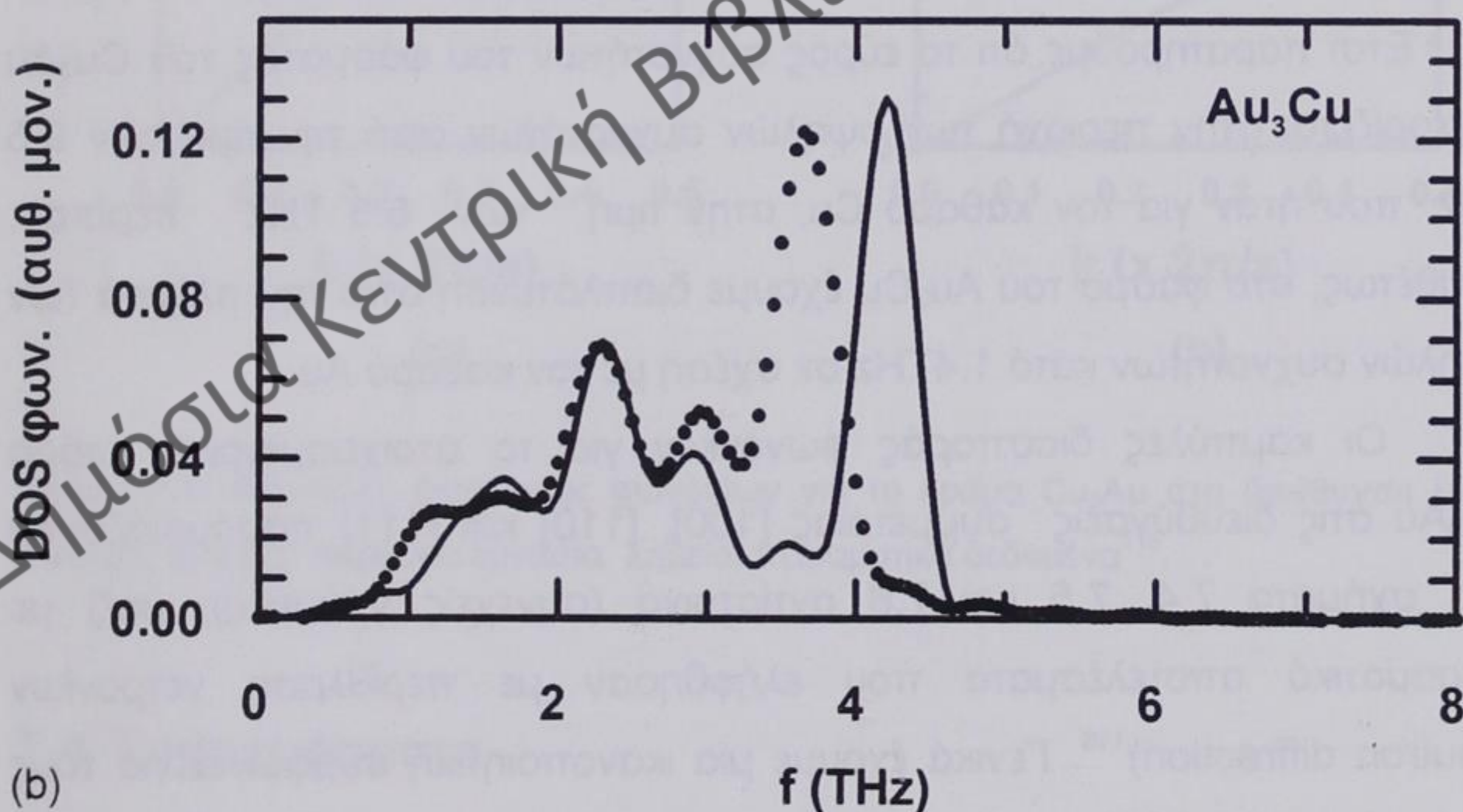
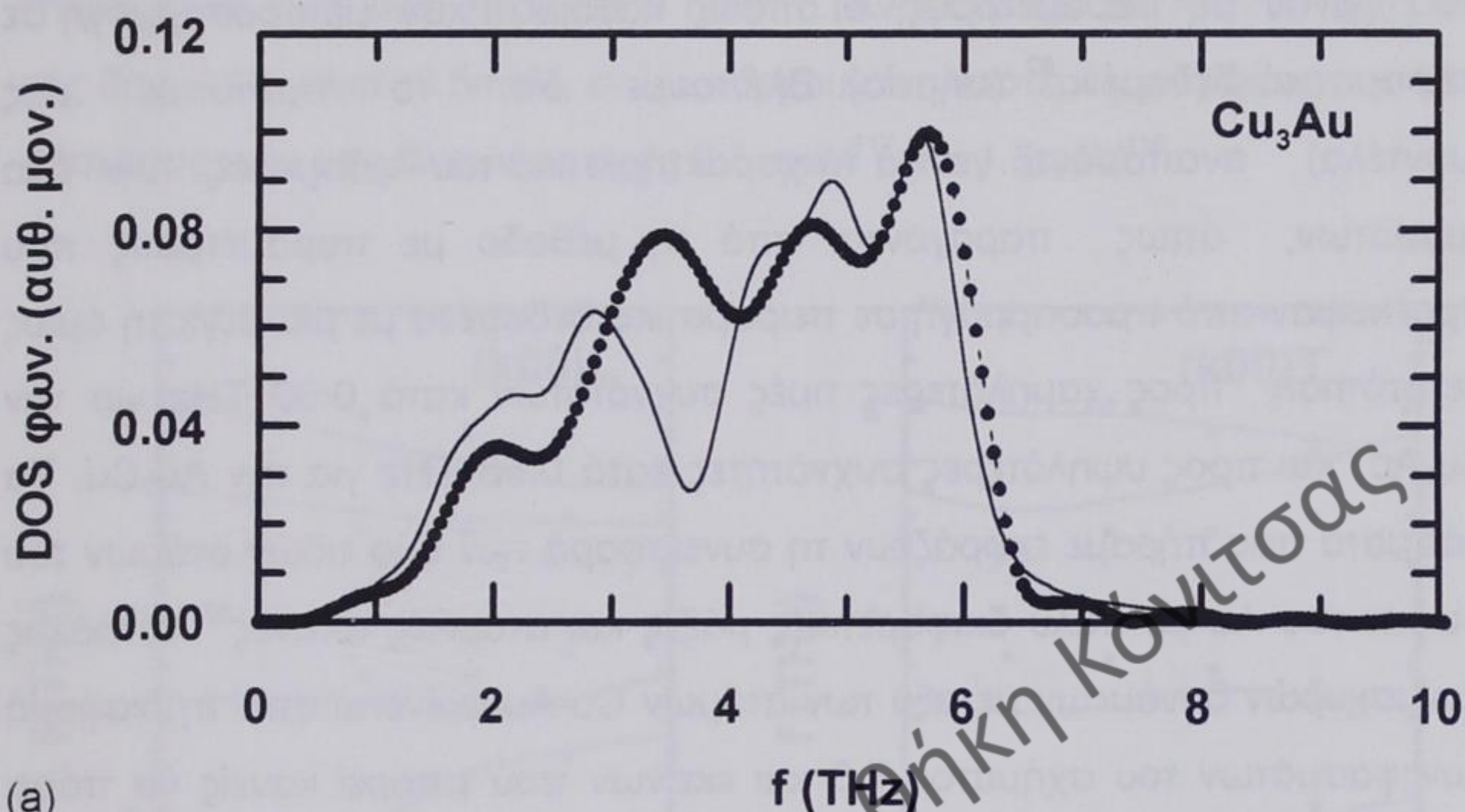
Εξάλλου υπολογίσαμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων των ατόμων για το κράμα του Cu_3Au

(σχ.7.2(α)). Οι τιμές μας βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις υπάρχουσες πειραματικές τιμές¹¹⁵. Στο σχήμα (σχ.7.2(b)) κάνουμε μία πρόβλεψη των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων των ατόμων του Au_3Cu .



Σχήμα 7.2: Μέσες ατομικές τετραγωνικές μετατοπίσεις, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (a) του Cu_3Au και (b) του Au_3Cu .

Στο σχήμα 7.3(a) και (b) παρουσιάζουμε τις πυκνότητες καταστάσεων φωνονίων (DOS) των δύο στοιχειομετρικών κραμάτων Cu_3Au και Au_3Cu ,

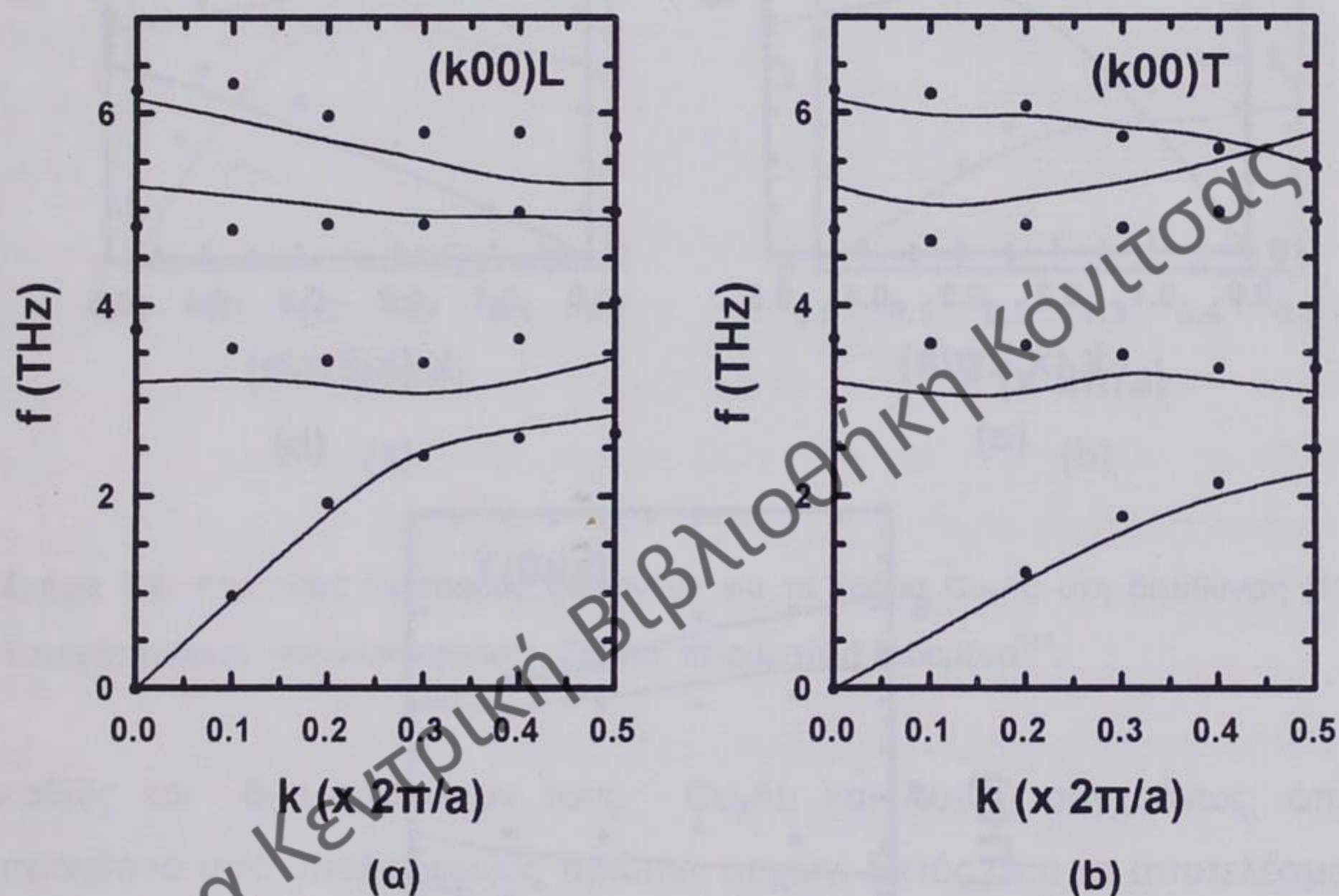


Σχήμα 7.3: Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων για (a) Cu_3Au και (b) Au_3Cu . Συνεχής γραμμή: αποτελέσματα από παραμέτρους του πίνακα 5.8. Σημεία: αποτελέσματα από παραμέτρους με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα⁸².

στους 300^oK (συνεχείς γραμμές) με τη χρήση των παραμέτρων του πίνακα 5.8, καθώς και τις αντίστοιχες πυκνότητες, που πήραμε από υπολογισμούς που έγιναν με παραμέτρους, οι οποίες καθορίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα⁸² (σημεία). Βλέπουμε ότι το πρότυπό μας (μοντέλο) αναπαράγει γενικά τα χαρακτηριστικά του φάσματος των δύο κραμάτων, όπως παράγονται από τη μέθοδο με παραμέτρους που προέκυψαν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα με μία μέγιστη όμως μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές συχνοτήτων κατά 0.60 THz για τον Cu₃Au και προς υψηλότερες συχνότητες κατά 0.55 THz για τον Au₃Cu. Τα φάσματα που πήραμε εκφράζουν τη συνεισφορά των δύο ειδών ατόμων του Cu και του Au με πολύ διαφορετικές μάζες και ατομικές ακτίνες⁸². Ο ρόλος των ισχυρών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων Cu-Au φαίνεται από τη διαφορά των φασμάτων του σχήματος 7.3 και εκείνων που μπορεί κανείς να πάρει από το συνδυασμό των φασμάτων των καθαρών μετάλλων (σχ. 6.3 (α) και (c)). Έτσι παρατηρούμε ότι το εύρος συχνοτήτων του φάσματος του Cu₃Au περιορίζεται στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων από την τιμή των 9.5 THz, που ήταν για τον καθαρό Cu, στην τιμή των 6.8 THz περίπου. Αντιθέτως, στο φάσμα του Au₃Cu έχουμε διαπλάτυνση από την πλευρά των υψηλών συχνοτήτων κατά 1.4THz σε σχέση με τον καθαρό Au.

Οι καμπύλες διασποράς φωνονίων για το στοιχειομετρικό κράμα Cu₃Au στις διευθύνσεις συμμετρίας [100], [110] και [111] παρουσιάζονται στα σχήματα 7.4, 7.5 και 7.6 αντίστοιχα (συνεχείς γραμμές), μαζί με πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν με περίθλαση νετρονίων (neutron diffraction)¹¹⁶. Γενικά έχουμε μία ικανοποιητική συμφωνία για τους περισσότερους κλάδους. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις, όπως στους δύο ανώτερους εγκάρσιους κλάδους στη διεύθυνση [100], όπου η απόκλιση είναι τέτοια ώστε να έχουμε τομή των κλάδων αυτών και έτσι να μη μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους (σχ. 7.4 (b)). Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση της δημ. 110, όπου οι παράμετροι ελήφθησαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Το

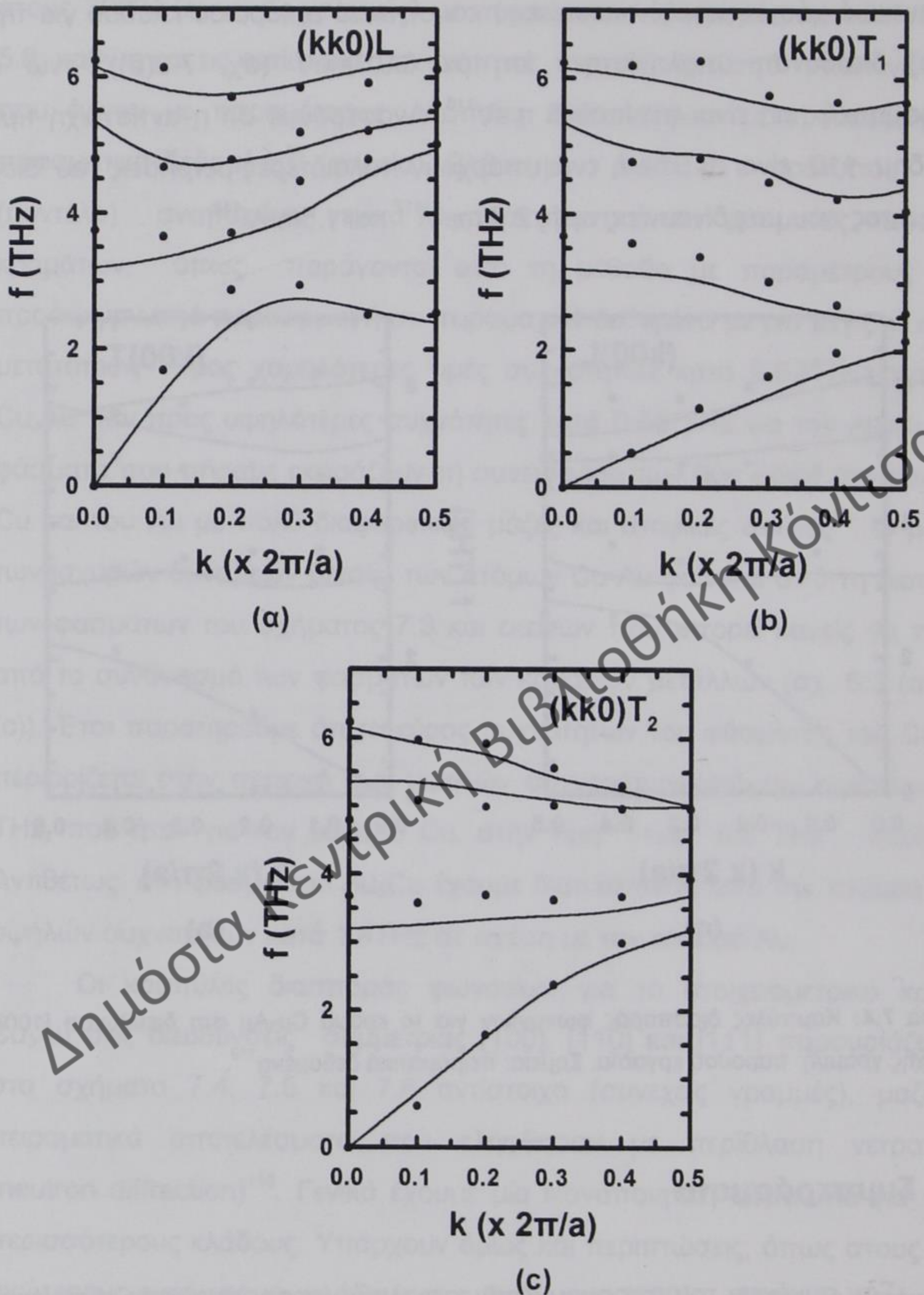
ενεργειακό χάσμα μεταξύ ακουστικού και οπτικού εγκάρσιου κλάδου για την [111] διεύθυνση υπολογίστηκε ίση με 8.9 meV (σχ. 7.6(b)), ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 8 meV^{116} . Αναφέρουμε ότι η αντίστοιχη τιμή της δημ. 110 είναι 3.5 meV , ενώ υπάρχουν παλαιότερες μετρήσεις του ίδιου χάσματος που μας δίνουν τις τιμές 2.5 meV^{117} και 1.5 meV^{118} .



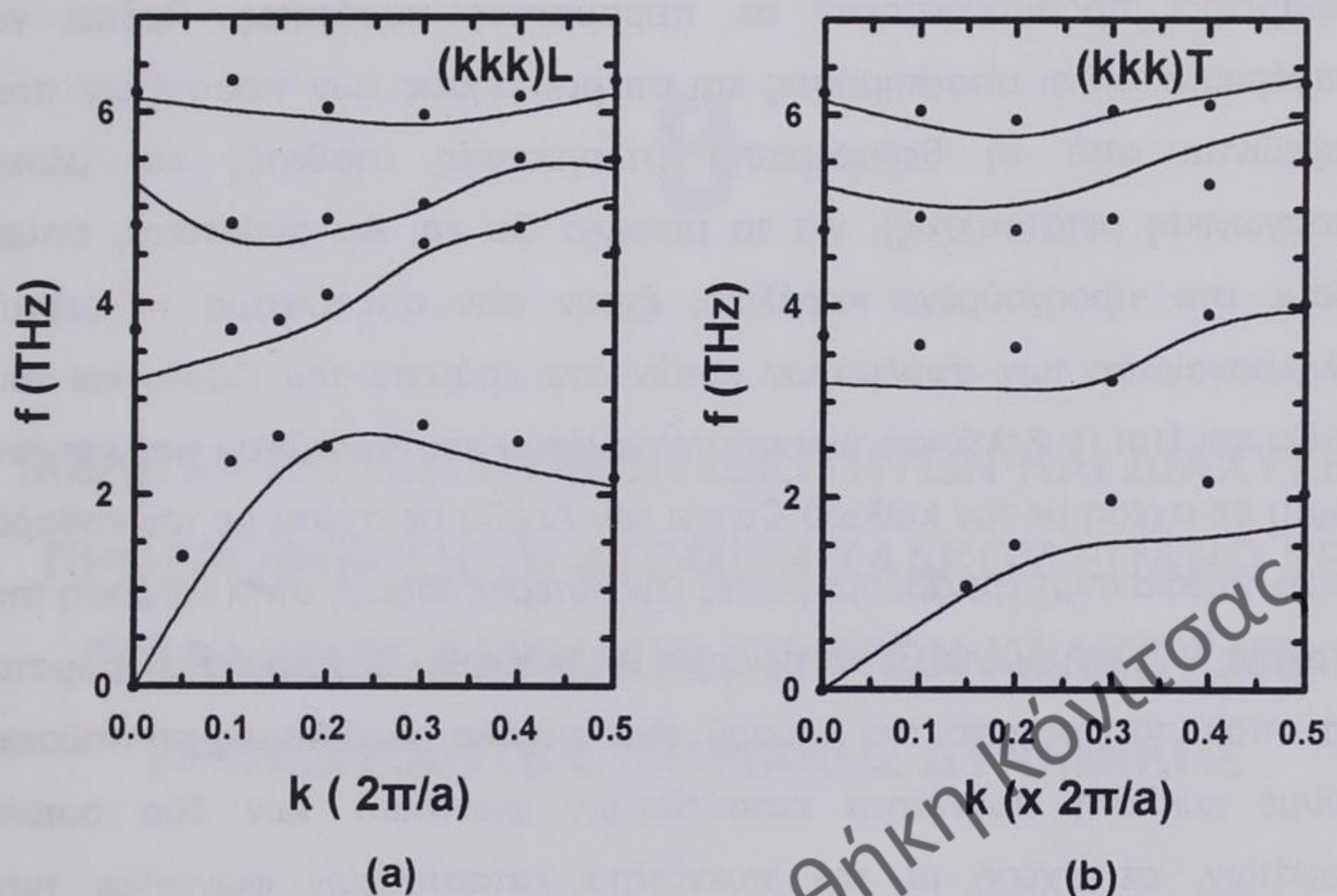
Σχήμα 7.4: Καμπύλες διασποράς φωνονίων για το κράμα Cu_3Au στη διεύθυνση [100]. Συνεχής γραμμή: παρούσα εργασία. Σημεία: πειραματικά δεδομένα¹¹⁶.

7.4 Συμπεράσματα

Σαν συνέχεια του προηγούμενου κεφαλαίου εφαρμόσαμε το εμπειρικό δυναμικό της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής για κράματα Cu-Au. Οι παράμετροι υπολογίστηκαν με προσαρμογή της αντίστοιχης έκφρασης στην ολική ενέργεια των μετάλλων Cu και Au



Σχήμα 7.5: Καμπύλες διασποράς φωνονίων για το κράμα Cu_3Au στη διεύθυνση [110]. Συνεχής γραμμή: παρούσα εργασία. Σημεία: πειραματικά δεδομένα¹¹⁶.



Σχήμα 7.6: Καμπύλες διασποράς φωνονίων για το κράμα Cu_3Au στη διεύθυνση [111]. Συνεχής γραμμή: παρούσα εργασία. Σημεία: πειραματικά δεδομένα¹¹⁶.

καθώς και δύο κραμάτων τους, Cu_3Au και Au_3Cu συγχρόνως, όπως προκύπτει από υπολογισμούς πρώτων αρχών. Εκτός από τα αποτελέσματα που αναφέραμε στο πέμπτο κεφάλαιο, (μέτρα ελαστικότητας και ελαστικές σταθερές των κραμάτων Cu_3Au και Au_3Cu καθώς και πρόβλεψη της ενέργειας συνοχής του κράματος CuAu σε δομή $L1_0$), εκτελέσαμε επιπλέον προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε διάφορες θερμοκρασίες για να καθορίσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση των πλεγματικών σταθερών και των ατομικών μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων, των κραμάτων Cu_3Au και Au_3Cu . Επίσης, βρήκαμε την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των δύο αυτών κραμάτων και τις καμπύλες διασποράς φωνονίων του Cu_3Au . Οι προβλεφθείσες τιμές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για τον Cu_3Au και για τον Au_3Cu , ενώ είναι εφάμιλλες με εκείνες που βρέθηκαν με την κλασσική προσέγγιση δεύτερης ροπής, στην οποία οι

παράμετροι προσαρμόστηκαν σε πειραματικές ποσότητες. Πρέπει να αναφέρουμε ότι οι υποεκτιμήσεις και υπερεκτιμήσεις των ποσοτήτων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (πλεγματικές σταθερές και μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις), για τα μέταλλα Cu και Au αντίστοιχα, όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, έχουν σαν αποτέλεσμα τη μερική αλληλοαναίρεση των σφαλμάτων αυτών στα κράματα του Cu_3Au και του Au_3Cu και έτσι τη βελτίωση των αποτελεσμάτων του προτύπου μας για τον Cu_3Au σε σχέση με τον καθαρό Cu και του Au_3Cu σε σχέση με τον καθαρό Au. Αν βέβαια συμπεριλάβουμε ροπές υψηλότερης τάξεως στην έκφραση της ενέργειας⁷⁷, η συμφωνία με το πείραμα θα βελτιωθεί ιδιαίτερα στα κράματα στα οποία το ποσοστό του χρυσού είναι μεγάλο. Αντίστοιχες επιπτώσεις έχουμε και στη πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των δύο αυτών κραμάτων, σε σχέση με την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των μετάλλων, λόγω της συμπεριφοράς του προτύπου μας στα μέταλλα. Ολοκληρώνοντας το κεφάλαιο αυτό μπορούμε να επιβεβαιώσουμε το συμπέρασμα του έκτου κεφαλαίου ότι το πρότυπο που παρουσιάσαμε, εφαρμόζεται σε δυαδικά στοιχειομετρικά ή ακόμη και σε μη στοιχειομετρικά συστήματα, ειδικά σε περιπτώσεις στις οποίες δεν υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για να πάρουμε τις απαραίτητες παραμέτρους με προσαρμογή σ' αυτά τα δεδομένα.



8

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

*« Παιδεία μεν και πόνου πολλού και χρόνου μακρού και δαπάνης ου
μικράς»
Λουκιανός*

8.1 Εισαγωγή

Η συμπεριφορά των μεταλλικών επιφανειών και των προσροφημένων ατόμων επάνω σ' αυτές είναι θεμελιώδους σημασίας σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών (επιταξιακή ανάπτυξη λεπτών υμενίων, ετερογενής κατάλυση κλπ.)^{119,120}. Πολλές εργασίες έχουν γίνει πρόσφατα με σκοπό τη μελέτη των ταλαντωτικών¹²¹⁻¹²⁹ και των ιδιοτήτων μεταφοράς¹³⁰⁻¹³⁵ των χαμηλών δεικτών επιφανειών με ή χωρίς προσροφημένα άτομα. Οι πειραματικές και θεωρητικές αυτές μελέτες των ταλαντωτικών ιδιοτήτων των fcc επιφανειών έχουν δείξει ότι η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων επιφάνειας (Density of States- DOS) είναι γενικά διαφορετική από αυτή του εσωτερικού κρυστάλλου (bulk) ειδικά για τις (001) και (110) επιφάνειες, ενώ για διευθύνσεις

παράλληλες στην επιφάνεια (111) οι διαφορές είναι μικρότερες. Είναι φανερό ότι αυτό οφείλεται στο χαρακτήρα πυκνής διάταξης αυτής της επιφάνειας, η οποία διατηρεί τα βασικά χαρακτηριστικά του όγκου στην πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων επιφάνειας. Πράγματι, γι' αυτές τις επιφάνειες έχουν παρατηρηθεί μετατοπίσεις συχνοτήτων, οι οποίες έχουν αποδοθεί¹²⁴⁻¹²⁶ στην ύπαρξη τοπικών πιέσεων (stresses) και στις αλλαγές των σταθερών των δυνάμεων των ατόμων της επιφάνειας. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής βασισμένες σε διάφορα πρότυπα (μοντέλα) δυναμικού αλληλεπιδράσεων αναπαράγουν την ταλαντωτική συμπεριφορά αυτών των επιφανειών. Τα δυναμικά εκείνα, που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πολλών σωματιδίων, αναπαράγουν καλύτερα τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας σε σχέση με τα χαρακτηριστικά που αναπαράγονται από δυναμικά δύο σωματιδίων. Επίσης, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη μέθοδο εμπεδωμένου ατόμου (Embedded Atom Method-EAM), προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, από εκείνα που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας δυναμικό Finnis-Sinclair (FS). Αυτές οι δύο μέθοδοι υπερεκτιμούν¹²⁸ τους επιφανειακούς εφησυχασμούς και υποεκτιμούν τις παρατηρούμενες μετατοπίσεις των συχνοτήτων των φωνονίων. Επιπλέον, σε πρόσφατη μελέτη Μοριακής Δυναμικής που στηρίχτηκε σε ένα δυναμικό, βασισμένο στη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, έχει δείξει⁵⁵ ότι τα προσροφημένα άτομα μεταβάλλουν τον ταλαντωτικό χαρακτήρα της επιφάνειας (001) του χαλκού, εισάγοντας νέες κορυφές και αλλάζοντας τους υπάρχοντες επιφανειακούς τρόπους ταλάντωσης.

Μία άλλη ποσότητα από την οποία μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικές με τις ταλαντωτικές ιδιότητες, είναι οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις (mean square displacements-MSD), οι οποίες σχετίζονται άμεσα με το συντελεστή Debye-Waller. Και σ' αυτήν την περίπτωση βρέθηκε ότι οι επιφανειακές μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις διαφέρουν σημαντικά^{129,133,79,78} από εκείνες του όγκου. Αυτό το φαινόμενο

αποδίδεται είτε στην πρόωρη επιφανειακή τήξη¹³³, είτε στη μή αρμονικότητα του δυναμικού¹²⁹ που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Εξάλλου η αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων σε επιφάνειες χαλκού χαμηλών δεικτών είναι ένα άλλο πολύ σημαντικό φαινόμενο, που έχει μελετηθεί διεξοδικά^{130-132,134,135}. Από αυτές τις μελέτες, συγκεντρώνοντας την προσοχή μας στην περίπτωση του χαλκού που συνήθως χρησιμοποιείται σαν πρότυπο, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οποιοδήποτε δυναμικό και αν χρησιμοποιηθεί, τα προσροφημένα άτομα διαχέονται ευκολότερα επάνω στην επιφάνεια (111), σε σχέση με τις άλλες δύο επιφάνειες χαμηλών δεικτών, δηλαδή την (100) και την (110). Αυτό είναι κάτι που αναμενόταν, εφόσον αυτή η επιφάνεια είναι περισσότερο πυκνής διατάξεως και έτσι, αφενός η δημιουργία προσροφημένου ατόμου απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια και αφετέρου περιμένει κανείς ότι το προσροφημένο άτομο θα είναι λιγότερο δεσμευμένο από τα άτομα της επιφάνειας.

Στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής με δυναμικό αλληλεπίδρασης βασισμένο στη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, με παραμέτρους που έχουν προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα, για να μελετήσουμε συστηματικά τις ταλαντωτικές ιδιότητες και τη διάχυση ατόμων Cu σε επιφάνειες χαμηλών δεικτών Cu. Πρέπει να αναφέρουμε ότι ο λόγος της χρήσεως δυναμικού που προσαρμόστηκε σε πειραματικά δεδομένα και όχι σε υπολογισμούς πρώτων αρχών, όπως έγινε στο έκτο και έβδομο κεφάλαιο, είναι ότι το παρόν κεφάλαιο καθώς και τα δύο επόμενα προηγήθηκαν χρονικά σε σχέση με την ιδέα της χρήσεως θεωρητικών υπολογισμών για την προσαρμογή του δυναμικού πολλών σωματιδίων σ' αυτούς.

Η διάρθρωση του κεφαλαίου αυτού είναι η εξής: Στην παράγραφο 8.2 αναφερόμαστε στις ταλαντωτικές ιδιότητες και στη διάχυση προσροφημένων ατόμων χαλκού επάνω στην επιφάνεια (001) του χαλκού. Στην παράγραφο 8.3 αναφερόμαστε στις αντίστοιχες ιδιότητες προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) του χαλκού, κάνοντας συγχρόνως σύγκριση με

τα αποτελέσματα στη (001) επιφάνεια. Τέλος, η διάχυση των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (110) αναλύεται στην παράγραφο 8.4. Σε κάθε παράγραφο εξάγονται και τα ανάλογα συμπεράσματα για την κάθε επιφάνεια.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

8.2 Μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και της διάχυσης των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (001) του χαλκού.

Σ' αυτή την παράγραφο εστιάζουμε την προσοχή μας στην επιφάνεια (001) του χαλκού, που περιέχει προσροφημένα άτομα χαλκού, για τα οποία μελετήσαμε τις ταλαντωτικές ιδιότητές τους και τους μηχανισμούς διάχυσης. Οι βασικές αιτίες που μας έδωσαν το κίνητρο γι' αυτήν την εργασία, μπορούν να συνοψιστούν στα εξής: Ένα από τα κυριότερα εργαλεία για τη μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός μετάλλου είναι η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων (Phonon density of states-DOS) και η φασματική πυκνότητα φωνονίων (Spectral density-SD). Ενώ υπάρχουν αρκετές εργασίες, που έχουν σχέση με την καθαρή επιφάνεια του Cu(001)^{128,136,137}, μελέτες αναφερόμενες στην επιφάνεια με προσροφημένα άτομα είναι πολύ περιορισμένες^{138,122}. Από την άλλη πλευρά, οι πειραματικές μέθοδοι που έχουν σχέση με την αυτοδιάχυση (self-diffusion) επάνω στην επιφάνεια του Cu(001), όπως η σκέδαση ατομικής δέσμης ηλίου (helium-atom-beam scattering)^{139,140} και η ιοντική σκέδαση χαμηλής ενέργειας (low-energy ion scattering-LEIS)¹⁴¹, δεν διακρίνουν ποιος είναι ο κύριος μηχανισμός διάχυσης, μεταπήδηση ή ανταλλαγή (hopping or exchange). Θεωρητικοί υπολογισμοί, όπως της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου (Embedded-Atom-Method, EAM) και παρόμοιων μεθόδων, δίνουν αντιφατικά αποτελέσματα. Στη δημοσίευση 132 ο μηχανισμός της μεταπήδησης βρέθηκε να είναι ο επικρατέστερος. Ωστόσο, όταν λαμβάνεται υπόψη η κινητική ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού (exchange-correlation energy), ο μηχανισμός ανταλλαγής βρέθηκε να είναι ο επικρατέστερος^{134,142}. Πρόσφατα, υπολογισμοί πρώτων αρχών (ab-initio)¹¹⁹ βασισμένοι στη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής των Car-Parrinello βρήκαν το μηχανισμό της μεταπήδησης να επικρατεί έναντι του μηχανισμού ανταλλαγής.

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάζουμε, κατ' αρχήν, τα αποτελέσματα της φασματικής πυκνότητας φωνονίων των προσροφημένων ατόμων του χαλκού επάνω στην επιφάνεια (001) του χαλκού, που ελήφθησαν με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής βασισμένες σε δυναμικό πολλών σωματιδίων¹⁸, προσαρμοσμένο στην περίπτωση του χαλκού (εξ. 5.1). Τη μελέτη αυτή έχουμε παρουσιάσει με συντομία στη δημοσίευση 143. Βρέθηκε ότι η παρουσία των προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια αναδεικνύεται κυρίως με νέους τρόπους δόνησης, ανεξάρτητους από το διάνυσμα \mathbf{k} της ζώνης Brillouin (dispersionless vibrational). Επιπροσθέτως, οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των προσροφημένων ατόμων κάθετα στην επιφάνεια είναι ίσες με εκείνες των ατόμων της επιφάνειας μέχρι τους 700° K, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες αυτές γίνονται μεγαλύτερες. Επιπλέον, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των αυθόρμητα δημιουργούμενων ζευγών προσροφημένου ατόμου-οπής (ατέλειες), που επιδεικνύουν συμπεριφορά Arrhenius, ισχύει δηλαδή

$$\langle c \rangle = \langle c_0 \rangle \exp(-E/k_B T) \quad (8.1)$$

όπου $\langle c \rangle$ η μέση συγκέντρωση των αυθόρμητα δημιουργούμενων ζευγών προσροφημένου ατόμου-οπής, E η ενέργεια ενεργοποίησης, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης η τιμή της οποίας βρέθηκε να είναι σε πολύ καλή συμφωνία με υπολογισμούς ελαχιστοποίησης της ενέργειας ($T=0^\circ$ K).

Σε ότι αφορά τη διάχυση σ' αυτή την επιφάνεια, λεπτομερειακή ανάλυση τροχιών αποκαλύπτει πολλούς μηχανισμούς διάχυσης, από τους οποίους οι περισσότεροι συχνόι υπολογίστηκαν και αναλύθηκαν εκτενέστερα. Με την ανάλυση αυτή βρέθηκε ότι ο μηχανισμός της μεταπήδησης είναι ενεργειακά προτιμητέος σε σχέση με το μηχανισμό ανταλλαγής και ότι οι περισσότεροι πολύπλοκοι τύποι μηχανισμών ανταλλαγής (συμμετοχή περισσοτέρων του ενός ατόμων της επιφάνειας) απαιτούν σχεδόν την ίδια

ενέργεια μετανάστευσης (migration energy), με εκείνη του απλού μηχανισμού ανταλλαγής.

8.2.1 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Η δυναμική συμπεριφορά της επιφάνειας (001) του χαλκού μελετήθηκε χρησιμοποιώντας κλασσική Μοριακή Δυναμική, σε μικροκανονικό σύνολο και ένα σύστημα αποτελούμενο από 4500 σωματίδια, διατεταγμένα σε ένα πλέγμα εδροκεντρωμένο (fcc). Επιβλήθηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες στις τρεις διευθύνσεις του χώρου παράλληλα με τους $[1\bar{1}0]$, $[110]$ και $[001]$ κρυσταλλογραφικούς άξονες. Λαμβάνοντας τις διαστάσεις του συστήματος δύο φορές μεγαλύτερες από το πάχος κατά μήκος της z διεύθυνσης, παράγεται μία ψευδοάπειρη πλάκα οριοθετημένη από δύο ελεύθερες επιφάνειες παράλληλες στα (001) επίπεδα. Το πρότυπο του κρυστάλλου είναι κατασκευασμένο από 20 ατομικά επίπεδα, παράλληλα στις ελεύθερες επιφάνειες που περιέχουν 225 άτομα το καθένα. Οι ατομικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται από ένα δυναμικό πολλών σωματιδίων¹⁸, το οποίο αναπαράγει επιτυχώς τις ιδιότητες όγκου και επιφάνειας του χαλκού^{18,78}. Οι παράμετροι του χαλκού έχουν υπολογισθεί με προσαρμογή (fitting) στην ενέργεια συνοχής, πλεγματική σταθερά και ελαστικές σταθερές του χαλκού συμπεριλαμβάνοντας αλληλεπιδράσεις μέχρι τους πέμπτους γείτονες. Η παρουσίαση της έκφρασης του δυναμικού και των παραμέτρων έγινε στο πέμπτο κεφάλαιο. Οι Νευτώνειες εξισώσεις κίνησης ολοκληρώθηκαν με τον αλγόριθμο του Verlet, ενώ η εκλογή χρονικού βήματος 10^{-14} sec εξασφάλισε διακύμανση της ολικής ενέργειας ίση με $\delta E/E \cong 10^{-5}$. Για να αυξηθεί η στατιστική ακρίβεια χρησιμοποιήσαμε 10 ανεξάρτητες τροχιές των 10ps, παραγόμενες από διαφορετικές αρχικές συνθήκες.

Οι ταλαντωτικές ιδιότητες της επιφάνειας με προσροφημένα άτομα μελετήθηκαν για μια κάλυψη 4% σε κάθε ελεύθερη επιφάνεια, που αποκλείει πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων ατόμων. Η φασματική πυκνότητα φωνονίων για δεδομένη πόλωση και καθορισμένο διάνυσμα της επιφάνειας της ζώνης Brillouin, υπολογίστηκε με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας-θέσης (εξ. 3.19)⁵⁵ σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των ατόμων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων κάθετα στο (001) επίπεδο, καθορίστηκαν με βάση την ανά επίπεδο κατανομή (profile) των ατομικών πυκνοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες (εξ. 3.15).

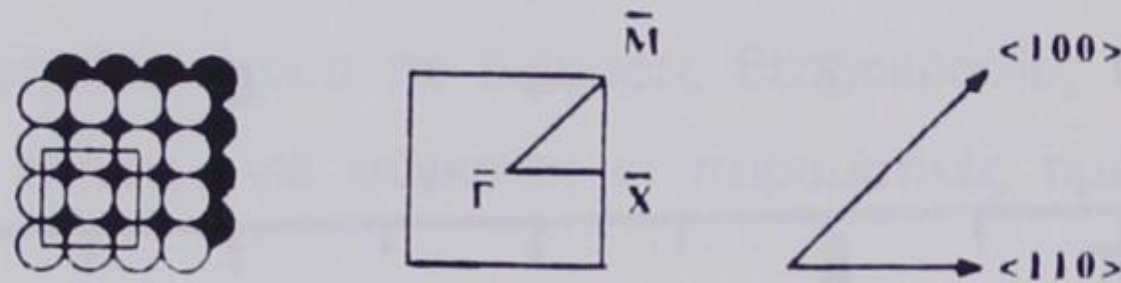
Με σκοπό να μελετηθεί η διάχυση ενός προσροφημένου ατόμου χαλκού, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα αποτελούμενο από 2560 άτομα (40 ατομικά επίπεδα παράλληλα στις ελεύθερες επιφάνειες, περιέχοντας καθένα 64 άτομα). Ένα προσροφημένο άτομο τοποθετήθηκε σε κάθε ελεύθερη επιφάνεια. Το χρονικό βήμα ήταν ίσο με 2×10^{-15} sec. Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις στην περιοχή των 700-1100° K. Με σκοπό να εξασφαλισθεί ικανοποιητικός αριθμός γεγονότων διάχυσης για τις χαμηλές θερμοκρασίες, το χρονικό μήκος της προσομοίωσης το λάβαμε ίσο περίπου με 1 ns. Η συχνότητα κάθε μηχανισμού διάχυσης (jump frequency) υπολογίστηκε από τον αριθμό των γεγονότων διάχυσης των προσροφημένων ατόμων.

8.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

A. Ταλαντωτικές ιδιότητες

Στο σχήμα 8.1 παραθέτουμε τη γεωμετρική διάταξη των ατόμων της επιφάνειας fcc(100), τη ζώνη Brillouin της επιφάνειας και τις κύριες διευθύνσεις στο επιφανειακό επίπεδο⁷. Στο σχήμα 8.2(a) παρουσιάζουμε τη φασματική πυκνότητα φωνονίων της καθαρής επιφάνειας (001) του χαλκού

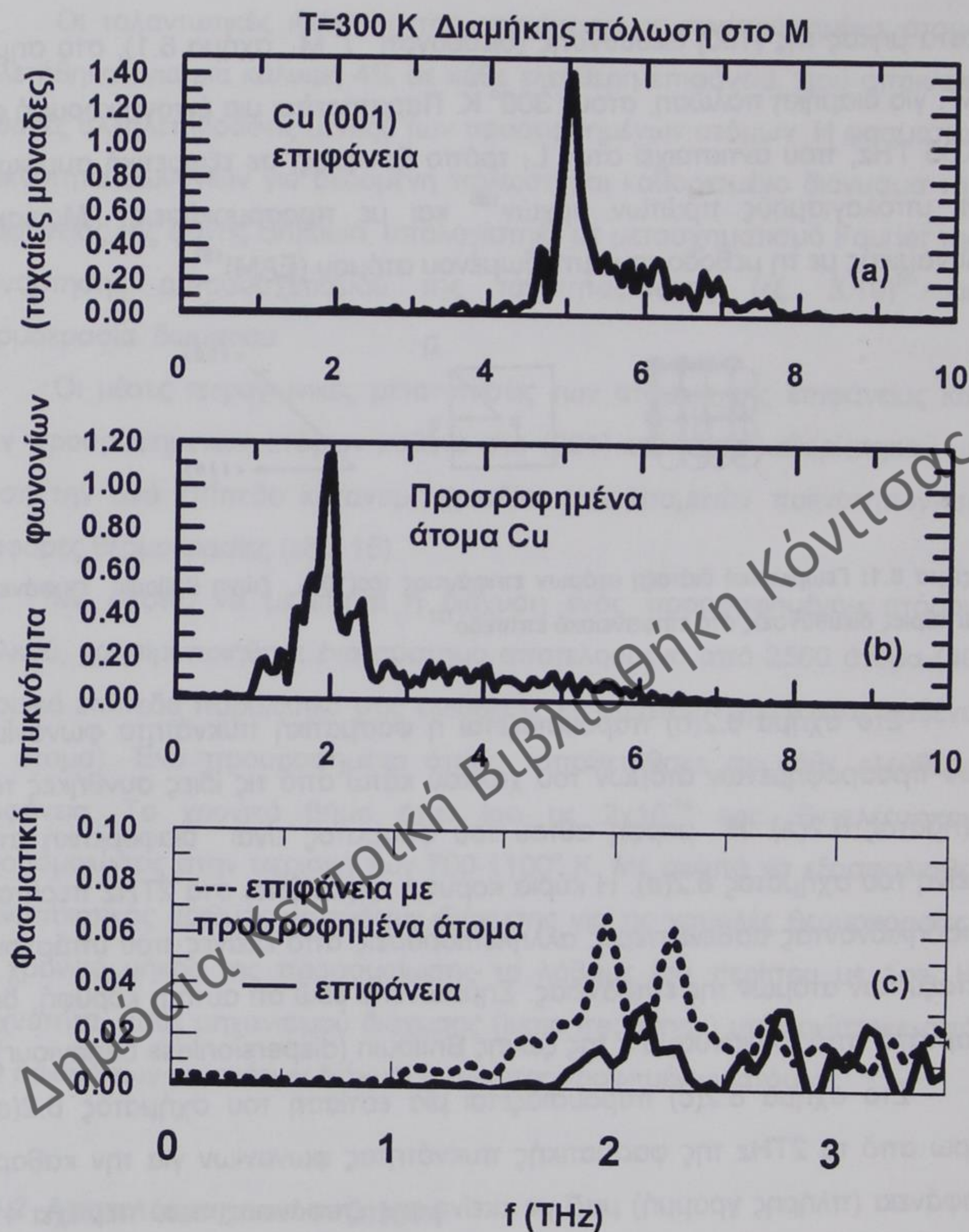
κατά μήκος της $[100]$ διεύθυνσης (διεύθυνση $\bar{\Gamma}\bar{M}$, σχήμα 8.1), στο σημείο \bar{M} , για διαμήκη πόλωση, στους 300°K . Παρατηρείται μια έντονη κορυφή στα 5.05 THz , που αντιστοιχεί στον L_1 τρόπο δόνησης, σε εξαιρετική συμφωνία με υπολογισμούς πρώτων αρχών¹³⁶ και με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με τη μέθοδο του εμπεδωμένου ατόμου (EAM)¹³⁷.



Σχήμα 8.1: Γεωμετρική διάταξη ατόμων επιφάνειας $\text{fcc}(100)$, ζώνη Brillouin επιφάνειας και κύριες διευθύνσεις στο επιφανειακό επίπεδο¹²⁷.

Στο σχήμα 8.2(b) παρουσιάζεται η φασματική πυκνότητα φωνονίων των προσροφημένων ατόμων του χαλκού κάτω από τις ίδιες συνθήκες του σχήματος 8.2(a). Η μορφή αυτού του φάσματος είναι διαφορετική από εκείνη του σχήματος 8.2(a). Η κύρια κορυφή εμφανίζεται στα 2THz περίπου, υποδηλώνοντας ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις από εκείνες που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας. Σημειώνεται εδώ ότι αυτή η κορυφή δεν εξαρτάται από το διάνυσμα \mathbf{k} της ζώνης Brillouin (dispersionless behaviour).

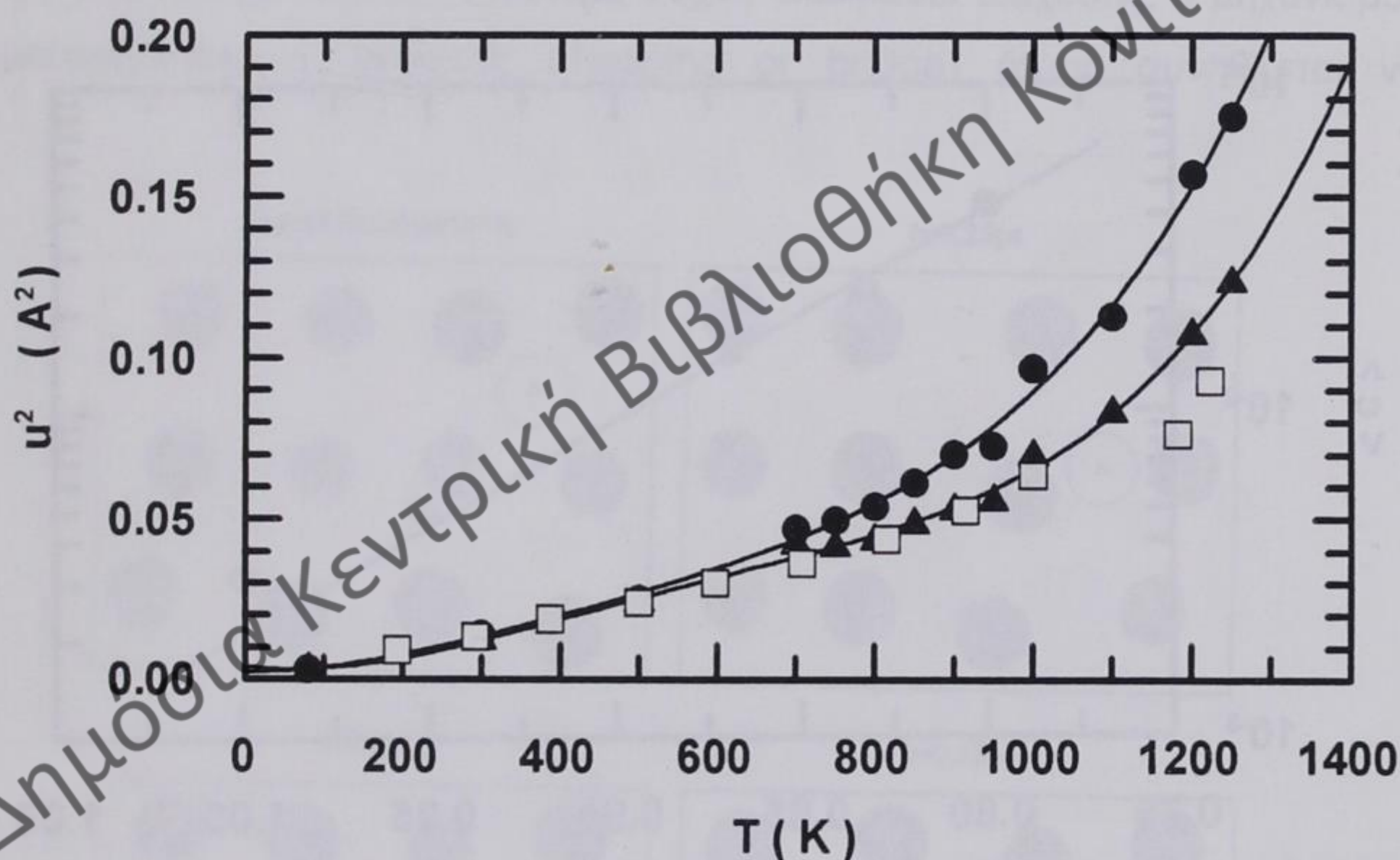
Στο σχήμα 8.2(c) παρουσιάζεται μία εστίαση του σχήματος 8.2(a), γύρω από τα 2THz της φασματικής πυκνότητας φωνονίων για την καθαρή επιφάνεια (πλήρης γραμμή) μαζί με εκείνη της επιφάνειας, που περιέχει 4% προσροφημένα άτομα (διακεκομμένη γραμμή). Σημειώνεται ότι το όλο σχήμα της φασματικής πυκνότητας για την επιφάνεια με τα προσροφημένα άτομα έχει περίπου την ίδια δομή με εκείνη της καθαρής επιφάνειας για όλες τις συχνότητες, εκτός από μία νέα κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 2THz και η οποία οφείλεται στην παρουσία των προσροφημένων ατόμων. Μία



Σχήμα 8.2: Φασματική πυκνότητα φωνονίων στους 300° K στο \bar{M} . a) καθαρή επιφάνεια του Cu (001). b) 4% προσροφημένα άτομα Cu επάνω στην επιφάνεια (001) του Cu. c) Εστίαση γύρω από τα 2 THz. Συνεχής γραμμή: καθαρή επιφάνεια Cu(001), διακεκομμένη γραμμή: επιφάνεια Cu(001) με 4% προσροφημένα άτομα Cu.

όμοια επιπρόσθετη κορυφή εμφανίζεται στην ίδια συχνότητα στο σημείο \bar{X} , κατά μήκος της $[110]$ διεύθυνσης (διεύθυνση $\bar{\Gamma}\bar{X}$, σχ. 8.1) για διαμήκη πόλωση. Έτσι, η παρουσία των προσροφημένων ατόμων δημιουργεί νέους τρόπους ταλάντωσης στις φασματικές πυκνότητες των φωνονίων επιφάνειας.

Στο σχήμα 8.3 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις κάθετες στην επιφάνεια (001), για τα άτομα της επιφάνειας και για τα προσροφημένα άτομα σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο ίδιο σχήμα τοποθετήθηκαν επίσης για σύγκριση οι πειραματικές τιμές για τα άτομα



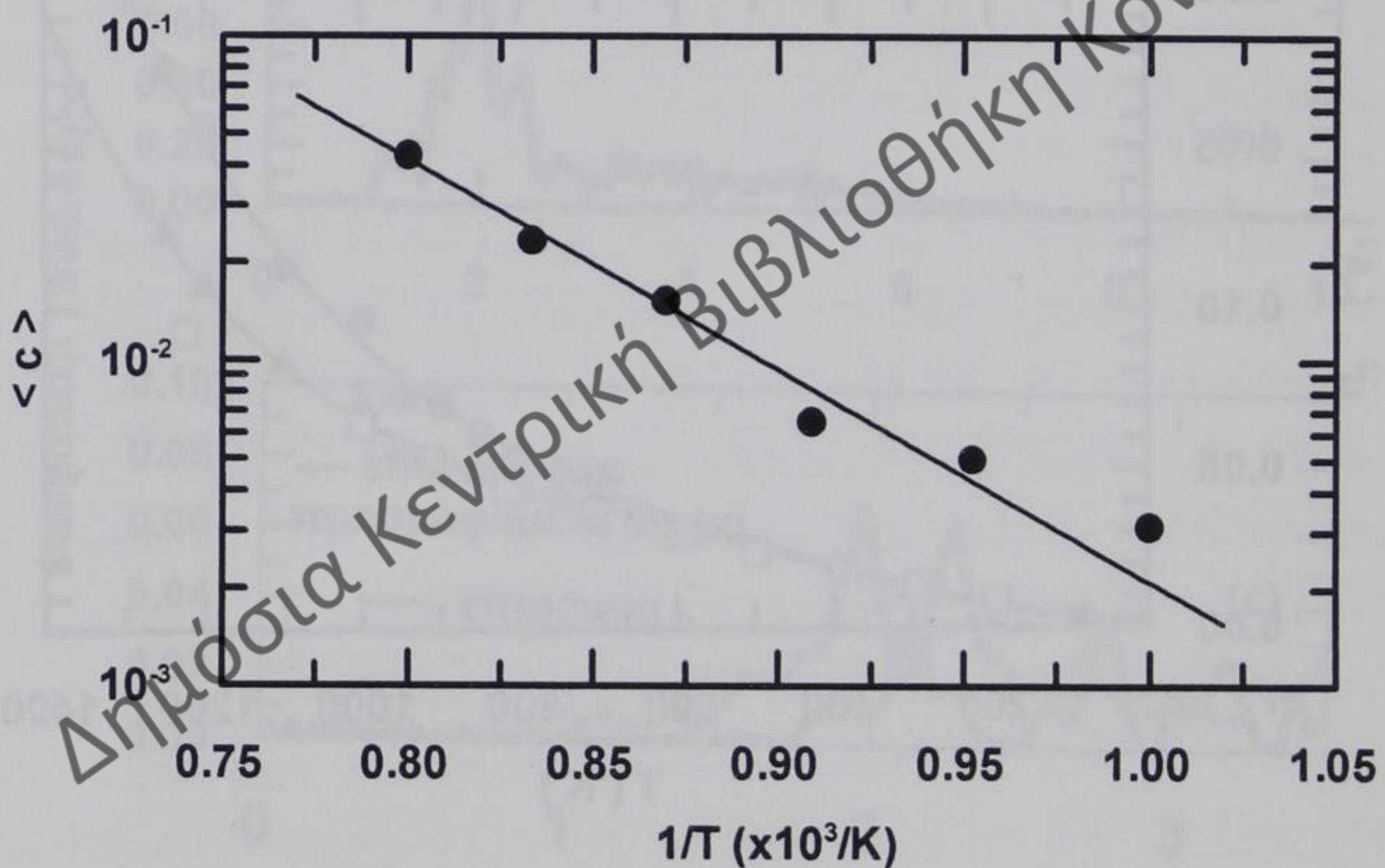
Σχήμα 8.3: Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις κάθετα στην επιφάνεια (001) του Cu: Τρίγωνα: άτομα επιφάνειας, τετράγωνα: πειραματικά δεδομένα¹⁴⁴, κύκλοι: προσροφημένα άτομα.

της επιφάνειας που ελήφθησαν από μετρήσεις σκέδασης θερμικής δέσμης ηλίου¹⁴⁴. Για θερμοκρασίες κάτω από τους 700^oK, τα πλάτη των ταλαντώσεων των προσροφημένων ατόμων είναι συγκρίσιμα με εκείνα της επιφάνειας, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες τα προσροφημένα άτομα

παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες μετατοπίσεις, γεγονός συμβατό με την εμφάνιση των διαφόρων μηχανισμών διάχυσης.

Επιπλέον, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των θερμικά δημιουργούμενων ατελειών. Είναι γνωστό ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, σε μία ιδεατή επιφάνεια χωρίς «σκαλοπάτια» και «ταράτσες» του πρότυπου της Μοριακής Δυναμικής (step-free MD model), υπάρχει μία αυθόρμητη δημιουργία ζευγών προσροφημένου ατόμου-οπής.

Στο σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των αυθόρμητα δημιουργούμενων προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια του Cu



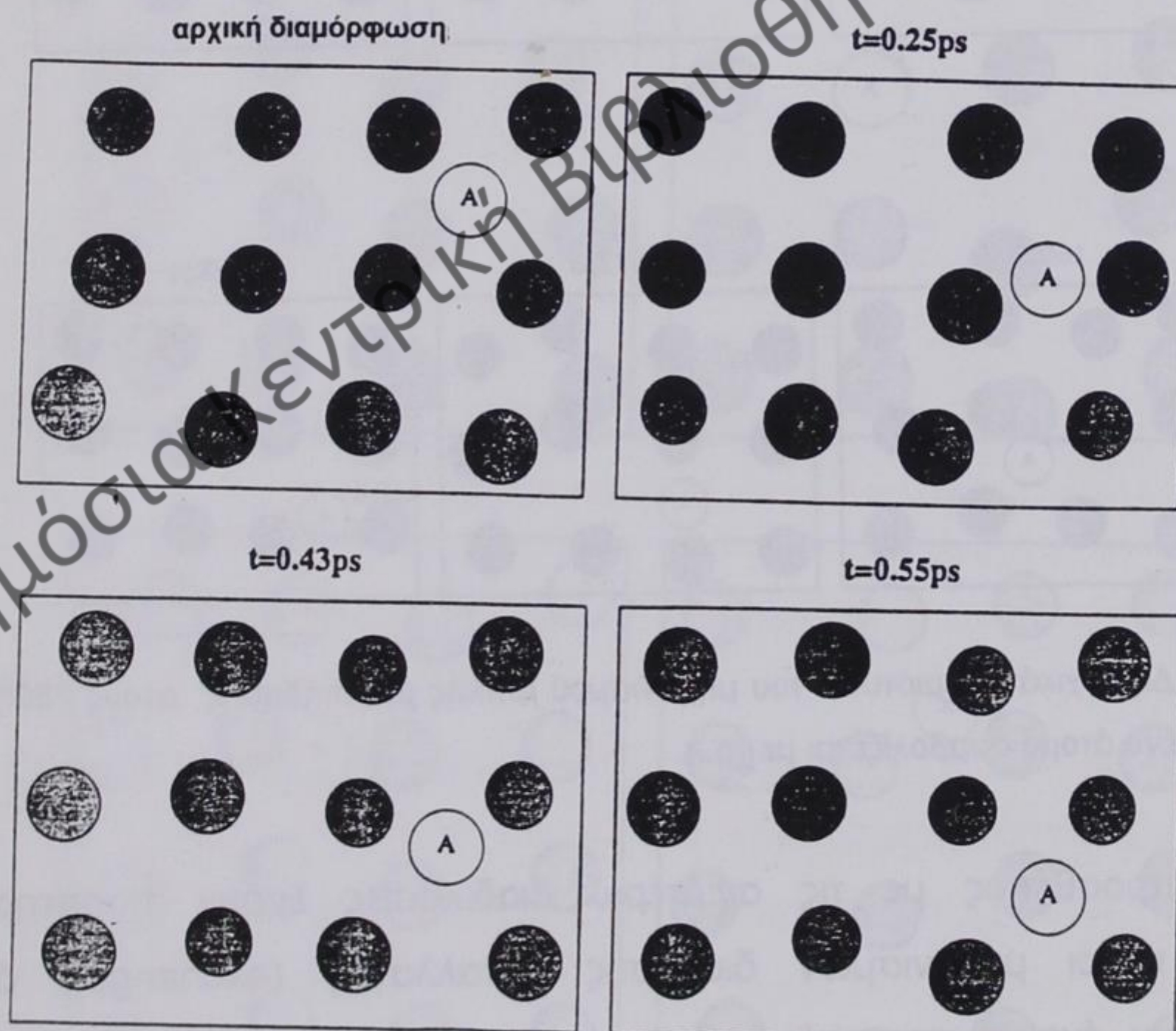
Σχήμα 8.4. Συγκέντρωση των θερμικά δημιουργούμενων προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια (001) του Cu, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

(001) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Από μία προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα Arrhenius, στις τιμές που υπολογίστηκαν με προσομοίωση, λαμβάνεται η ενέργεια σχηματισμού των ζευγών ατελειών ίση με $E=1.28\text{eV}$, σε καλή συμφωνία με αντίστοιχο στατικό υπολογισμό ($E'=1.16$

eV). Η τελευταία έχει επίσης υπολογισθεί με διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας⁹⁹ και βρέθηκε σαν το άθροισμα της ενέργειας σχηματισμού του προσροφημένου ατόμου (0.62 eV) και της ενέργειας σχηματισμού οπής (0.54 eV), αμφότερα δημιουργηθέντα από μία παραμόρφωση (kink) στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

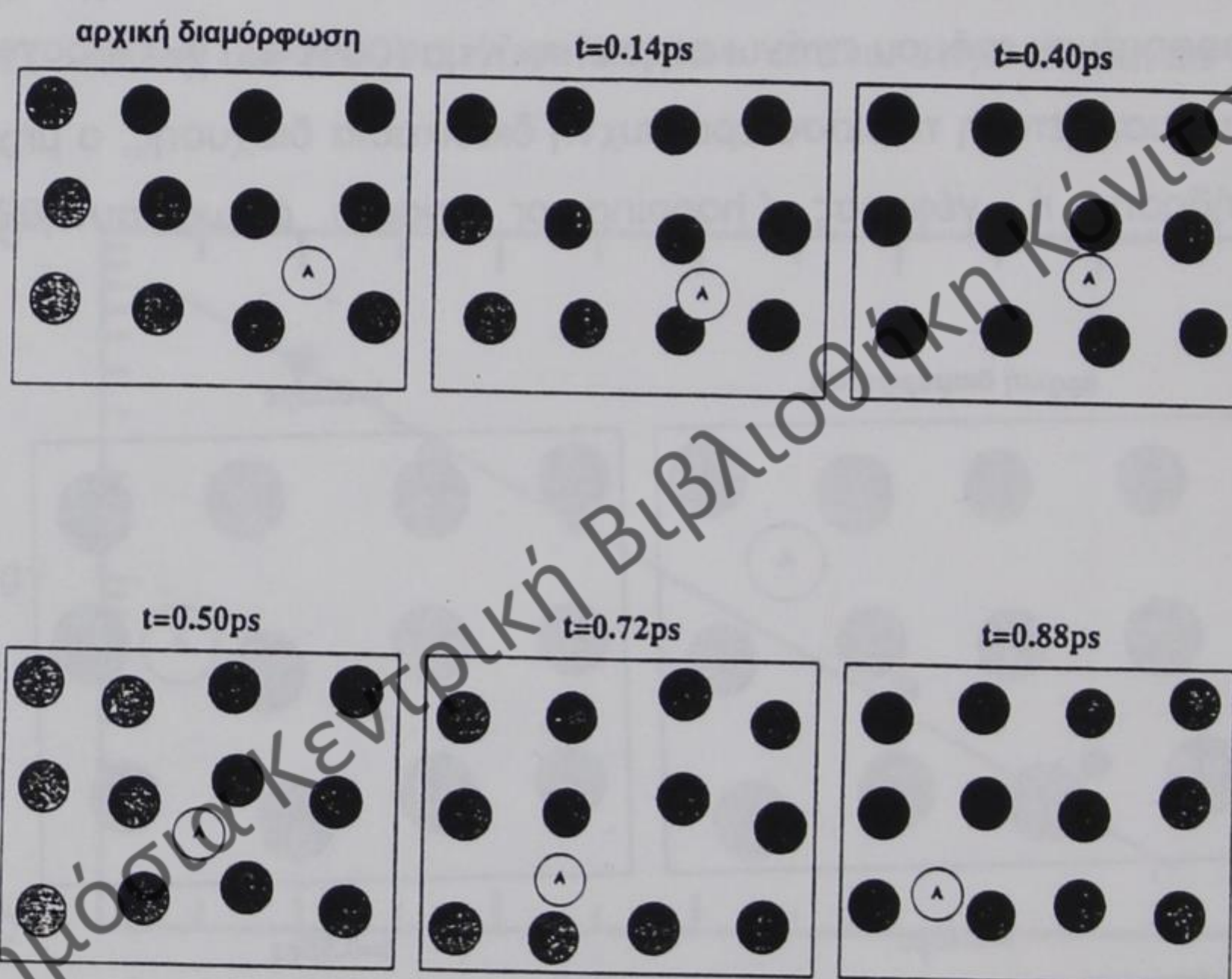
B. Αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Cu

Μελετήθηκαν επίσης οι μηχανισμοί αυτοδιάχυσης ενός προσροφημένου ατόμου επάνω στην επιφάνεια (001) του χαλκού. Στο σχήμα 8.5 παρουσιάζεται η περισσότερο συχνή διαδικασία διάχυσης, ο μηχανισμός μεταπήδησης ή γέφυρας (hopping or bridge) όπως συνηθίζεται να



Σχήμα 8.5: Διαδοχικά στιγμιότυπα του μηχανισμού απλής μεταπήδησης (hopping) στους 750⁰K. Το προσροφημένο άτομο συμβολίζεται με το A.

ονομάζεται. Στην περίπτωση αυτή το προσροφημένο άτομο μετακινείται επάνω από τον αυχένα του φράγματος δυναμικού, μεταξύ δύο γειτονικών θέσεων και μεταναστεύει στη γειτονική θέση μεταξύ τεσσάρων ατόμων ($T = 750^{\circ}\text{K}$). Επίσης ανιχνεύτηκε ο μηχανισμός της διπλής μεταπήδησης (μετάβαση του ατόμου στη μεθεπόμενη θέση, σχήμα 8.6 σε θερμοκρασία 750°K) και της διαγωνίου μεταπήδησης, που γίνεται κατά μήκος της διαγωνίου δύο δεσμικών θέσεων (σχήμα 8.7, στη θερμοκρασία $T = 950^{\circ}\text{K}$).

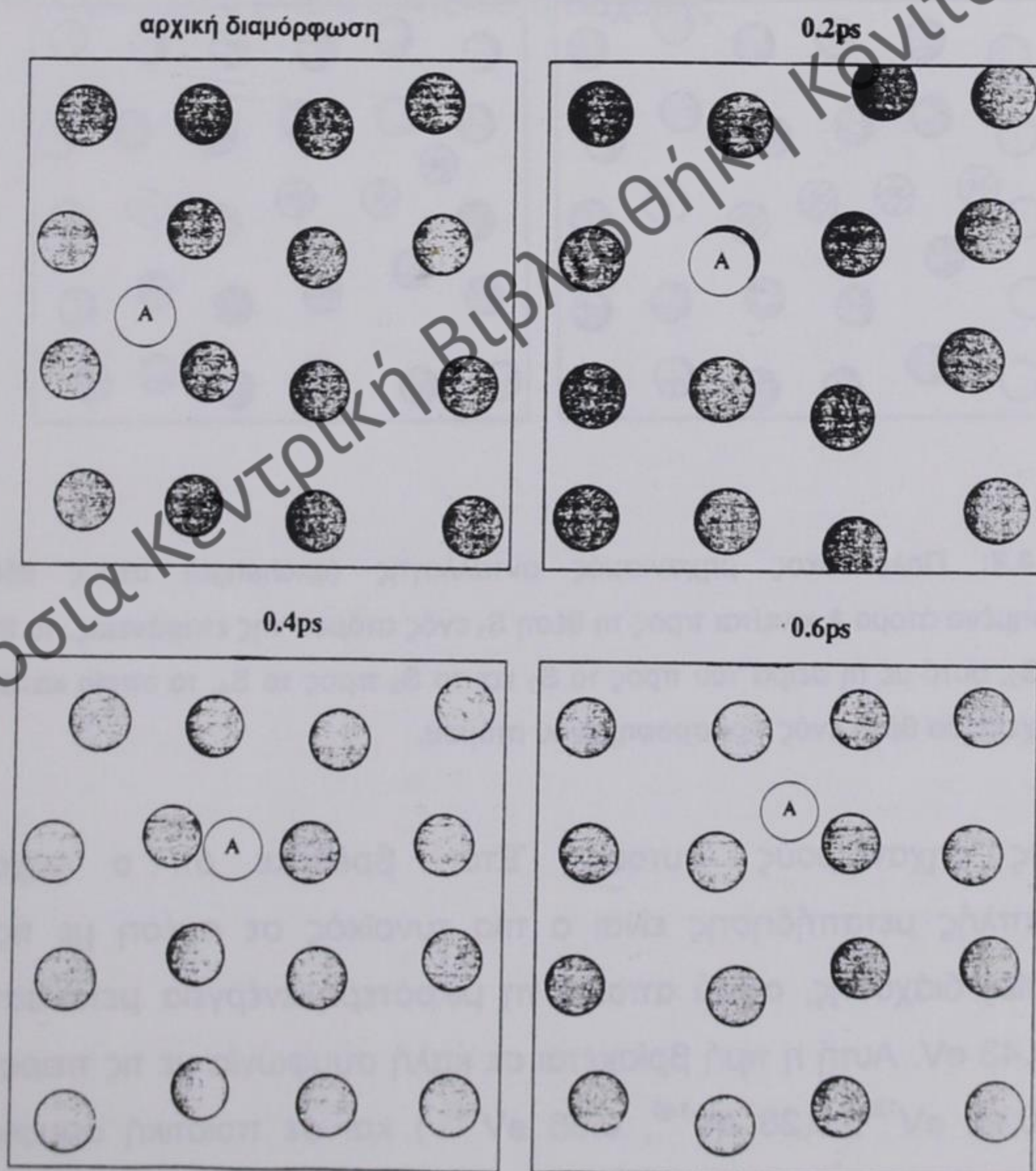


Σχήμα 8.6: Διαδοχικά στιγμιότυπα του μηχανισμού διπλής μεταπήδησης στους 750°K . Το προσροφημένο άτομο συμβολίζεται με το A.

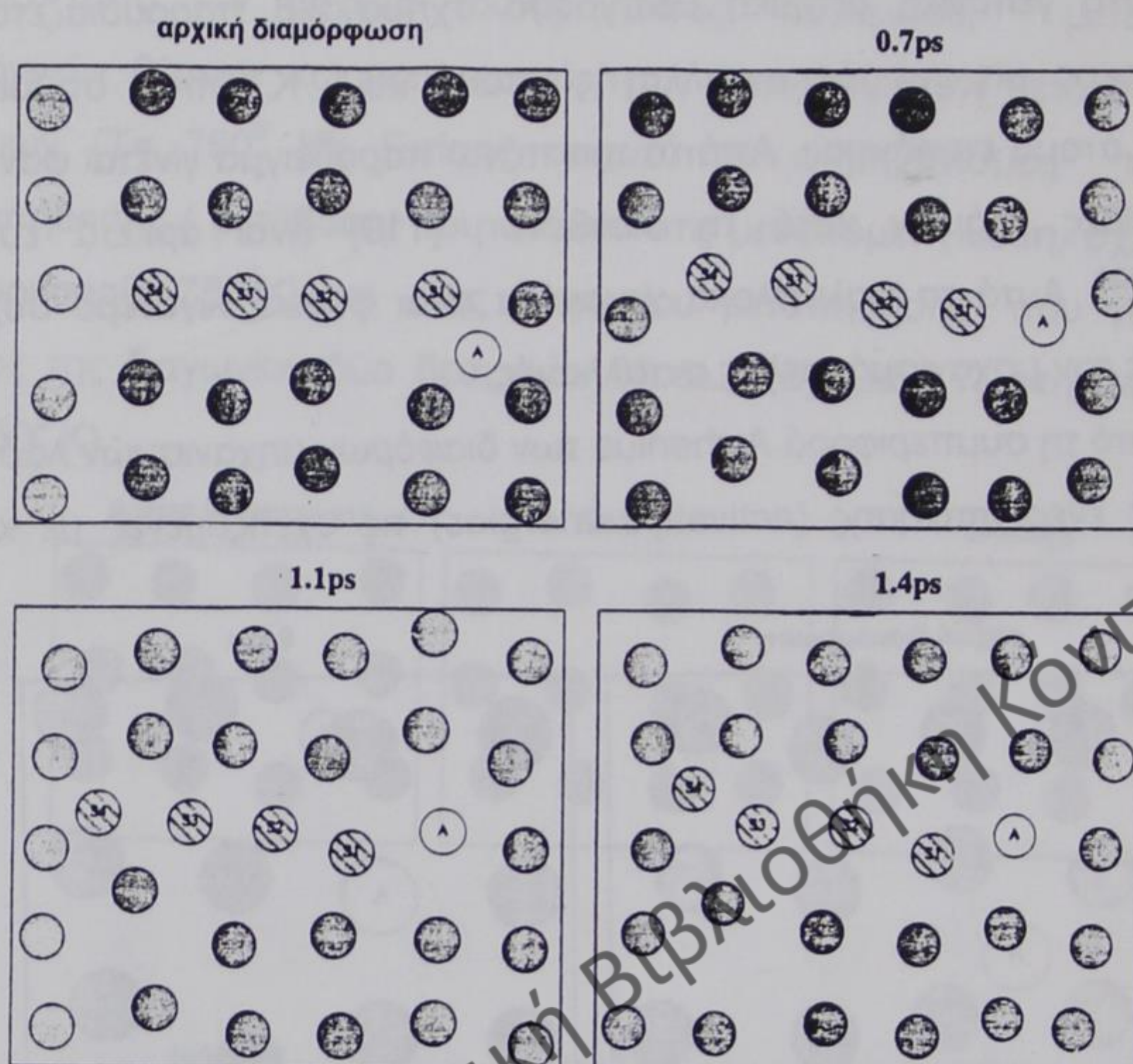
Επιπροσθέτως με τις ανωτέρω διαδικασίες έχουν παρατηρηθεί διάφοροι τύποι μηχανισμών διάχυσης ανταλλαγής (exchange), όπου συμμετέχουν ένα ή περισσότερα άτομα της επιφάνειας. Ο μηχανισμός ανταλλαγής έχει βρεθεί πειραματικά να είναι ο κύριος μηχανισμός για την αυτοδιάχυση στις επιφάνειες του $\text{Ir} (001)^{145}$ και του $\text{Pt} (001)^{135}$. Κατά τη διαδικασία της ανταλλαγής ένα προσροφημένο άτομο κινείται στη θέση ενός

ατόμου της επιφάνειας, το οποίο με τη σειρά του γίνεται προσροφημένο άτομο στη γειτονική δεσμική θέση. Στο σχήμα 8.8 παρουσιάζεται ένας πολύπλοκος μηχανισμός ανταλλαγής στους 950°K , όπου συμμετέχουν τέσσερα άτομα επιφάνειας. Από το πιο πάνω παράδειγμα γίνεται φανερό ότι οι αλυσίδες ατόμων κατά τη διεύθυνση $[110]$ είναι αρκετά ευκίνητες (mobile)¹²⁰. Αυτά τα πολύπλοκα γεγονότα είναι φυσικά λιγότερο συχνά σε σχέση με τον μηχανισμό απλής ανταλλαγής.

Από τη συμπεριφορά Arrhenius των διαφόρων μηχανισμών λάβαμε τις ενέργειες ενεργοποίησης (activation energies) τις σχετιζόμενες με καθένα



Σχήμα 8.7: Μηχανισμός διαγωνίου μεταπήδησης στους 950°K . Το κινούμενο προσροφημένο άτομο συμβολίζεται με το A.



Σχήμα 8.8: Πολύπλοκος μηχανισμός ανταλλαγής (exchange) στους 950°K . Το προσροφημένο άτομο A κινείται προς τη θέση S_1 ενός ατόμου της επιφάνειας, το S_1 κινείται προς το S_2 , αυτό με τη σειρά του προς το S_3 και το S_3 προς το S_4 , το οποίο καταλαμβάνει στη συνέχεια μία θέση ενός προσροφημένου ατόμου.

από τους μηχανισμούς αυτούς. Έτσι βρέθηκε ότι ο μηχανισμός της απλής μεταπήδησης είναι ο πιο ευνοϊκός σε σχέση με τις άλλες διαδικασίες διάχυσης, αφού απαιτεί τη μικρότερη ενέργεια μετανάστευσης, ίση με 0.43 eV . Αυτή η τιμή βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές (0.48 eV^{139} , 0.28 eV^{140} , 0.36 eV^{141}) και σε ποιοτική συμφωνία με υπολογισμούς πρώτων αρχών¹¹⁹. Ένα από τα σημαντικότερα αποτελέσματα που βρέθηκε είναι ότι όλοι οι τύποι μηχανισμών ανταλλαγής έχουν σχεδόν

την ίδια ενέργεια μετανάστευσης: απλή ανταλλαγή 0.7 eV, πολύπλοκη ανταλλαγή (σχ. 8.8) 0.75eV.

Τέλος, ένα άλλο συμπέρασμα που εξάγεται από τους υπολογισμούς μας, είναι ότι πάνω από τους 950° K η ενεργός συνεισφορά των πολλαπλών μηχανισμών ανταλλαγής στην όλη διαδικασία της διάχυσης είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους, συγκρινόμενη με τους μηχανισμούς απλής μεταπήδησης ή απλής ανταλλαγής, επειδή οι πολυπλοκότεροι μηχανισμοί ενεργούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις (ή οι συντελεστές D_0 πριν το εκθετικό είναι πολύ μεγαλύτεροι). Συνεπώς, αυτοί οι μηχανισμοί πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του ολικού συντελεστή διάχυσης.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

8.3 Μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και φαινομένων μεταφοράς των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) του χαλκού. Σύγκριση με την επιφάνεια (001)

Στην παράγραφο αυτή μελετούνται οι ταλαντωτικές ιδιότητες και οι μηχανισμοί αυτοδιάχυσης των προσροφημένων ατόμων χαλκού επάνω στην επιφάνεια (111) του χαλκού και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες ιδιότητές τους επάνω στην επιφάνεια (001) του χαλκού. Η μελέτη αυτή έχει παρουσιαστεί με συντομία στη δημοσίευση 146. Συγκεκριμένα μελετήσαμε την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων της επιφάνειας με προσροφημένα άτομα επάνω σ' αυτήν, καθώς και τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις τόσο των ατόμων της επιφάνειας, όσο και των προσροφημένων ατόμων. Επίσης, υπολογίσαμε την θερμοκρασιακή μεταβολή των θέσεων εφυσυχασμού της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων σε σχέση με εκείνες των εσωτερικών επιπέδων στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Επιπροσθέτως, μελετήσαμε λεπτομερώς τους μηχανισμούς αυτοδιάχυσης των προσροφημένων ατόμων και βρήκαμε τις αντίστοιχες απαιτούμενες ενέργειες. Υπολογίσαμε ακόμη την ενέργεια σχηματισμού ζεύγους προσροφημένου ατόμου-κενού που δημιουργήθηκε αυθόρμητα. Η ίδια ποσότητα βρέθηκε με υπολογισμούς ελαχιστοποίησης της ενέργειας ($T=0^{\circ}$ K). Με την ίδια μέθοδο υπολογίσαμε επίσης τα ενεργειακά φράγματα των μηχανισμών διάχυσης και τις ενέργειες δέσμευσης των ατόμων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων. Η μελέτη ολοκληρώθηκε με σύγκριση των αποτελεσμάτων της (111) επιφάνειας με εκείνα της (001) επιφάνειας.

Στην επόμενη υποπαράγραφο δίνουμε τις υπολογιστικές λεπτομέρειες για την επιφάνεια (111), ενώ στην υποπαράγραφο 8.3.2 δίνουμε τα αποτελέσματα που έχουν σχέση με τις ταλαντωτικές ιδιότητες της επιφάνειας (111) και των προσροφημένων ατόμων επάνω σ' αυτήν. Στην

υποπαράγραφο 8.3.3 παρουσιάζουμε τα φαινόμενα μεταφοράς και τις αντίστοιχες ενέργειες για την ίδια επιφάνεια, ενώ τα συμπεράσματα διατυπώνονται στην υποπαράγραφο 8.3.4.

8.3.1 Υπολογιστικές λεπτομέρειες για την επιφάνεια (111)

Οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν σε ένα μικροκανονικό σύνολο για ένα σύστημα 2880 σωματιδίων, διατεταγμένων σε ένα πλέγμα fcc, με περιοδικές οριακές συνθήκες. Το σύστημα προσομοίωσης περιλαμβάνει δύο ελεύθερες επιφάνειες παράλληλες στα (111) επίπεδα. Αποτελείται από 36 ατομικά επίπεδα παράλληλα στις ελεύθερες επιφάνειες, έχοντας 80 άτομα το καθένα. Χρησιμοποιήσαμε την ίδια έκφραση δυναμικού που χρησιμοποιήσαμε και στην περίπτωση των υπολογισμών της (001) επιφάνειας. Χρησιμοποιήσαμε πάλι τον αλγόριθμο του Verlet και χρονικό βήμα $\delta t = 2 \times 10^{-15}$ sec για να ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις κίνησης. Με αυτό το χρονικό βήμα η διακύμανση της ολικής ενέργειας διατηρήθηκε στην τιμή $\delta E/E \approx 10^{-6}$. Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις στους 80°K, 125°K και από τους 200°K μέχρι τους 1300°K, κάθε 100°K. Σε κάθε θερμοκρασία χρησιμοποιήσαμε τέτοια πλεγματική σταθερά ώστε να προκύπτει μηδέν πίεση για την προσομοίωση του όγκου (bulk)^{78,79}. Για θερμοκρασίες μέχρι τους $T_i=1100^\circ\text{K}$ τοποθετήθηκε ένα προσροφημένο άτομο σε κάθε επιφάνεια των 80 ατόμων, που αντιστοιχεί σε μία συγκέντρωση 1.25% και το σύστημα εξισορροπήθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια 10000 χρονικών βημάτων ολοκλήρωσης. Επάνω από τη θερμοκρασία T_i τα προσροφημένα άτομα δημιουργούνται αυθόρμητα. Συνεπώς η κάλυψη που χρησιμοποιήσαμε, αντιστοιχεί σε μία υπέρκορη επιφάνεια, εφόσον το σύστημα θα δημιουργήσει αυθόρμητα τέτοια συγκέντρωση στους 1250°K περίπου, όπως θα δούμε στην επόμενη υποπαράγραφο.

Οι στατικοί υπολογισμοί της ενέργειας έγιναν χρησιμοποιώντας μία διαδικασία ελαχιστοποίησης⁹⁹, που βρίσκεται μέσα στον κώδικα της Μοριακής Δυναμικής. Κατά τη διαδικασία αυτή, για διάφορες θέσεις κατά μήκος της διαδρομής της διάχυσης, η θέση του προσροφημένου ατόμου διατηρήθηκε σταθερή, ενώ το όλο σύστημα αφέθηκε να εφησυχάσει στο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας. Η ενέργεια μετανάστευσης καθορίστηκε στη συνέχεια, σαν το φράγμα δυναμικού, που προκύπτει από τα ελάχιστα αυτά της δυναμικής ενέργειας στις διάφορες θέσεις.

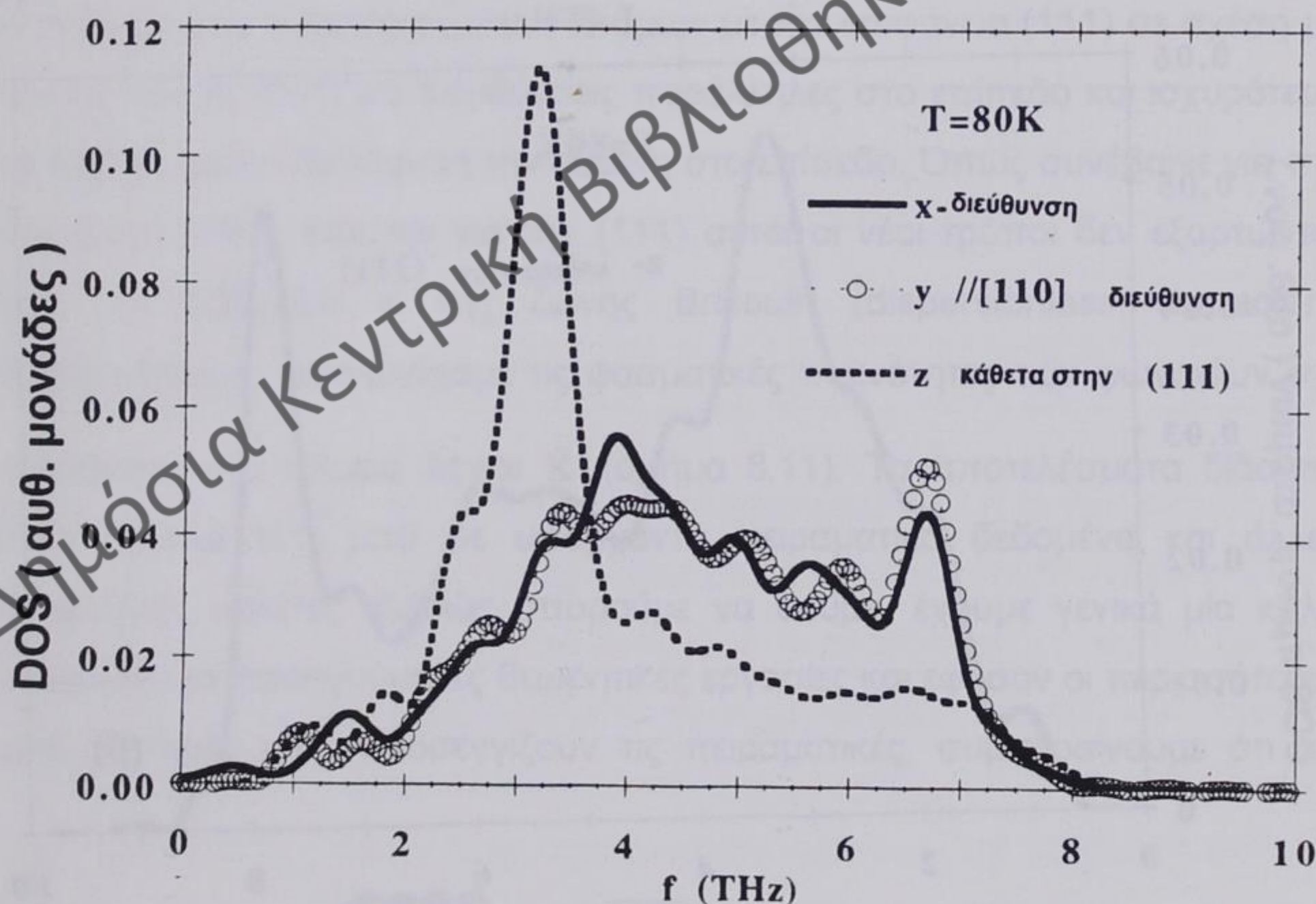
Η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων υπολογίστηκαν από τις τροχιές ισορροπίας, με μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας, εκτελώντας 25000 βήματα ολοκλήρωσης. Για τους υπολογισμούς των φασματικών πυκνοτήτων των ατόμων της επιφάνειας χρησιμοποιήσαμε τη σχέση 3.19 του τρίτου κεφαλαίου.

Οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις υπολογίστηκαν κατά μήκος της z διεύθυνσης, από την κατανομή της τοπικής πυκνότητας (εξ. 3.15), εκτελώντας 200000 χρονικά βήματα, ενώ ο αριθμός των αυθόρμητα δημιουργούμενων ατόμων σε υψηλές θερμοκρασίες υπολογίστηκε με το ολοκλήρωμα της σχέσης 3.13. Χρησιμοποιήσαμε μεγάλες τροχιές με σκοπό να ελαχιστοποιήσουμε τα στατιστικά σφάλματα.

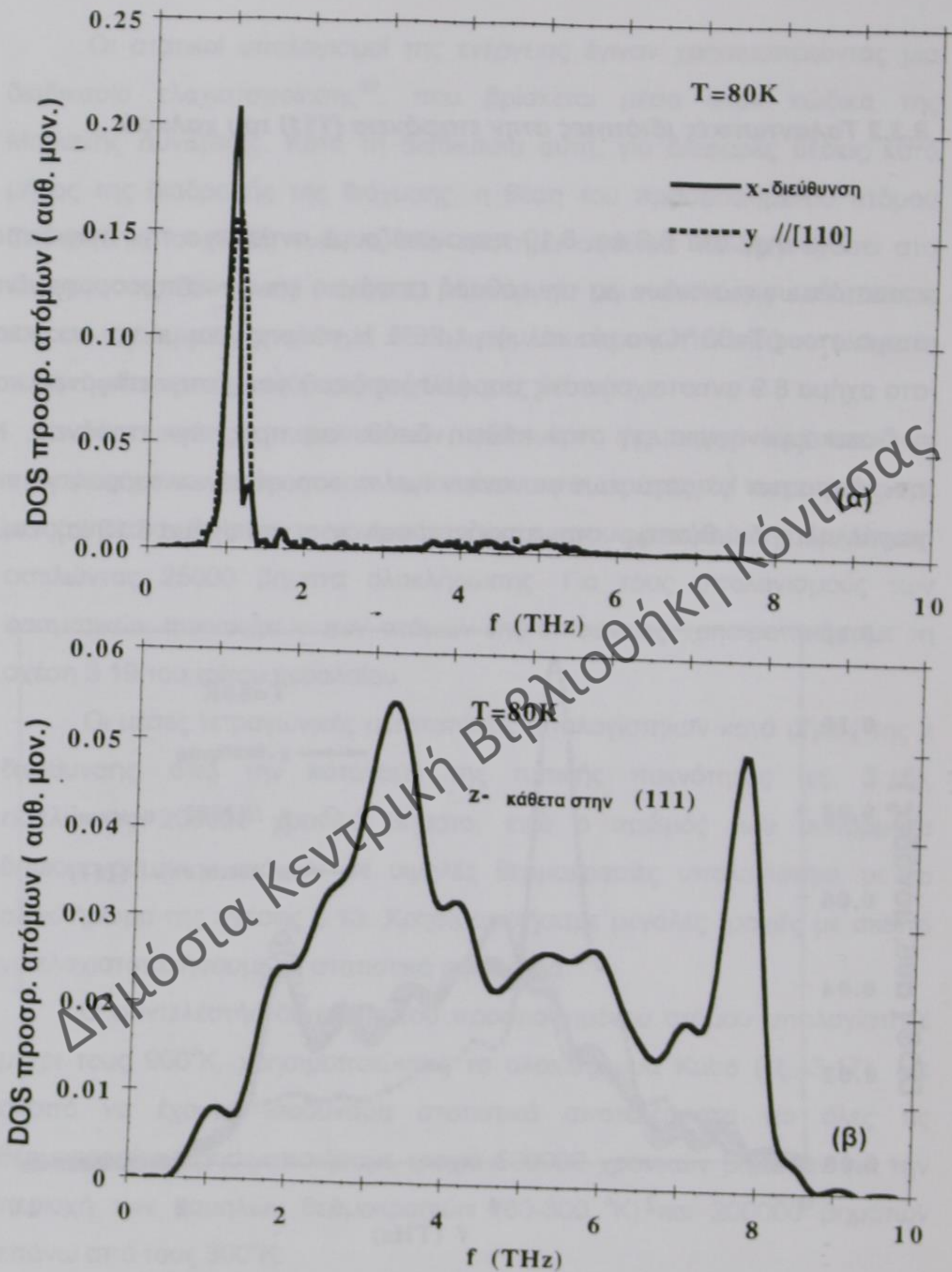
Ο συντελεστής διάχυσης του προσροφημένου ατόμου υπολογίστηκε μέχρι τους 900°K, χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα Kubo (εξ. 3.17). Με σκοπό να έχουμε ισοδύναμα στατιστικά αποτελέσματα για όλες τις θερμοκρασίες, χρησιμοποιήσαμε τροχιά 500000 χρονικών βημάτων για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (80-300 °K) και 200000 βημάτων επάνω από τους 300°K.

8.3.2 Ταλαντωτικές ιδιότητες στην επιφάνεια (111) του χαλκού

Στα σχήματα 8.9 και 8.10 παρουσιάζουμε αντίστοιχα την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων για την καθαρή επιφάνεια και για τα προσροφημένα άτομα στους $T=80^\circ\text{K}$ για μία κάλυψη 1.25%. Η πλήρης γραμμή και οι κύκλοι στο σχήμα 8.9 αντιστοιχούν στις παράλληλες διευθύνσεις στην επιφάνεια και η διακεκομμένη γραμμή στην κάθετη διεύθυνση προς την επιφάνεια. Η πυκνότητα των καταστάσεων φωνονίων των προσροφημένων ατόμων για τις παράλληλες διευθύνσεις στην επιφάνεια φαίνονται στο σχήμα 8.10 (α), ενώ

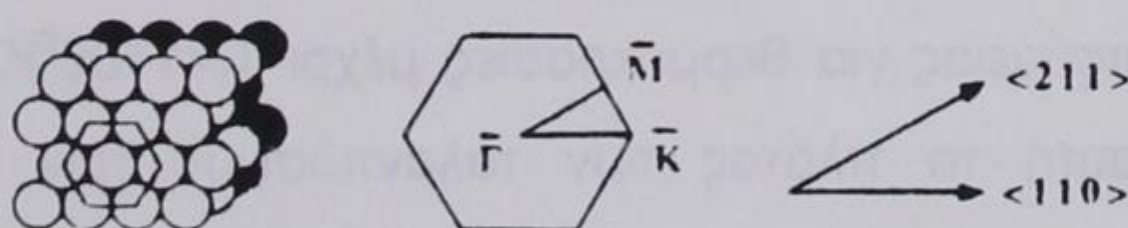


Σχήμα 8.9: Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων της καθαρής επιφάνειας του $\text{Cu}(111)$ σε $T=80^\circ\text{K}$. Συνεχής γραμμή: x διεύθυνση στο επίπεδο (κατά μήκος της $[211]$ διεύθυνσης). ανοικτοί κύκλοι: y διεύθυνση (κατά μήκος της $[110]$ διεύθυνσης). Διακεκομμένη γραμμή: κάθετη στην επιφάνεια.



Σχήμα 8.10: (α) Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια του Cu(111) στους $T=80^{\circ}K$. Συνεχής γραμμή: x διεύθυνση στο επίπεδο επιφάνειας (κατά μήκος της [211] διεύθυνσης). Διακεκομμένη γραμμή : y διεύθυνση (κατά μήκος της [110] διεύθυνσης). (β) Το ίδιο όπως στο (α), αλλά σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια.

η ίδια ποσότητα στην κάθετη διεύθυνση προς την επιφάνεια δίνεται στο σχήμα 8.10 (β). Καθώς παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της (001) επιφάνειας⁵⁵, η παρουσία των προσροφημένων ατόμων δημιουργεί αφενός μεν αλλαγή των υπάρχοντων τρόπων ταλάντωσης των ατόμων της επιφάνειας, αφετέρου δε εμφάνιση νέων. Στην παρούσα περίπτωση παρατηρήθηκε ένας νέος τρόπος ταλάντωσης στα 1.1 THz στην παράλληλη διεύθυνση στην επιφάνεια και στα 7.75THz στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Αυτοί οι νέοι τρόποι φαίνονται σε θέσεις ενεργειακά χαμηλότερες για τις διευθύνσεις τις παράλληλες στο επίπεδο της επιφάνειας και ελαφρώς υψηλότερες για τη διεύθυνση την κάθετη στο επίπεδο, συγκρινόμενες με εκείνες που βρέθηκαν στην περίπτωση της (001) επιφάνειας (2.0 THz και 5.5THz, 6.8THz αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ασθενέστερο σύνδεσμο των προσροφημένων ατόμων με την επιφάνεια (111) σε σχέση με την επιφάνεια (001) για διευθύνσεις παράλληλες στο επίπεδο και ισχυρότερο σύνδεσμο για τη διεύθυνση την κάθετη στο επίπεδο. Όπως συνέβαινε για την επιφάνεια (001), έτσι και για την (111) αυτοί οι νέοι τρόποι δεν εξαρτώνται από το διάνυσμα \mathbf{k} της ζώνης Brillouin (dispersionless character). Επιπροσθέτως, υπολογίσαμε τις φασματικές πυκνότητες των φωνονίων της επιφάνειας στα σημεία \bar{M} και \bar{K} (σχήμα 8.11). Τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 8.1, μαζί με υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα και άλλες θεωρητικές μελέτες. Καθώς μπορούμε να δούμε, έχουμε γενικά μία καλή συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές εργασίες και εφόσον οι περισσότερες από τις τιμές μας προσεγγίζουν τις πειραματικές, συμπεραίνουμε ότι το



Σχήμα 8.11: Γεωμετρική διάταξη ατόμων επιφάνειας fcc(111), ζώνη Brillouin επιφάνειας και κύριες διευθύνσεις στο επιφανειακό επίπεδο¹²⁷.

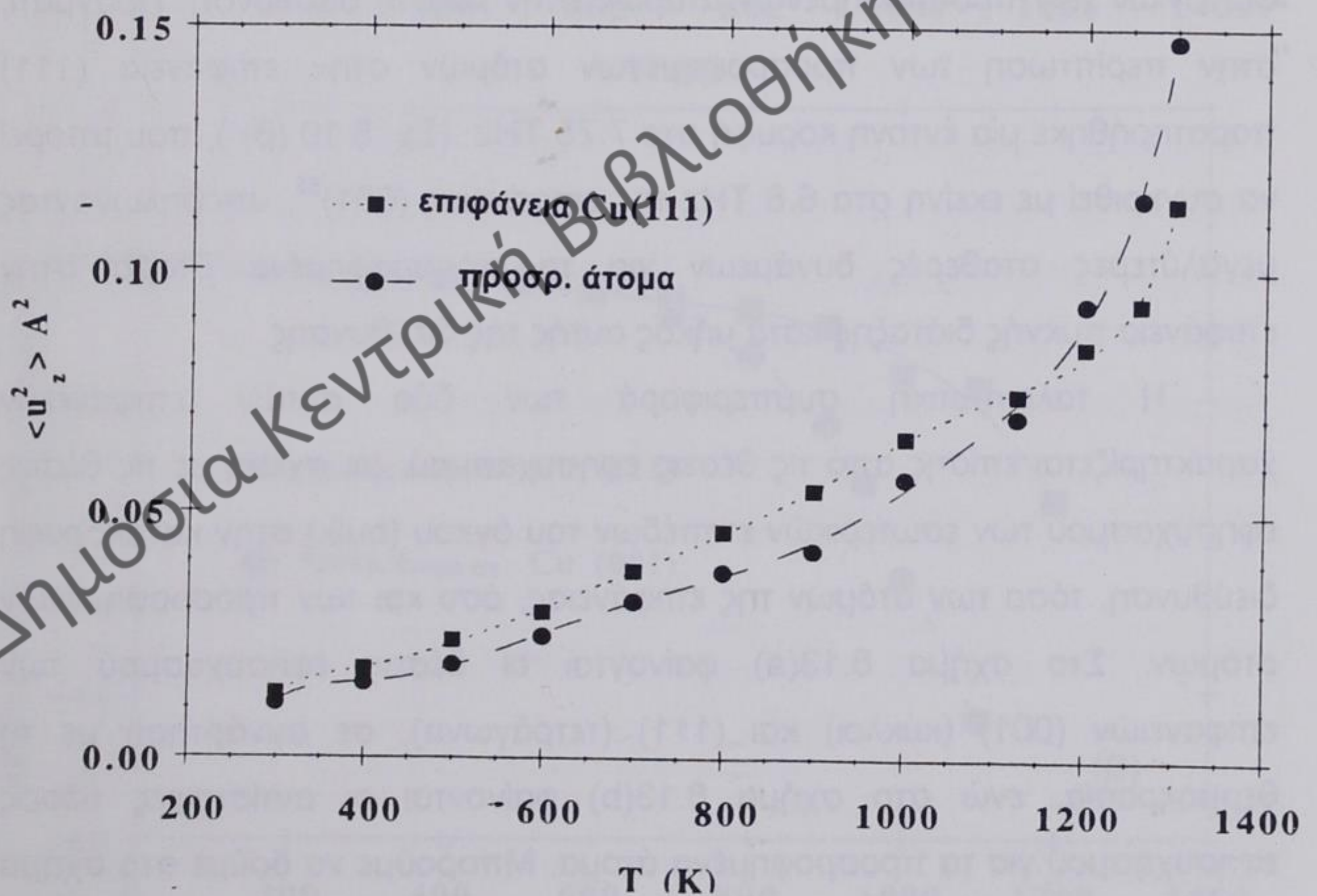
πρότυπο του δυναμικού που χρησιμοποιήθηκε, παρέχει μία καλή περιγραφή των ταλαντωτικών ιδιοτήτων της επιφάνειας αυτής του χαλκού.

Πίνακας 8.1: Συχνότητες φωνονίων, σε THz, για τα άτομα της επιφάνειας του Cu(111) και σύγκριση με υπάρχοντα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα. Οι S και R τρόποι (modes) ταλάντωσης αναφέρονται σε αυτούς της επιφάνειας και του δεύτερου επιπέδου, αντίστοιχα. Οι δείκτες αντιστοιχούν σε αυτούς που χρησιμοποιούνται στη δημ. [121].

Σημείο	Τρόπος	Θεωρία [128]	Πείραμα [147,148]	Παρούσα εργασία
\bar{M}	S_1	2.54	3.14 ± 0.05	2.95
\bar{M}	S_2	5.17	6.17 ± 0.05	5.65
\bar{M}	R_1	3.99	4.42 ± 0.15	4.40
\bar{M}	R_2	6.02	6.84 ± 0.05	6.75
\bar{K}	S_1	---	---	2.95
\bar{K}	S_5	---	---	4.75
\bar{K}	S_3	---	---	5.85
\bar{K}	S_4	---	---	6.25

Στο σχήμα 8.12 παρουσιάζεται η εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων από τη θερμοκρασία στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια, για τα άτομα της επιφάνειας (τετράγωνα) και για τα προσροφημένα άτομα (κύκλοι) για κάλυψη προσροφημένων ατόμων 1.25%. Καθώς μπορεί να δεί κανείς σ' αυτό το σχήμα, οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των προσροφημένων ατόμων είναι συστηματικά χαμηλότερες από εκείνες των ατόμων της επιφάνειας για θερμοκρασίες μέχρι $T_f = 1100^\circ\text{K}$. Επάνω από τη θερμοκρασία αυτή το πλάτος των ταλαντώσεων των προσροφημένων ατόμων γίνεται μεγαλύτερο από εκείνο των ατόμων της επιφάνειας. Σημειώνουμε ότι το στατιστικό λάθος είναι μικρότερο από το μέγεθος των σημείων του σχήματος. Αν και αυτό το φαινόμενο είναι μικρό και για χαμηλές

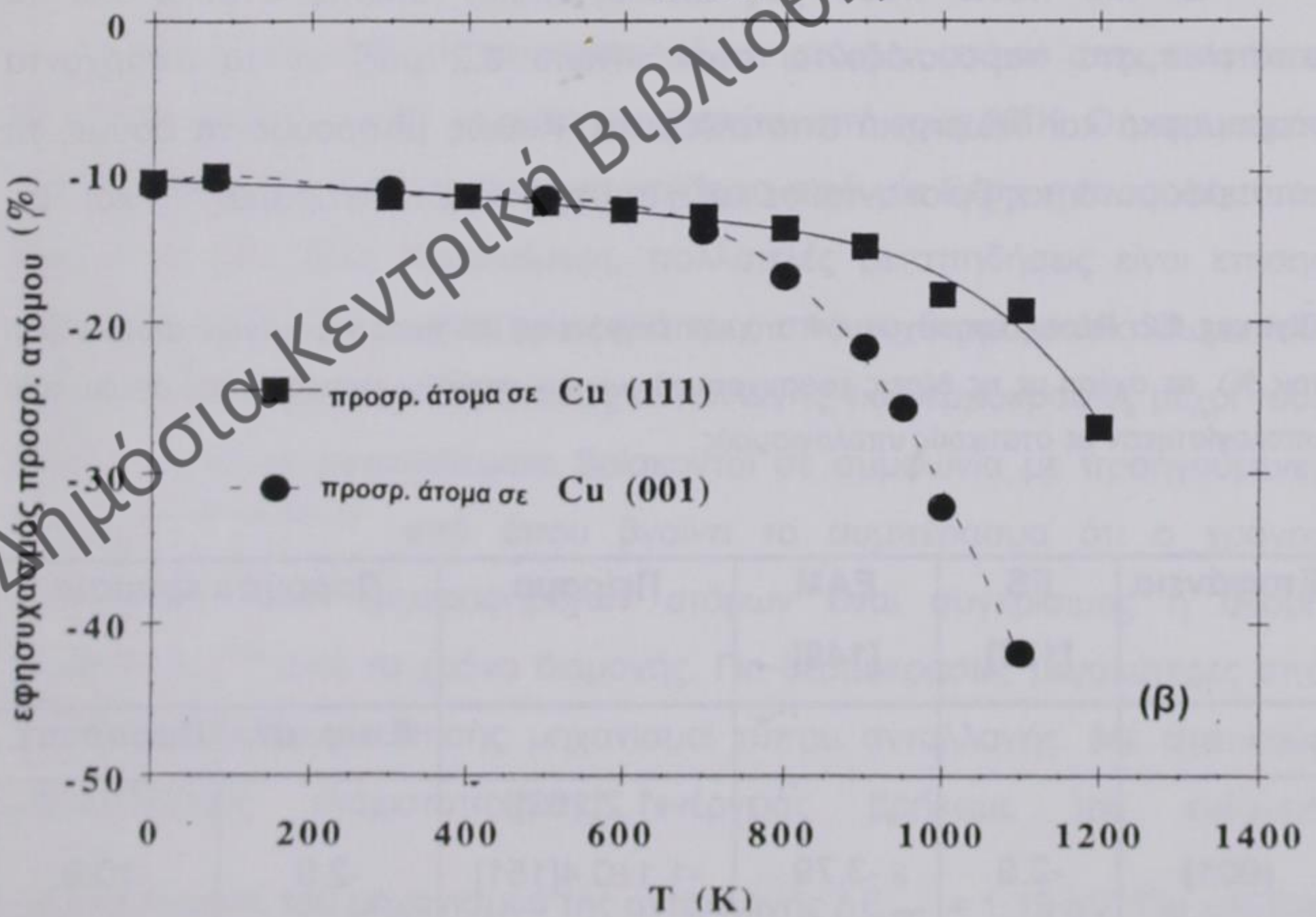
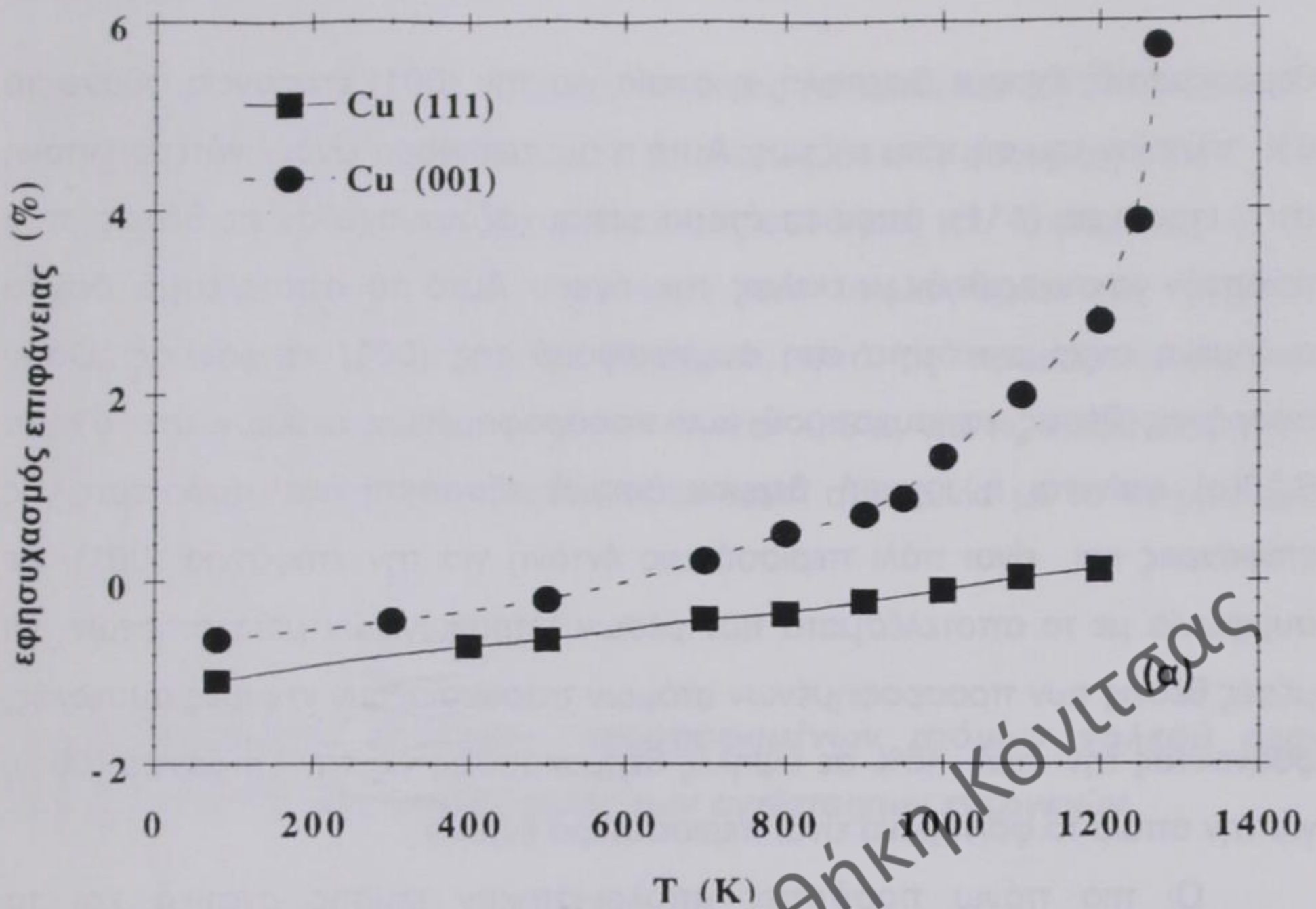
θερμοκρασίες δεν μπορεί σχεδόν καθόλου να γίνει αντιληπτό, είναι ωστόσο σημαντικό καθώς επαληθεύτηκε με την εκτέλεση υπολογισμών για ένα μεγαλύτερο σύστημα, για την ίδια συγκέντρωση προσροφημένων ατόμων. Πράγματι, τα αποτελέσματα των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων για επιφάνειες που περιέχουν τέσσερες φορές περισσότερα άτομα και προσροφημένα άτομα, επιβεβαιώνουν αυτές τις παρατηρήσεις μέσα στα όρια του στατιστικού λάθους. Καθώς περιμέναμε, υπάρχει μία επίδραση του μεγέθους της επιφάνειας (size effect) που είναι αντιστρόφως ανάλογη του αριθμού των σωματιδίων N του συστήματος προσομοίωσης. Οι διαφορές που βρέθηκαν είναι της τάξεως του 4%. Η τιμή όμως αυτή είναι πολύ



Σχήμα 8.12: Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις κάθετα στην επιφάνεια (111) του Cu. Τετράγωνα: άτομα επιφάνειας. Κύκλοι: προσροφημένα άτομα.

μικρότερη από την παρατηρηθείσα διαφορά μεταξύ των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων, που είναι της τάξεως του 30%. Αυτό το αποτέλεσμα είναι διαφορετικό από εκείνο που βρέθηκε στην περίπτωση της επιφάνειας (001) (σχ. 8.3), όπου οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των προσροφημένων ατόμων και των ατόμων της επιφάνειας είναι περίπου οι ίδιες μέχρι τους 700°K , ενώ επάνω από αυτήν τη θερμοκρασία οι ταλαντώσεις των προσροφημένων ατόμων γίνονται μεγαλύτερες. Αυτή η συμπεριφορά των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων δείχνει ότι τα προσροφημένα άτομα είναι περισσότερο δεσμευμένα στη z διεύθυνση στην (111), παρά στην επιφάνεια (001). Αυτό το συμπέρασμα είναι σύμφωνο με τη συμπεριφορά της πυκνότητας φωνονίων των προσροφημένων ατόμων στην κάθετη διεύθυνση. Πράγματι, στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια (111) παρατηρήθηκε μία έντονη κορυφή στα 7.75 THz (σχ. 8.10 (β)), που μπορεί να συγκριθεί με εκείνη στα 6.8 THz της επιφάνειας (001)⁵⁵, υποδηλώνοντας μεγαλύτερες σταθερές δυνάμεις για τα προσροφημένα άτομα στην επιφάνεια πυκνής διάταξης κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης.

Η ταλαντωτική συμπεριφορά των δύο αυτών επιφανειών χαρακτηρίζεται επίσης από τις θέσεις εφησυχασμού, σε σχέση με τις θέσεις εφησυχασμού των εσωτερικών επιπέδων του όγκου (bulk) στην κατακόρυφη διεύθυνση, τόσο των ατόμων της επιφάνειας, όσο και των προσροφημένων ατόμων. Στο σχήμα 8.13(a) φαίνονται οι θέσεις εφησυχασμού των επιφανειών (001) (κύκλοι) και (111) (τετράγωνα), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ενώ στο σχήμα 8.13(b) φαίνονται οι αντίστοιχες θέσεις εφησυχασμού για τα προσροφημένα άτομα. Μπορούμε να δούμε στο σχήμα 8.13(a) ότι οι μέσες θέσεις των ατόμων της επιφάνειας (001) παρουσιάζουν μία ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση, δείχνοντας διαστολή της επιφάνειας για θερμοκρασίες επάνω από 600°K , ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο για την επιφάνεια (111). Πράγματι, βρήκαμε ότι, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει μία μικρή συστολή για αμφότερες τις επιφάνειες, σε υψηλότερες



Σχήμα 8.13: (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της κλασματικής διαφοράς (%) της απόστασης μεταξύ πρώτου και δεύτερου επιπέδου σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων του όγκου, για Cu(001) (κύκλοι) και Cu(111) (τετράγωνα). (β) Το ίδιο όπως στο (α), αλλά για τα προσροφημένα άτομα.

θερμοκρασίες έχουμε διαστολή, η οποία για την (001) επιφάνεια φθάνει το 6%, πλησίον του σημείου τήξεως. Αυτή η συμπεριφορά είναι λιγότερο έντονη στην επιφάνεια (111), όπου τα άτομα εφησυχάζουν σχεδόν σε θέσεις, που μπορούν να συγκριθούν με εκείνες του όγκου. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει αυξημένη αναρμονικότητα στη συμπεριφορά της (001) επιφάνειας. Όσον αφορά τις θέσεις εφησυχασμού των προσροφημένων ατόμων στο σχήμα 8.13(b) φαίνεται η ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση για αμφότερες τις επιφάνειες και είναι πάλι περισσότερο έντονη για την επιφάνεια (001), σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων. Οι μέσες θέσεις των προσροφημένων ατόμων παρουσιάζουν ισχυρές συστολές, φθάνοντας την τιμή -45% σε υψηλές θερμοκρασίες για την επιφάνεια (001), για την οποία το φαινόμενο είναι περισσότερο έντονο.

Οι πιο πάνω ποσότητες υπολογίστηκαν επίσης στατικά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8.2 μαζί με τα υπάρχοντα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα. Καθώς μπορούμε να δούμε, τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με το πείραμα¹⁵⁰⁻¹⁵³ και με

Πίνακας 8.2: Θέσεις εφησυχασμού ατόμων επιφάνειας και προσροφημένων ατόμων (επί τοις %), σε σχέση με τις θέσεις εφησυχασμού των εσωτερικών επιπέδων του όγκου, που υπολογίστηκαν με στατικούς υπολογισμούς.

Επιφάνεια	FS [128]	EAM [149]	Πείραμα	Παρούσα εργασία	
				Επιφ. ατ.	Προσρ. ατ.
(001)	-2.9	-3.79	-1.2[150], -1.1±0.4[151] -2.1±1.7[152]	-2.0	-10.9
(111)	-1.9	-2.48	-0.7±0.5[153]	-1.3	-10.7

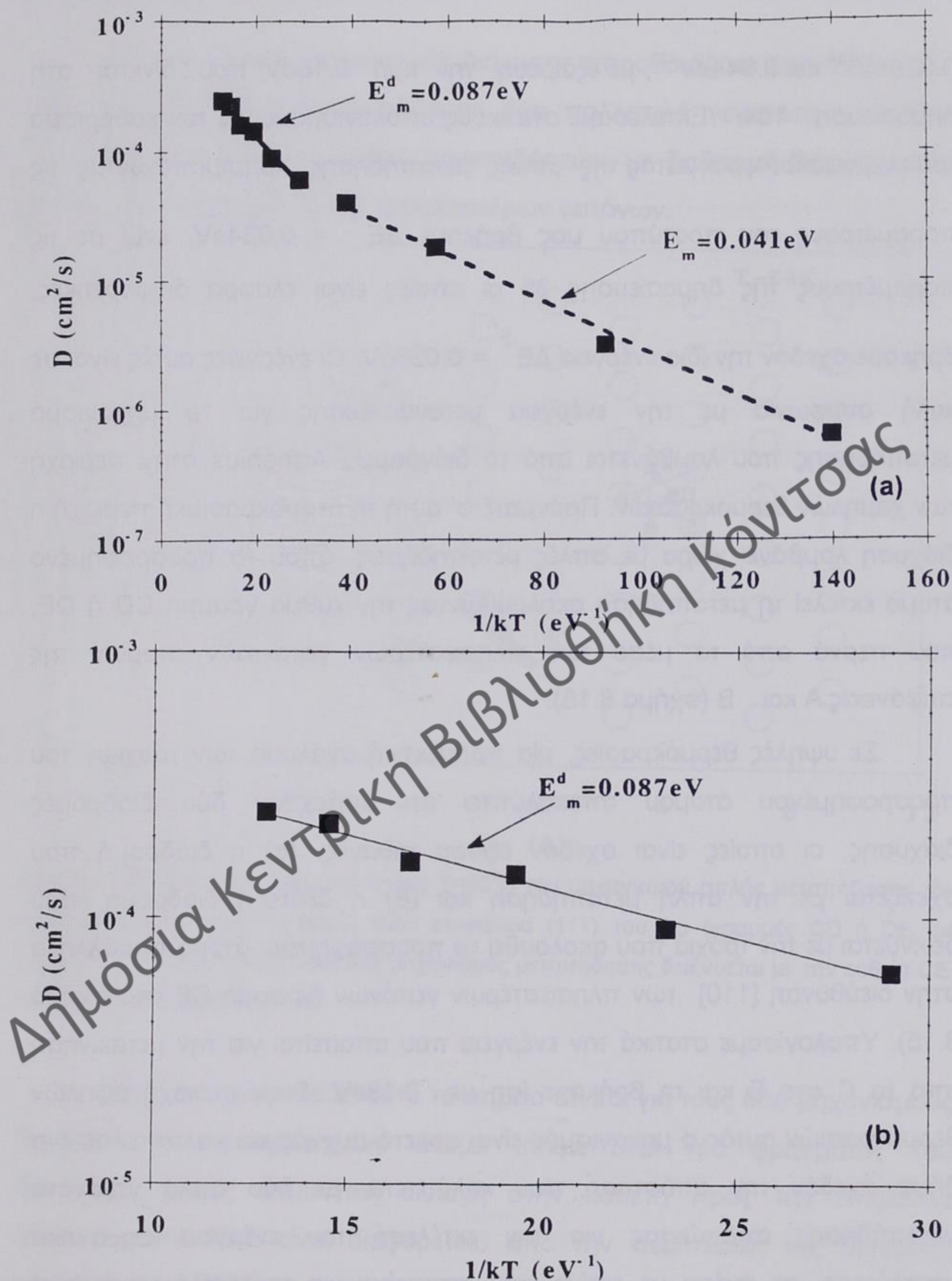
τις τιμές που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας τα δυναμικά FS¹²⁸ και EAM¹⁴⁹. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι μία απολύτως σωστή σύγκριση αυτών των ποσοτήτων με το πείραμα, θα γινόταν στις συνθήκες του πειράματος και όχι στους 0°K, όπως είναι η περίπτωση των υπολογισμών της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Πράγματι, από τις προσομοιώσεις που έγιναν στους 300°K, λάβαμε τιμές -0.4% και -0.9%, για τις επιφάνειες (001) και (111) αντίστοιχα, που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

8.3.3 Μηχανισμοί διάχυσης προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) και υπολογισμός των αντίστοιχων ενεργειών

Η αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια (111) του χαλκού αρχίζει να πραγματοποιείται από τους 80°K. Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι η απλή μεταπήδηση από μία θέση προσροφημένου ατόμου σε μία άλλη παρακείμενη, πολλαπλές μεταπηδήσεις είναι επίσης πολύ συχνές σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου, ενώ δεν παρατηρούνται διαδικασίες ανταλλαγής για θερμοκρασίες μέχρι τους 900 °K. Αυτά τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες^{130,131,132,134,135}, από όπου βγαίνει το συμπέρασμα ότι ο χρόνος μετακίνησης των προσροφημένων ατόμων είναι συγκρίσιμος ή ακόμη μεγαλύτερος¹³⁰ από το χρόνο διαμονής. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000°K εμφανίζονται επίσης μηχανισμοί τύπου ανταλλαγής. Με στατικούς υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας βρήκαμε την ενέργεια μετανάστευσης του μηχανισμού της ανταλλαγής $\Delta E_{\text{ex}}^{\text{S}} = 1.19 \text{ eV}$. Για τον ίδιο μηχανισμό και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EAM βρέθηκε το ενεργειακό φράγμα ίσο με 1.12 eV^{154} , που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με το πιο πάνω αποτέλεσμα.

Ο συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα Kubo (εξ. 3.17). Βρήκαμε ότι η διάχυση των προσροφημένων ατόμων σ' αυτήν την επιφάνεια είναι μία θερμικά διεγερόμενη διαδικασία και ότι επιδεικνύει συμπεριφορά Arrhenius με δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Εφόσον οι δύο διευθύνσεις στο επίπεδο δεν είναι γεωμετρικά ισοδύναμες, υπολογίσαμε το συντελεστή διάχυσης χωριστά κατά μήκος της [110] διεύθυνσης (διεύθυνση πλησιεστέρων γειτόνων) και της κάθετης σ' αυτήν διεύθυνσης [211]. Από τα υπολογισθέντα διαγράμματα Arrhenius βρήκαμε στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών τις ενέργειες μετανάστευσης ίσες με $(0.043 \pm 0.001)\text{eV}$ και $(0.040 \pm 0.003)\text{eV}$, αντίστοιχα για τις δύο διευθύνσεις. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών βρήκαμε τις αντίστοιχες τιμές ίσες με $(0.082 \pm 0.007)\text{eV}$ και $(0.10 \pm 0.01)\text{eV}$. Οι διαφορές μεταξύ των τιμών, κατά μήκος των δύο διευθύνσεων, είναι στο όριο των υπολογισθέντων στατιστικών σφαλμάτων και έτσι συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει ανισοτροπία που να έχει σχέση με αυτό το μηχανισμό διάχυσης. Από το διάγραμμα Arrhenius του ολικού συντελεστή διάχυσης (σχήμα 8.14(a)) βρήκαμε για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών την ενέργεια μετανάστευσης ίση με $(0.041 \pm 0.002)\text{eV}$ και συντελεστή προ του εκθετικού όρου $D_0 = (2 \pm 0.1 \times 10^{-4})\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Οι ίδιες ποσότητες για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (σχήμα 8.14(b)), είναι αντίστοιχα $(0.087 \pm 0.008)\text{eV}$ και $D_0 = (7 \pm 1 \times 10^{-4})\text{cm}^2\text{s}^{-1}$.

Η ενέργεια μετανάστευσης που λαμβάνεται στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις υπάρχουσες πειραματικές τιμές της διάχυσης του προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια (111), 0.10eV^{155} και $(0.10 - 0.15)\text{eV}^{156}$, καθώς επίσης και με τα αποτελέσματα υπολογισμών πρώτων αρχών¹⁵⁷. Ωστόσο, αυτά τα αποτελέσματα δεν συμφωνούν αρκετά με τα αποτελέσματα στατικών υπολογισμών. Σ' αυτούς τους υπολογισμούς η ενέργεια μετανάστευσης βρέθηκε μεταξύ των

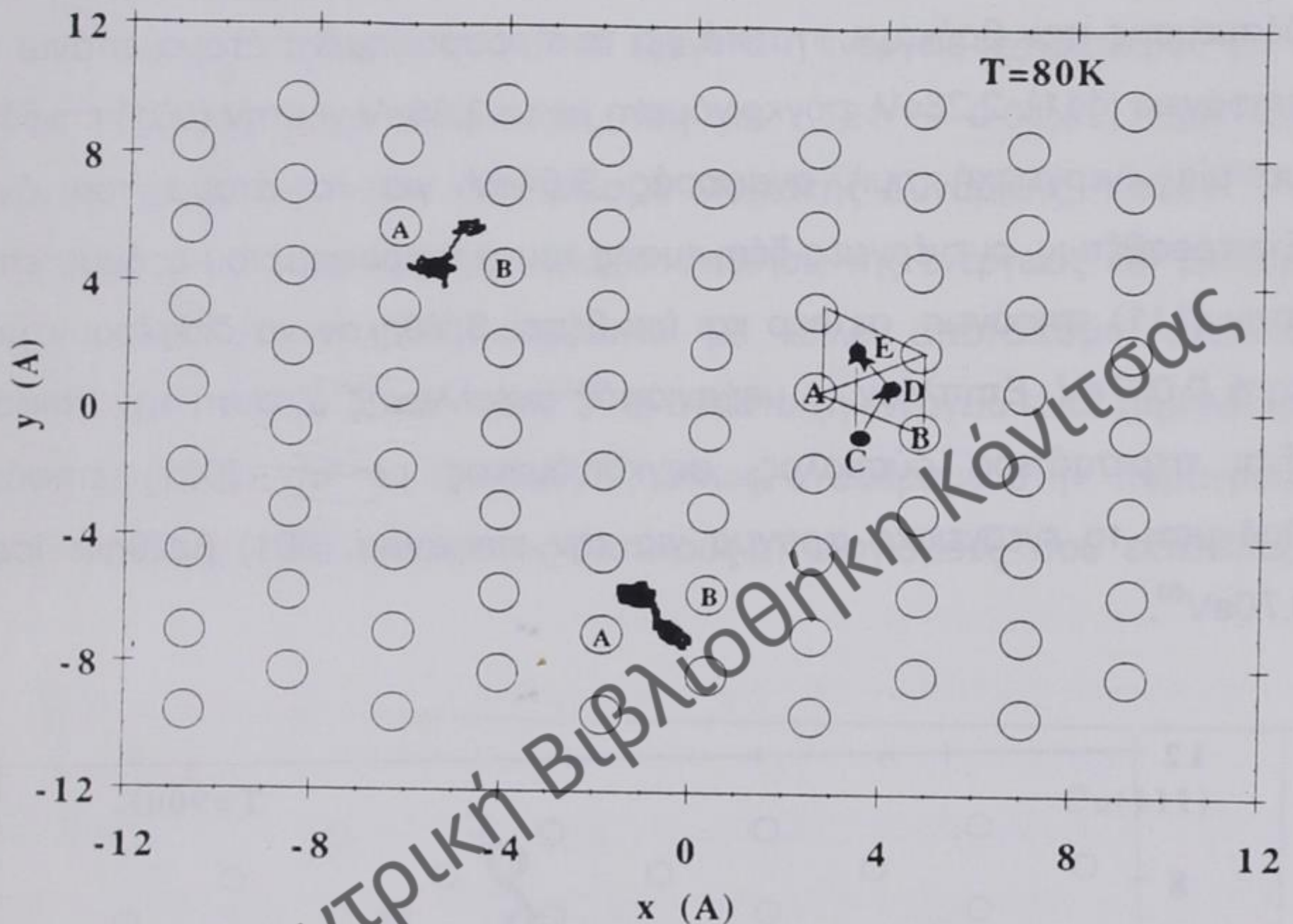


Σχήμα 8.14: (a) Διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης των προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια του Cu(111) για υψηλές (400-900⁰K) και χαμηλές (80-300⁰K) περιοχές θερμοκρασίας. (b) Λεπτομέρεια του προηγούμενου διαγράμματος για την περιοχή υψηλής θερμοκρασίας.

0.028eV^{154} και 0.044eV^{132} , με εξαίρεση την τιμή 0.15eV που δίνεται στη δημοσίευση 134. Εκτελέσαμε στατικούς υπολογισμούς για τον καθορισμό του ενεργειακού φράγματος της απλής μεταπήδησης. Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του προτύπου μας βρήκαμε $\Delta E^S = 0.034\text{eV}$, ενώ με τις παραμέτρους της δημοσίευσης 35 οι οποίες είναι ελαφρά διαφορετικές, βρήκαμε σχεδόν την ίδια ενέργεια $\Delta E^S = 0.036\text{eV}$. Οι ενέργειες αυτές είναι σε καλή συμφωνία με την ενέργεια μετανάστευσης για το μηχανισμό μεταπήδησης που λαμβάνεται από το διάγραμμα Arrhenius στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Πράγματι, σ' αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή η διάχυση λαμβάνει χώρα με απλές μεταπηδήσεις, όπου το προσροφημένο άτομο εκτελεί τη μεταπήδηση ακολουθώντας την ευθεία γραμμή CD ή DE, που περνά από το μέσο των πλησιεστέρων γειτονικών ατόμων της επιφάνειας A και B (σχήμα 8.15).

Σε υψηλές θερμοκρασίες, μία προσεκτική ανάλυση των τροχιών του προσροφημένου ατόμου αποκαλύπτει ότι υπάρχουν δύο διαδρομές διάχυσης, οι οποίες είναι σχεδόν εξίσου πιθανές: (α) η διαδρομή που σχετίζεται με την απλή μεταπήδηση και (β) η δεύτερη διαδρομή, που δεικνύεται με την τροχιά που ακολουθεί το προσροφημένο άτομο παράλληλα στην διεύθυνση [110] των πλησιεστέρων γειτόνων (γραμμή CE στο σχήμα 8.15). Υπολογίσαμε στατικά την ενέργεια που απαιτείται για την μετακίνηση από το C στο E και τη βρήκαμε ίση με 0.13eV . Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών αυτός ο μηχανισμός είναι αρκετά συχνός και καλύπτει σε ένα βήμα σχεδόν την απόσταση που καλύπτεται με δύο απλά γεγονότα μεταπήδησης απαιτώντας για την εκτέλεσή του ενέργεια σημαντικά μεγαλύτερη, σε σχέση με εκείνη που απαιτείται για τον απλό μηχανισμό μεταπήδησης. Στο σχήμα 8.15 δείχνουμε επίσης τις τροχιές του προσροφημένου ατόμου για δύο απλά γεγονότα μεταπήδησης στους 80°K .

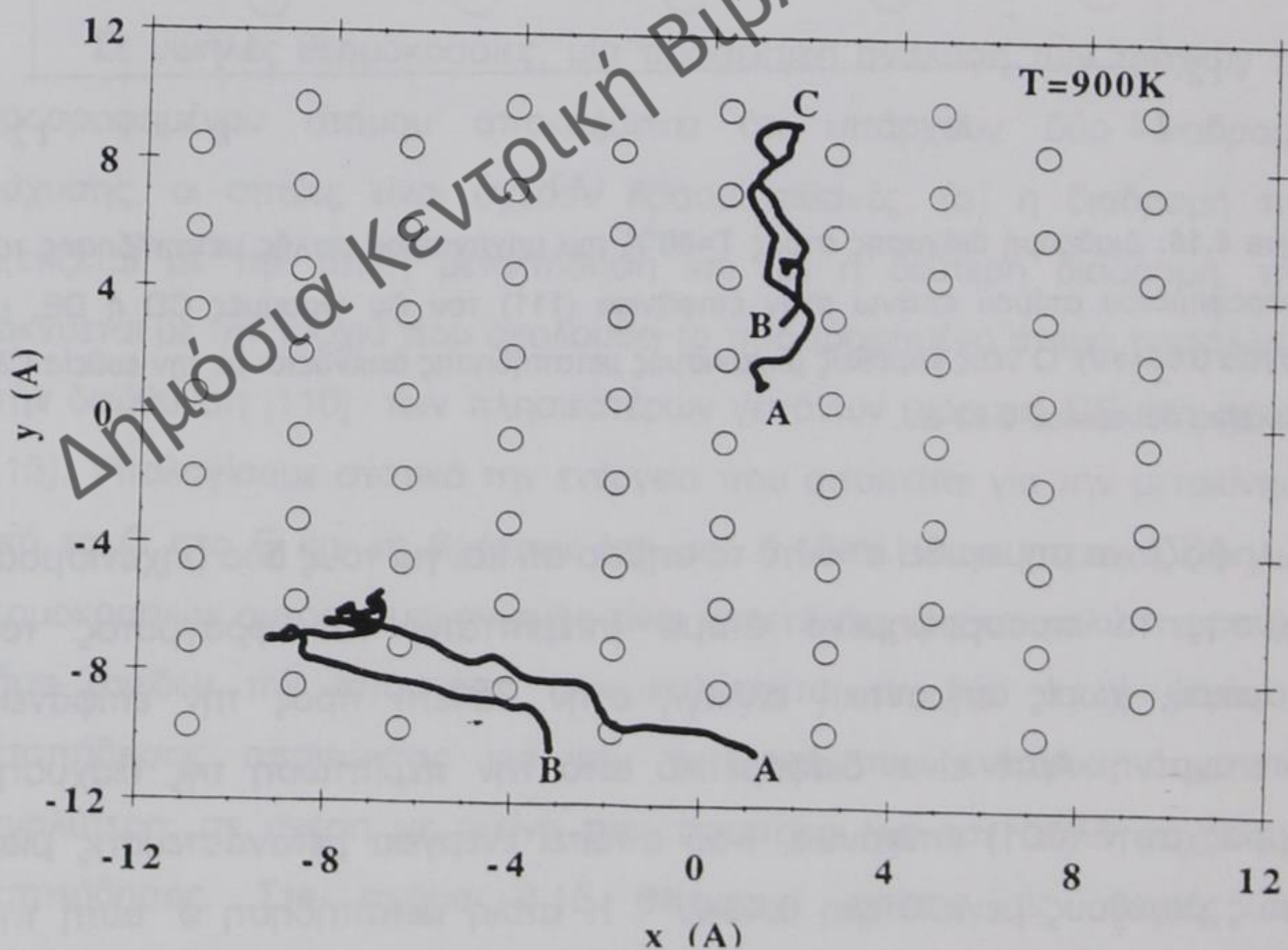
Ένας δεύτερος μηχανισμός διάχυσης παρουσιάζεται στο σχήμα 8.16 στους 900^oK. Εδώ παρουσιάζονται δύο πολλαπλά γεγονότα το καθένα αποτελούμενο από ένα αριθμό μεταπηδήσεων, με διαδρομή διάχυσης κατά μήκος της διεύθυνσης [110] πλησιεστέρων γειτόνων.



Σχήμα 8.15: Διαδρομή διάχυσης στους $T=80^{\circ}\text{K}$ του μηχανισμού απλής μεταπήδησης του προσροφημένου ατόμου επάνω στην επιφάνεια (111) του Cu (γραμμές CD ή DE, με ενέργεια 0.034 eV). Ο νέος ευρεθείς μηχανισμός μεταπήδησης δεικνύεται με την ευθεία CE, με φράγμα δυναμικού 0.13 eV.

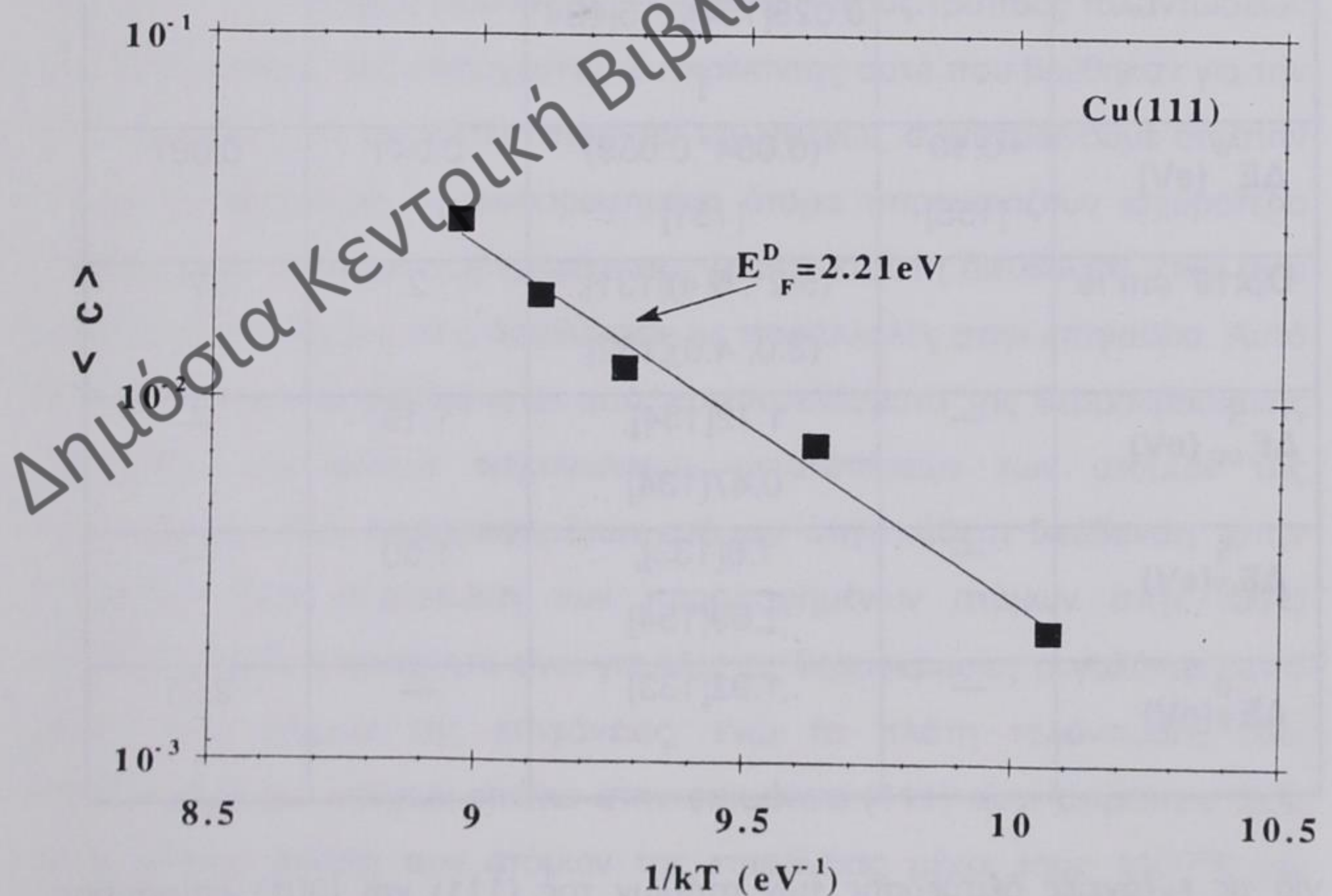
Αξίζει να σημειωθεί σ' αυτό το σημείο ότι και για τους δύο μηχανισμούς διάχυσης το προσροφημένο άτομο υπερίπταται του φράγματος του δυναμικού, χωρίς σημαντική αλλαγή στην κάθετη προς την επιφάνεια συντεταγμένη. Αυτό είναι διαφορετικό από την περίπτωση της διάχυσης γέφυρας στην (001) επιφάνεια, που απαιτεί ενέργεια μετανάστευσης μίας τάξεως μεγέθους μεγαλύτερη 0.43 eV⁸⁰. Η απλή μεταπήδηση σ' αυτή την περίπτωση συνοδεύεται με αλλαγή κατά 13% της απόστασης του προσροφημένου ατόμου από την επιφάνεια, όταν αυτό ανεβαίνει το «λόφο»

δυναμικού για να φθάσει στη νέα θέση εφησυχασμού. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι, αν και το προσροφημένο άτομο είναι καλά δεσμευμένο στη διεύθυνση την κάθετη στην επιφάνεια, η θέση ισορροπίας του είναι λιγότερο σταθερή από την αντίστοιχη στην (001) επιφάνεια. Αυτό είναι σύμφωνο με τις ενέργειες δέσμευσης που βρήκαμε στατικά για τα προσροφημένα άτομα επάνω στην επιφάνεια (111), 2.26eV , συγκρινόμενη με τα 2.38eV για την (001) επιφάνεια, με μία ενεργειακή τιμή αναφοράς 3.54eV για το άτομο του όγκου. Επιπροσθέτως, οι ενέργειες δέσμευσης του προσροφημένου ατόμου επάνω στην (111) επιφάνεια, σε hcp και fcc θέση, βρέθηκαν να διαφέρουν μόλις κατά 0.007eV . Επιπλέον, ο μηχανισμός ανταλλαγής σ' αυτή την επιφάνεια είναι περισσότερο δύσκολος, συγκρινόμενος με την (001) επιφάνεια. Πράγματι το ενεργειακό φράγμα για την επιφάνεια (001) βρέθηκε ίσο με 0.70eV^{80} .



Σχήμα 8.16: Δύο πολλαπλά γεγονότα διάχυσης στους $T=900^\circ\text{K}$.

Ενώ η διάχυση των προσροφημένων ατόμων είναι πολύ εύκολη επάνω στην επιφάνεια (111), η αυθόρμητη δημιουργία τους λαμβάνει χώρα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, επάνω από 1100°K . Στο σχήμα 8.17 παρουσιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius της συγκέντρωσης των αυθόρμητα δημιουργουμένων ατόμων, από όπου εξάγεται η ενέργεια σχηματισμού για το ζεύγος προσροφημένο άτομο-οππή, ίση με $(2.21 \pm 0.04)\text{eV}$, τιμή που συμφωνεί με προηγούμενο αποτέλεσμα Μοριακής Δυναμικής, 1.92eV^{133} . Η ίδια ποσότητα υπολογίστηκε με ελαχιστοποίηση της ενέργειας και βρέθηκε ίση με 1.50eV , σε καλή συμφωνία με άλλο αποτέλεσμα στατικών υπολογισμών, 1.69eV^{154} και 1.8eV^{133} . Η αντίστοιχη ενέργεια είναι χαμηλότερη για την επιφάνεια (001) $(1.16\text{eV})^{143}$, όπως αναφέραμε στην παράγραφο 8.2.2. Αυτό είναι σύμφωνο με τους στατικούς υπολογισμούς που εκτελέσαμε



Σχήμα 8.17: Διάγραμμα Arrhenius της συγκέντρωσης των αυθορμήτως δημιουργουμένων προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια (111) του Cu.

Πίνακας 8.3: Ενέργειες μετανάστευσης για το προσροφημένο άτομο επάνω στην επιφάνεια (111) του Cu: ΔE^S (eV) και ΔE_{ex}^S (eV) εκφράζουν τις ενέργειες μεταπήδησης και ανταλλαγής, που καθορίστηκαν με στατικούς υπολογισμούς. ΔE^d (eV) αντιστοιχεί στο δυναμικό υπολογισμό της ενέργειας μεταπήδησης. ΔE_F^S (eV) και ΔE_F^d (eV) είναι η στατική και δυναμική ενέργεια σχηματισμού του ζεύγους προσροφημένου ατόμου-οπής. Τα αστεράκια αναφέρονται σε υπολογισμούς που βασίζονται στο δυναμικό δύο σωματιδίων τύπου Morse.

	Πείραμα	Θεωρία	Παρούσα εργασία	
			Χαμηλή T	Υψηλή T
ΔE^S (eV)	---	0.026, 0.044[132], 0.028[154] 0.15[134]	0.034	---
ΔE^d (eV)	0.10 [155]	(0.064*, 0.059) [131]	0.041	0.087
$D_0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$		(5.2*, 6.4)[131], (3.0, 4.6)[132]	2	7
ΔE_{ex}^S (eV)	---	1.12[154], 0.47[134]	1.19	---
ΔE_F^S (eV)	---	1.8[133], 1.69[154]	1.50	---
ΔE_F^d (eV)	---	1.92[133]	---	2.21

για τις ενέργειες δέσμευσης των ατόμων της (111) και (001) επιφάνειας, 3.13eV και 3.06eV, αντίστοιχα.

Στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται οι τιμές των ενεργειών μετανάστευσης και σχηματισμού που σχετίζονται με την αυτοδιάχυση του προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια (111) του χαλκού, μαζί με τα υπάρχοντα πειραματικά και άλλα θεωρητικά αποτελέσματα.

8.3.4 Συμπεράσματα από τη μελέτη της (111) επιφάνειας του χαλκού

Παρουσιάσαμε τα αποτελέσματα που έχουν σχέση με τις ταλαντωτικές ιδιότητες και τις ιδιότητες μεταφοράς της επιφάνειας (111) του χαλκού με ή χωρίς προσροφημένα άτομα. Τα αποτελέσματά μας μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα: Από τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων βρήκαμε ότι τα προσροφημένα άτομα αλλάζουν τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων της καθαρής επιφάνειας, εισάγοντας νέους τρόπους ταλαντώσεων ή μεταβάλλοντας τους υπάρχοντες. Συγκρίνοντας αυτά που βρέθηκαν για την (111) επιφάνεια με την (001) επιφάνεια του χαλκού, συμπεραίνουμε ότι στην παρούσα περίπτωση τα προσροφημένα άτομα παρουσιάζουν ισχυρότερο σύνδεσμο με τα άτομα της επιφάνειας, για την κάθετη διεύθυνση, ενώ είναι λιγότερο συνδεδεμένα στις διευθύνσεις τις παράλληλες στην επιφάνεια. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων των ατόμων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων στην (001) επιφάνεια, αυτή η ποσότητα είναι για όλες τις θερμοκρασίες μεγαλύτερη από εκείνη των ατόμων της επιφάνειας, ενώ τα πλάτη ταλάντωσης των προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια (111) είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα πλάτη των ατόμων της επιφάνειας μέχρι τους 1100°K και γίνονται μεγαλύτερα επάνω από αυτήν τη θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, οι θέσεις εφησυχασμού των ατόμων της επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων παρουσιάζουν μία ισχυρότερη θερμοκρασιακή εξάρτηση στην

περίπτωση της (001) επιφάνειας, συγκρινόμενες με την (111) επιφάνεια, αποκαλύπτοντας ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η (001) επιφάνεια επιδεικνύει μη αρμονική συμπεριφορά. Ακόμη βρέθηκε ότι η αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ακολουθώντας συμπεριφορά Arrhenius με δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, από τις οποίες βρέθηκαν οι ενέργειες μετανάστευσης. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση λαμβάνει χώρα με το μηχανισμό της απλής μεταπήδησης. Στις υψηλές θερμοκρασίες η ανάλυση των τροχιών του προσροφημένου ατόμου αποκαλύπτει μία νέα διαδρομή διάχυσης, που χρειάζεται σημαντικά υψηλότερη ενέργεια από το μηχανισμό της απλής μεταπήδησης. Σ' αυτή την περιοχή, αμφότεροι οι μηχανισμοί είναι εξίσου πιθανοί δίνοντας ολική ενέργεια μετανάστευσης διπλάσια από την ενέργεια μετανάστευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό το αποτέλεσμα εξηγεί την υπάρχουσα ασυμφωνία μεταξύ των πειραματικών και υπολογισθισών τιμών της ενέργειας μετανάστευσης, για τη διάχυση των προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια (111) του χαλκού. Για θερμοκρασίες επάνω από 1000°K εμφανίζονται επίσης μηχανισμοί ανταλλαγής, απαιτώντας όμως πολύ μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με τους άλλους μηχανισμούς.

8.4 Μηχανισμοί αυτοδιάχυσης προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια Cu(110) με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

Τη μελέτη της αυτοδιάχυσης προσροφημένου ατόμου στην επιφάνεια Cu(110) με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής παρουσιάσαμε με συντομία στη δημοσίευση 158. Η έντονη δραστηριότητα της επιφάνειας fcc (110) χαρακτηρίζεται από δομικές τροποποιήσεις, οι οποίες συνδέονται με τις ισχυρές μη αρμονικές ταλαντώσεις των επιφανειακών ατόμων¹⁵⁹⁻¹⁶³. Έχει ήδη παρατηρηθεί ότι η επιφάνεια αυτή παρουσιάζει αλλαγές φάσης τύπου αυξημένης τραχύτητας (roughening) και πρόωρης τήξης (premelting)^{159-166,133}, αλλά η προέλευσή τους είναι διαφορετική από αυτή των επιφανειών υψηλών δεικτών¹⁶⁵. Σ' αυτή την τελευταία περίπτωση, οι αλλαγές φάσης προέρχονται από μία αιχμή σε σκαλοπάτι της επιφάνειας, ενώ στην περίπτωση της fcc(110), αυτές οι αλλαγές σχετίζονται με τη δημιουργία και τη διάχυση προσροφημένων ατόμων και οπών^{164,133,165}. Αυτές οι αλλαγές φάσης έχουν ήδη παρατηρηθεί πειραματικά στην περίπτωση του Cu(110)^{159,160} καθώς και με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ), βασισμένες σε δυναμικά πολλών σωματιδίων, από όπου συνάγεται ότι η διάχυση της επιφάνειας συνδέεται με αυτές τις αλλαγές φάσης^{133,165-167,78}. Πράγματι, μία αλλαγή φάσης οφειλόμενη στη δημιουργία ατελειών αλληλεπιδρώντων μεταξύ τους στους $T=0.7T_m$ (T_m είναι η θερμοκρασία τήξης), είχε προβλεφθεί από προσομοιώσεις ΜΔ, χρησιμοποιώντας ένα απλό πρότυπο (μοντέλο) δυναμικού τύπου Lennard-Jones¹⁶⁴. Πρόσφατα, η χρήση προτύπων με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατελειών, δείχνουν ότι η επιφανειακή αταξία προέρχεται από μη αρμονικά φαινόμενα μέχρι τους 700°K , από τον αυθόρμητο σχηματισμό προσροφημένων ατόμων - οπών¹³³ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, καταλήγοντας σε αλλαγή φάσης αυξημένης τραχύτητας (roughening) γύρω στους $T_R=1000^{\circ}\text{K}$. Η αλλαγή φάσης κυριαρχείται από θερμικά δημιουργούμενα και διαχεόμενα συσσωματώματα (clusters)

προσροφημένων ατόμων και οπών (vacancies)¹⁶⁵ ή από την ανακατάταξη των επιφανειακών ατόμων γύρω από προσροφημένα άτομα και οπές¹⁶⁶. Για θερμοκρασίες κάτω της T_R , μελέτες των μηχανισμών διάχυσης και των απαιτούμενων ενεργειών βρίσκουν τον μηχανισμό μεταπήδησης κατά μήκος των «καναλιών» ιδιαίτερα ευνοούμενο ενεργειακά, σε σχέση με αυτόν της ανταλλαγής ή της κατά πλάτος (κάθετα στα κανάλια) διάχυσης. Για θερμοκρασίες γύρω και επάνω από την T_R , οι γνώσεις μας είναι περιορισμένες και αφορούν στην ποιοτική περιγραφή της μορφολογίας της επιφάνειας και στο ότι στη δυναμική του συστήματος περιλαμβάνονται περισσότερα από ένα άτομα, ενώ οι πολύπλοκες και οι συσχετιζόμενες κινήσεις είναι συχνές και συμμετέχουν καθοριστικά στην επιφανειακή διάχυση. Σε πρόσφατη έρευνα σε αντίστοιχο σύστημα [Ag/Ag(110)]¹⁶⁸ βρέθηκε ότι οι συσχετιζόμενοι μηχανισμοί μεταπήδησης-ανταλλαγής, ανταλλαγής-μεταπήδησης, ανταλλαγής-ανταλλαγής γίνονται ιδιαίτερα σημαντικοί σε υψηλές θερμοκρασίες, και συνεισφέρουν στη διάχυση κατά 25%.

Στόχος μας, κατ' αρχήν, είναι η μελέτη του ρόλου των απλών μηχανισμών διάχυσης (μεταπήδηση, ανταλλαγή) στη συμπεριφορά αυτής της επιφάνειας του χαλκού σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράλληλα, προσπαθήσαμε να επισημάνουμε τους πιο σημαντικούς πολύπλοκους μηχανισμούς διάχυσης και να κάνουμε μία εκτίμηση της συνεισφοράς τους στη δυναμική συμπεριφορά αυτής της επιφάνειας.

Αμέσως πιο κάτω δίνουμε τις υπολογιστικές λεπτομέρειες, ενώ στη συνέχεια δίνουμε τα αποτελέσματά μας με τα ανάλογα σχήματα και κάποια συγκριτικά στοιχεία από πειραματικές μετρήσεις και άλλους υπολογισμούς. Τέλος, στην παράγραφο 8.4.3 εκθέτουμε τα συμπεράσματα που απορρέουν από την όλη μελέτη της επιφάνειας (110) του χαλκού.

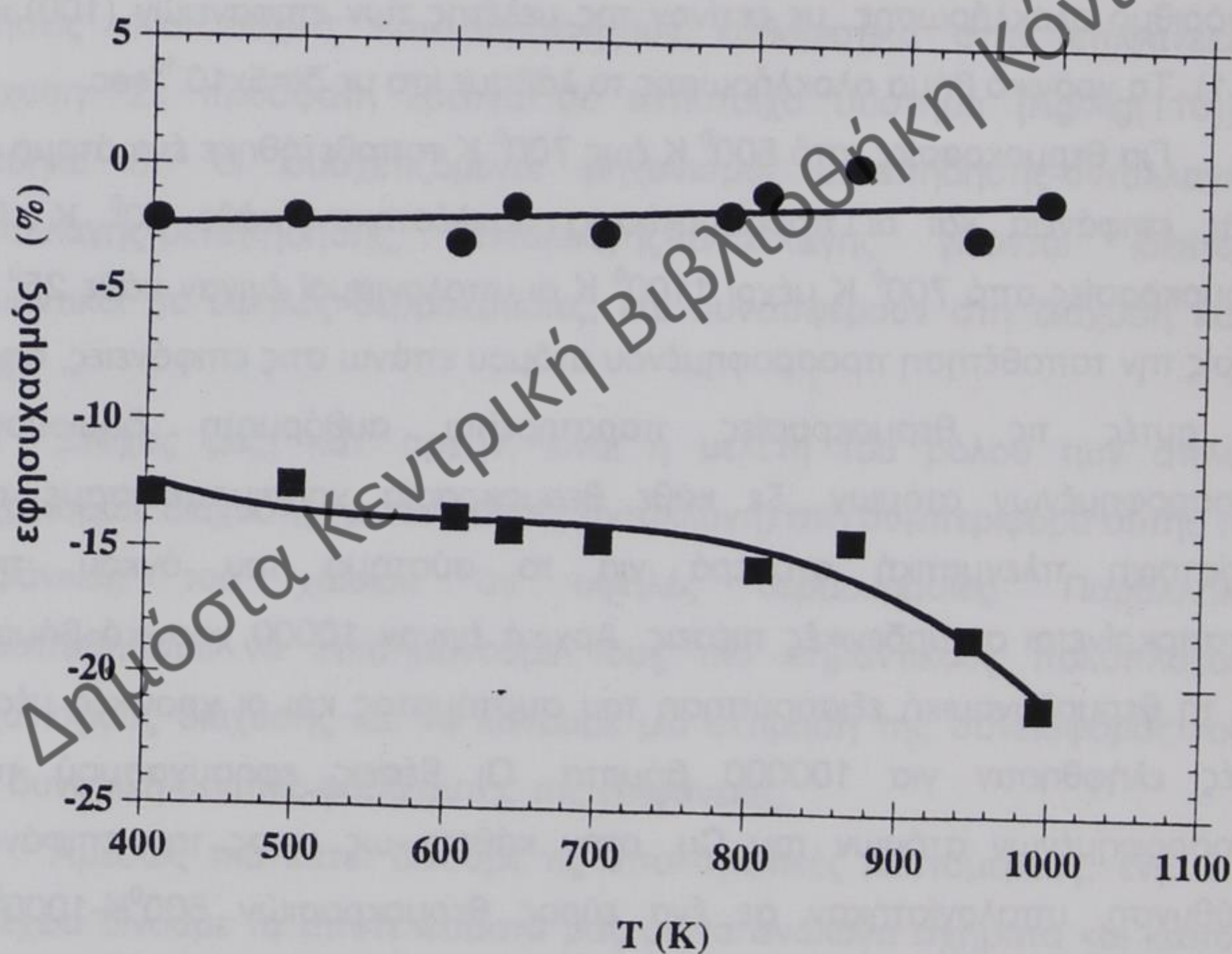
8.4.1 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Οι υπολογισμοί έγιναν στο μικροκανονικό σύνολο, σε ένα σύστημα με τις επιφάνειές του παράλληλες στο επίπεδο (110). Το σύστημα περιείχε 40 ατομικά επίπεδα, με 70 άτομα κάθε επίπεδο, που ήσαν τοποθετημένα σε ένα πλέγμα fcc, χρησιμοποιώντας περιοδικές οριακές συνθήκες. Προσομοιώθηκαν δύο επιφάνειες καθορίζοντας τη διάσταση του συστήματος προσομοίωσης, δύο φορές μεγαλύτερη από το πάχος του κρυστάλλου στη z διεύθυνση, όπως και στην μελέτη των προηγούμενων επιφανειών. Ακόμη χρησιμοποιήσαμε την ίδια έκφραση δυναμικού (εξ. 5.1)^{18,41} και τον ίδιο αλγόριθμο ολοκλήρωσης, με εκείνον της μελέτης των επιφανειών (100) και (111). Το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης το λάβαμε ίσο με $\delta t = 5 \times 10^{-15} \text{ sec}$.

Για θερμοκρασίες από 500° K έως 700° K τοποθετήθηκε ένα άτομο σε κάθε επιφάνεια και οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν κάθε 50° K . Για θερμοκρασίες από 700° K μέχρι 1100° K οι υπολογισμοί έγιναν κάθε 25° K , χωρίς την τοποθέτηση προσροφημένου ατόμου επάνω στις επιφάνειες, αφού σ' αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρείται αυθόρμητη δημιουργία προσροφημένων ατόμων. Σε κάθε θερμοκρασία χρησιμοποιήσαμε την αντίστοιχη πλεγματική σταθερά για το σύστημα του όγκου, που ανταποκρίνεται σε μηδενικές πιέσεις. Αρχικά έγιναν 10000 χρονικά βήματα για τη θερμοδυναμική εξισορόπηση του συστήματος και οι χρονικές μέσες τιμές ελήφθησαν για 100000 βήματα. Οι θέσεις εφησυχασμού των προσροφημένων ατόμων του Cu, στην κάθετο ως προς την επιφάνεια διεύθυνση, υπολογίστηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών $500^\circ \text{ K} - 1000^\circ \text{ K}$, χρησιμοποιώντας την κατανομή της τοπικής πυκνότητας (εξ. 3.21)¹⁴⁶.

8.4.2 Ανάλυση των αποτελεσμάτων για την επιφάνεια (110) του χαλκού

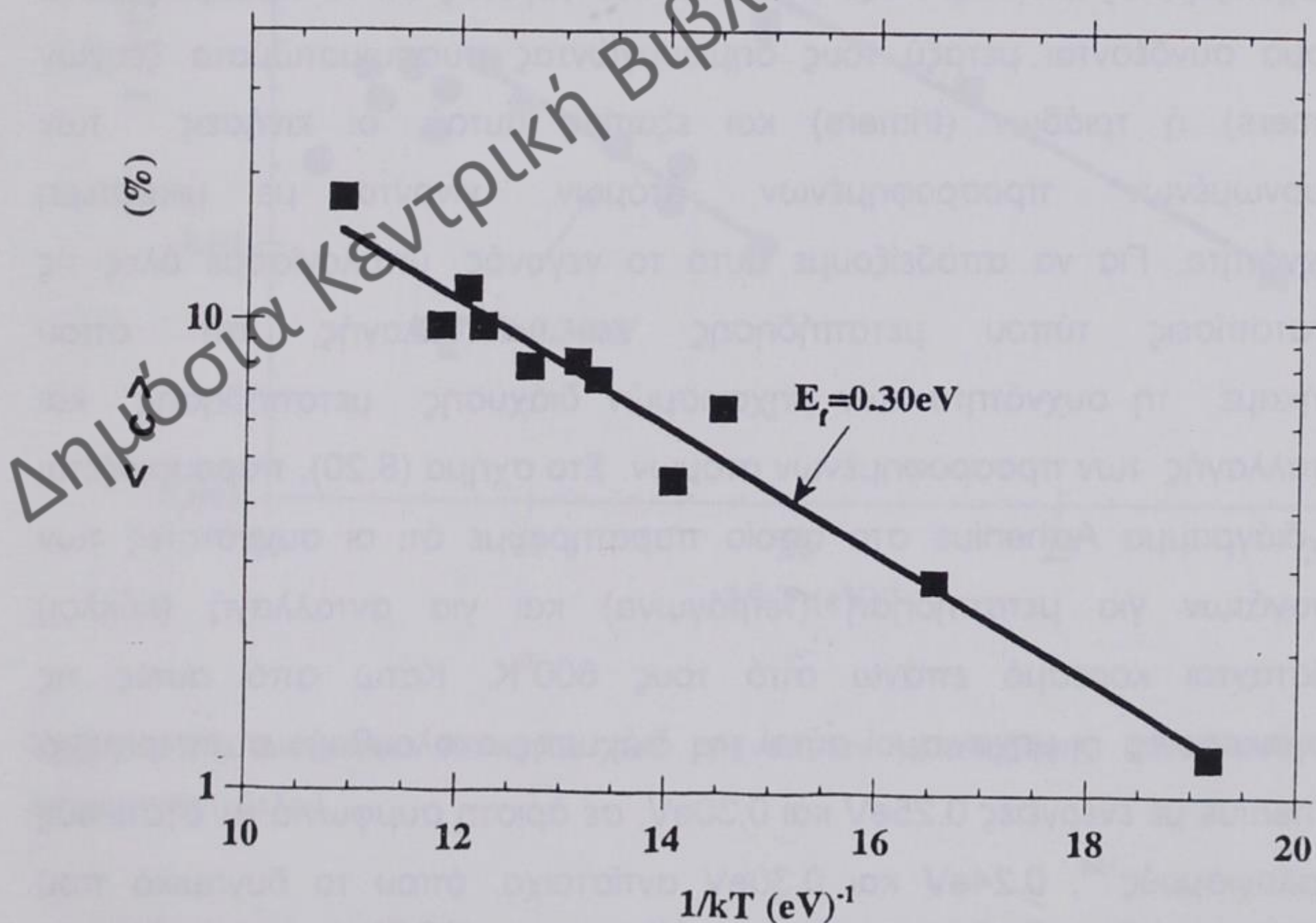
Η μη αρμονικότητα αυτής της επιφάνειας έχει ήδη μελετηθεί σε προηγούμενες εργασίες, που είχαν σχέση με τη θερμική διαστολή¹⁶⁶, τις μετατοπίσεις των συχνοτήτων των φωνονίων^{166,169} και τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις των επιφανειακών ατόμων και προσροφημένων ατόμων¹³³. Εξετάζοντας τη διάχυση, ελέγξαμε αρχικά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των θέσεων εφησυχασμού των προσροφημένων ατόμων (τετράγωνα) και των επιφανειακών ατόμων (κύκλοι), ως προς τον όγκο (σχήμα 8.18). Η μη



Σχήμα 8.18: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της κλασματικής διαφοράς (%) της απόστασης μεταξύ πρώτου και δεύτερου επιπέδου (κύκλοι) και μεταξύ προσροφημένων ατόμων και πρώτου επιπέδου (τετράγωνα), σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων του όγκου, για Cu(110).

αρμονική συμπεριφορά φαίνεται καθαρά στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων, όπου παρατηρείται ισχυρή συστολή της τάξης του -20% στους 1000° K. Σχετικά με τις θέσεις εφesusχασμού των ατόμων της επιφάνειας, η συμπεριφορά που παρατηρήσαμε ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες^{133,166}.

Η ενέργεια σχηματισμού των προσροφημένων ατόμων E_f υπολογίστηκε από τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των προσροφημένων ατόμων, σε συνδυασμό με το χρόνο ζωής τους. Στο σχήμα (8.19) παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius των αυθορμήτως δημιουργούμενων προσροφημένων ατόμων, απ' όπου βρίσκουμε $E_f=0.30\text{eV}$, η οποία είναι σε καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή 0.27eV ¹⁶⁰. Το αποτέλεσμα αυτό είναι επίσης σύμφωνο με άλλες θεωρητικές μελέτες, 0.31eV ¹⁵⁴, 0.35eV ¹⁶⁶, 0.39eV ¹³³, ενώ από στατικούς υπολογισμούς βρίσκουμε

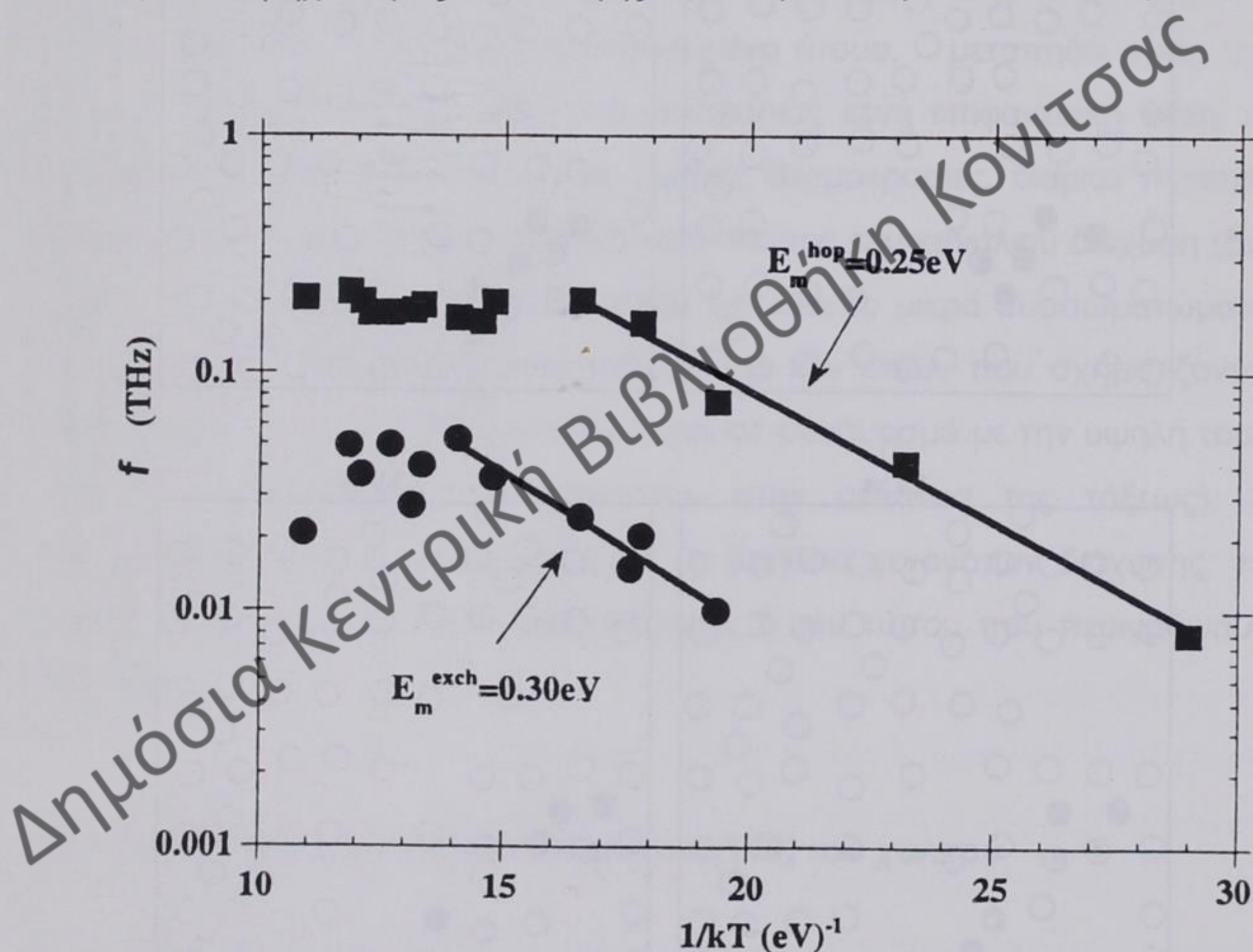


Σχήμα 8.19: Διάγραμμα Arrhenius της συγκέντρωσης (%) των αυθορμήτως δημιουργούμενων προσροφημένων ατόμων.

για την ενέργεια σχηματισμού του προσροφημένου ατόμου μία τιμή ίση με 0.29eV και των ζευγών προσροφημένου ατόμου -κενού ίση με 0.56eV .

Η διάχυση αυτής της επιφάνειας παρουσιάζει μία ποικιλία μηχανισμών, οι οποίοι γίνονται όλο και περισσότερο πολύπλοκοι, καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει. Για θερμοκρασίες μέχρι τους 750°K παρατηρούνται δύο κύριοι μηχανισμοί, ο μηχανισμός μεταπήδησης κατά μήκος των καναλιών και ο μηχανισμός ανταλλαγής, με τον πρώτο να είναι ελαφρά προτιμητέος σε σχέση με τον δεύτερο. Η μεταπήδηση κάθετα στα κανάλια και οι συσχετιζόμενες κινήσεις είναι σπάνιες. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διάχυση λαμβάνει χώρα με συσχετιζόμενες και σύνθετες κινήσεις, είτε με μετατοπίσεις τύπου μεταπήδησης, είτε ανταλλαγής. Τα γεγονότα απλής ανταλλαγής ή μεταπήδησης μειώνονται και αντικαθίστανται από συσχετιζόμενες κινήσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα προσροφημένα άτομα συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας συσσωματώματα ζευγών (dimers) ή τριάδων (trimers) και εξαιτίας αυτού, οι κινήσεις των μεμονωμένων προσροφημένων ατόμων γίνονται με μικρότερη συχνότητα. Για να αποδείξουμε αυτό το γεγονός, υπολογίσαμε όλες τις μετατοπίσεις τύπου μεταπήδησης και ανταλλαγής, απ' όπου βρήκαμε τη συχνότητα των μηχανισμών διάχυσης μεταπήδησης και ανταλλαγής των προσροφημένων ατόμων. Στο σχήμα (8.20), παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius στο οποίο παρατηρούμε ότι οι συχνότητες των γεγονότων για μεταπήδηση (τετράγωνα) και για ανταλλαγή (κύκλοι) υφίστανται κορεσμό επάνω από τους 800°K . Κάτω από αυτές τις θερμοκρασίες, οι μηχανισμοί αυτοί της διάχυσης ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius με ενέργειες 0.25eV και 0.30eV , σε άριστη συμφωνία με στατικούς υπολογισμούς¹⁵⁴, 0.24eV και 0.30eV αντίστοιχα, όπου το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν βασισμένο στη μέθοδο εμπεδωμένου ατόμου (EAM). Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορά στις ενέργειες μετανάστευσης είναι μικρή, καταλήγοντας σε διάχυση κατά πλάτος (κάθετα) στο κανάλι με μηχανισμό

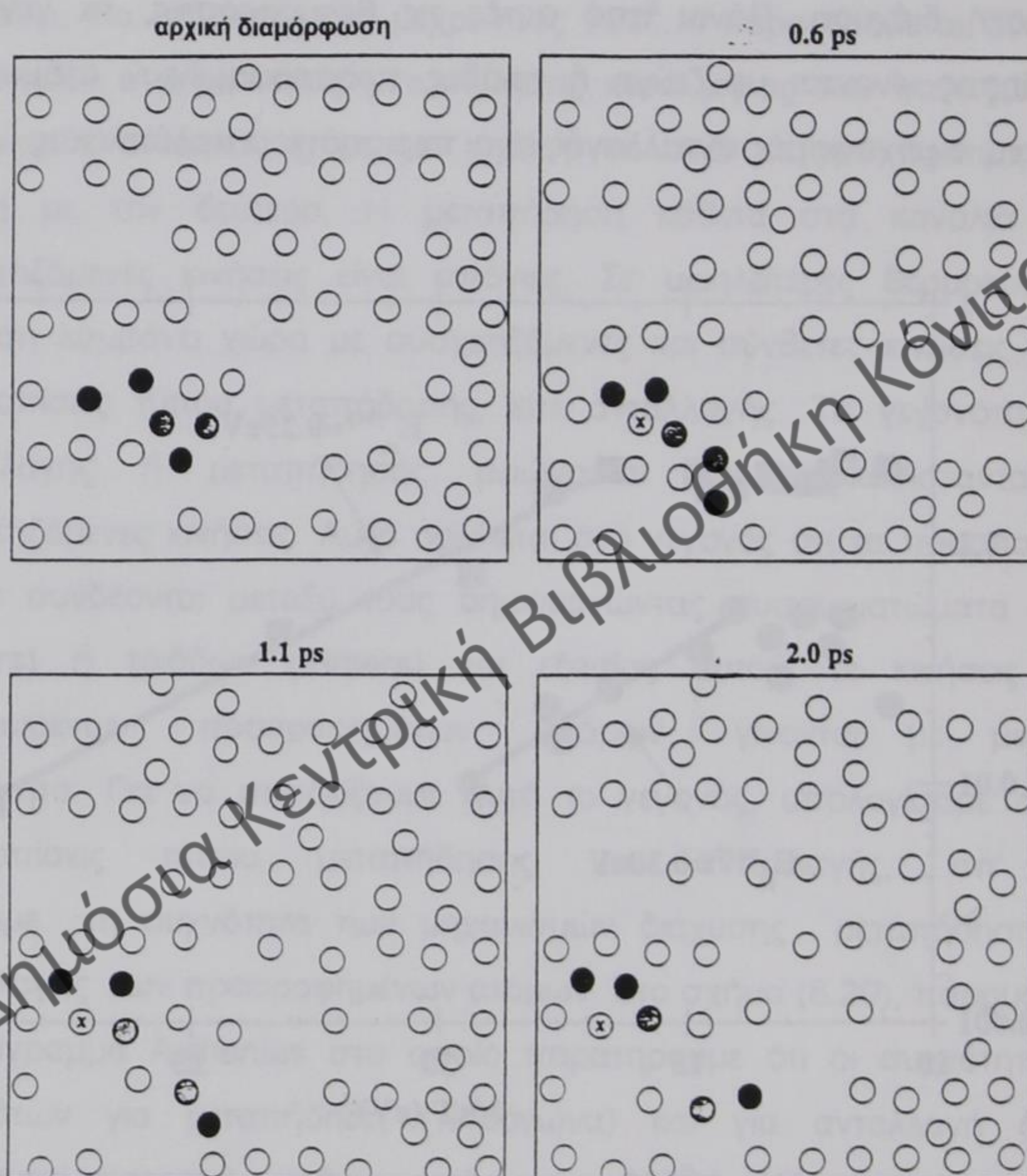
ανταλλαγής, που είναι ανάλογος με εκείνον της μεταπήδησης κατά μήκος των καναλιών. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι, ενώ ο μηχανισμός μεταπήδησης είναι ισχυρά ανισότροπος (η ενέργεια μετανάστευσης για μεταπήδηση πάνω από το κανάλι εκτιμάται σε 1.15eV^{154}), ο μηχανισμός ανταλλαγής αποκαθιστά την ενεργειακή ισοτροπία, με αποτέλεσμα μία διδιάστατη επιφανειακή διάχυση. Πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες, τα γεγονότα μεταπήδησης γίνονται με ζεύγη ή τριάδες προσροφημένων ατόμων και κενών, ενώ ο μηχανισμός ανταλλαγής είναι περισσότερο πολύπλοκος.



Σχήμα 8.20: Διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων μεταπήδησης (τετράγωνα) και ανταλλαγής (κύκλοι).

Στο σχήμα (8.21) παρουσιάζουμε τέσσερα διαδοχικά στιγμιότυπα στους $T=960^\circ \text{K}$, τα οποία δείχνουν έναν πολύπλοκο μηχανισμό ανταλλαγής, στον οποίο ένα ζεύγος προσροφημένων ατόμων (σκιασμένα άτομα) που

αποσυνδέεται εκτελεί ανταλλαγή με τα επιφανειακά άτομα (μαύρα άτομα), που ανήκουν σε δύο διαφορετικές ατομικές σειρές πλησιεστέρων γειτόνων. Σημειώνουμε ότι και οι δύο ατομικές σειρές που συμμετέχουν στη



Σχήμα 8.21: Τέσσερα διαδοχικά στιγμιότυπα που δείχνουν έναν πολύπλοκο μηχανισμό ανταλλαγής. Ένα ζεύγος προσροφημένων ατόμων (σκιασμένα άτομα), αποσυνδέονται διά μέσου μηχανισμών ανταλλαγής με τα επιφανειακά άτομα (μαύρα άτομα). Ένα άτομο (σημειώνεται με X) του δεύτερου επιφανειακού επιπέδου γίνεται επιφανειακό άτομο συμμετέχοντας στο μηχανισμό διάχυσης ($T=960^{\circ}\text{K}$).

διαδικασία έχουν οπές: η δεύτερη από την κάτω σειρά έχει μία διπλή οπή, ενώ η τρίτη έχει μία τριπλή οπή στην γειτονιά της διπλής οπής. Σημειώνουμε επίσης ότι το προσροφημένο άτομο τελικά ισορροπεί στην τρίτη σειρά, έχοντας σπρώξει προς στην επιφάνεια (με τη βοήθεια ενός ατόμου από το δεύτερο επίπεδο, το οποίο βγήκε στο επιφανειακό επίπεδο και είναι σημειωμένο με το γράμμα X στο σχήμα) δύο επιφανειακά άτομα κάνοντάς τα προσροφημένα άτομα. Στη δεύτερη σειρά, αμέσως μετά την ανταλλαγή, το επιφανειακό άτομο που έγινε προσροφημένο άτομο, μεταπηδά προς την ήδη υπάρχουσα από την αρχή της διαδικασίας κενή επιφανειακή θέση. Η διαδικασία, η οποία είναι συχνή σε υψηλές θερμοκρασίες, διαρκεί περίπου 2ps συνεισφέροντας σημαντικά στην κατά πλάτος του καναλιού διάχυση (διάμεσου της ανταλλαγής). Φαίνεται λοιπόν ότι, ενώ το μικρά συσσωματώματα (clusters) των προσροφημένων ατόμων και των οπών που σχηματίζονται στην επιφάνεια είναι ιδιαίτερα σταθερά (και σε συνδυασμό με την υψηλή τους ενέργεια μετανάστευσης, συνεισφέρουν στην απώλεια της τάξεως), η αποσύνδεσή τους λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια γεγονότων διάχυσης, τα οποία μπορεί να είναι τύπου μεταπήδησης ή του τύπου που περιγράψαμε πιο πάνω.

8.4.3 Συμπεράσματα για την επιφάνεια (110) του χαλκού

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάσαμε αποτελέσματα σχετικά με την αυτοδιάχυση του προσροφημένων ατόμων Cu επάνω στην επιφάνεια Cu (110). Παρατηρήσαμε ότι μέχρι περίπου τους 800°K οι κύριοι μηχανισμοί διάχυσης είναι η μεταπήδηση (hopping) και η ανταλλαγή (exchange), οι οποίοι ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius, από όπου υπολογίσαμε τις απαιτούμενες ενέργειες μετανάστευσης, σε άριστη συμφωνία με υπάρχοντες στατικούς υπολογισμούς. Επάνω από τη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται

κορεσμός και για τους δύο μηχανισμούς, δεικνύοντας ότι η διάχυση γίνεται με πολύπλοκους και συσχετιζόμενους μηχανισμούς, τύπου μεταπήδησης και ανταλλαγής. Σε υψηλές θερμοκρασίες, προσροφημένα άτομα και οπές συνδέονται για να δημιουργήσουν ζεύγη και τριάδες, τα οποία φαίνονται να είναι αρκετά σταθερά, ενώ η αποσυνδεσή τους συνδέεται με συσχετιζόμενα γεγονότα διάχυσης.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

9

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

*« Ουδέν ανθρώποις οιον άργυρος κακόν νόμισμ' έβλασταν »
Σοφοκλής*

9.1 Εισαγωγή

Η διάχυση των προσροφημένων ατόμων επάνω σε μεταλλικές επιφάνειες είναι πολύ σημαντική στην κατανόηση πολλών φυσικών φαινομένων που σχετίζονται με τις επιφάνειες, όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Λίγες πειραματικές μέθοδοι είναι κατάλληλες για έρευνα της αυτοδιάχυσης, επάνω στις επιφάνειες, όπως η μέθοδος της μικροσκοπίας πεδριακού ιονισμού [Field Ion Microscopy - (FIM)], η μέθοδος της φασματοσκοπίας σάρωσης με το φαινόμενο σήραγγος [Scanning Tunnelling Microscopy - (STM)], η σκέδαση ιόντων χαμηλής ενέργειας [Low-Energy Ion Scattering - (LEIS)] και η σκέδαση δέσμης ατόμων ηλίου [helium-beam scattering].

Η αυτοδιάχυση του Ag επάνω στον Ag(100) έχει μετρηθεί πρόσφατα χρησιμοποιώντας την μέθοδο LEIS^{171,172} και η ενέργεια μετανάστευσης

βρέθηκε ίση με $(0.40 \pm 0.05)eV$. Παράλληλα, το σύστημα του Ag/Ag(111) έχει μελετηθεί με τη μέθοδο STM¹⁷² και η αντίστοιχη ενέργεια μετανάστευσης βρέθηκε ίση με $(97 \pm 10) meV$. Από θεωρητικής πλευράς, το σύστημα Ag/Ag(100) έχει μελετηθεί από αρκετές ομάδες, χρησιμοποιώντας ημιαμπειρικά πρότυπα, όπως τη μέθοδο εμπεδωμένου ατόμου (Embedded Atom Method-EAM)^{132,173}, τη θεωρία διορθωμένου ενεργού μέσου (Corrected Effective Medium-CEM)^{174,142,175}, τη θεωρία ενεργού μέσου (Effective Medium Theory-EMT)¹⁷⁶ ή τεχνικές πρώτων αρχών^{157,177}. Επιπλέον, για το σύστημα Ag/Ag(111) έχουν γίνει θεωρητικές έρευνες με τη μέθοδο EAM^{132,173}, CEM¹⁷⁸, EMT^{172,176,156} και με υπολογισμούς πρώτων αρχών^{157,179}. Είναι γνωστό ότι οι τεχνικές πρώτων αρχών εξασφαλίζουν ακριβή περιγραφή των ατομικών αλληλεπιδράσεων, αλλά συχνά απαιτείται πολύς υπολογιστικός χρόνος έτσι, αυτές οι τεχνικές περιορίζονται στο να υπολογίζουν στατικά τα ενεργειακά φράγματα για τη διάχυση. Από την άλλη πλευρά, οι ημιαμπειρικές μέθοδοι, αν και λιγότερο ακριβείς, είναι ικανές να προσομοιώνουν το δυναμικό χαρακτήρα της διάχυσης, εφόσον αυτές μπορούν να μελετούν μεγάλα συστήματα και για μεγάλους χρόνους προσομοίωσης. Με εξαίρεση τις δημοσιεύσεις [173,174,178], όλες οι πιο πάνω μελέτες αναφέρονται σε στατικούς υπολογισμούς των παραμέτρων της αυτοδιάχυσης.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε λεπτομερείς προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής των μηχανισμών αυτοδιάχυσης των ατόμων Ag επάνω στην επιφάνεια (100) του Ag [Ag/Ag(100)] και επάνω στην επιφάνεια (111) [Ag/Ag(111)], χρησιμοποιώντας δυναμικό πολλών σωματιδίων, στα πλαίσια της προσέγγισης δεύτερης ροπής της θεωρίας ισχυρής δέσμησης, στο οποίο αναφερθήκαμε αναλυτικά στο δεύτερο κεφάλαιο. Χρησιμοποιήσαμε παραμέτρους δυναμικού που προήλθαν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα και όχι σε θεωρητικούς υπολογισμούς, για τον ίδιο λόγο που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο για το χαλκό. Άλλωστε η μέθοδος είναι εξίσου επιτυχής για τον Cu και τον Ag είτε χρησιμοποιήσουμε παραμέτρους από τη θεωρία, είτε από το πείραμα. Τα παρόντα παρουσιάσαμε συνοπτικά

σε δημοσίευση στο περιοδικό «Computational Materials Science»¹⁸⁰. Επίσης υπολογίσαμε τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις και τις καμπύλες εφησυχασμού, τόσο των ατόμων των επιφανειών (100) και (111), όσο και των προσροφημένων ατόμων επάνω στις επιφάνειες αυτές, στη διεύθυνση την κάθετη στην επιφάνεια, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τέλος, έγινε υπολογισμός της ενέργειας σχηματισμού ζεύγους προσροφημένου ατόμου-οπής. Τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με υπάρχουσες μετρήσεις και προηγούμενους υπολογισμούς.

9.2 Υπολογιστικές λεπτομέρειες

Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων αργύρου περιγράφονται με το δυναμικό πολλών σωματιδίων της εξ. (5.1)^{41,18}. Οι πέντε ελεύθερες παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη δίνονται στον πίνακα 5.1 και έχουν ληφθεί από τη δημοσίευση 35, όπου έχει γίνει προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Αν και αυτή η έκφραση του δυναμικού έχει προσαρμοστεί σε ιδιότητες του όγκου, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην πρόβλεψη διαφόρων φαινομένων επιφάνειας, όπως ταλαντώσεων, εφησυχασμών και διάχυσης προσροφημένων ατόμων των ευγενών μετάλλων^{57,146,168,78}.

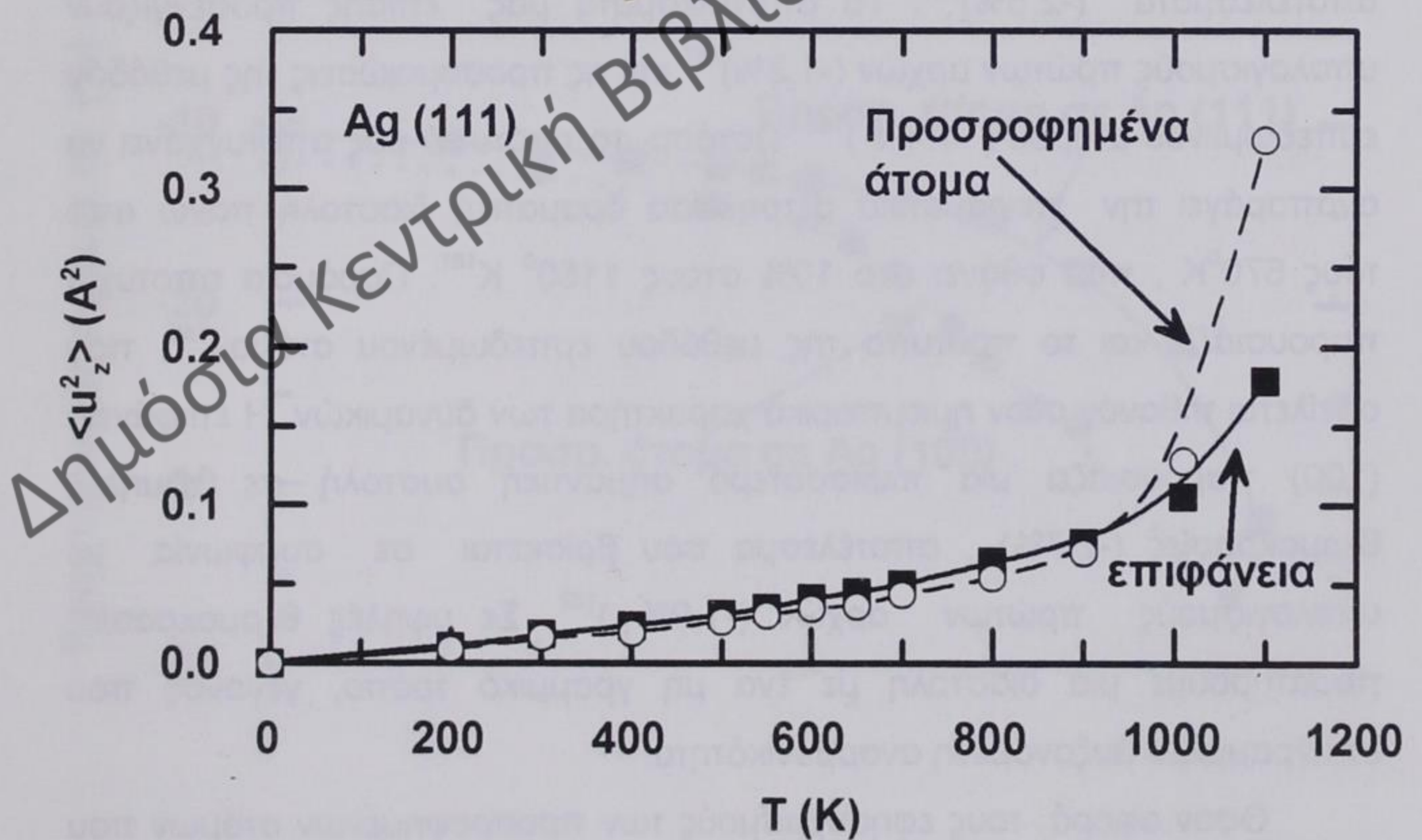
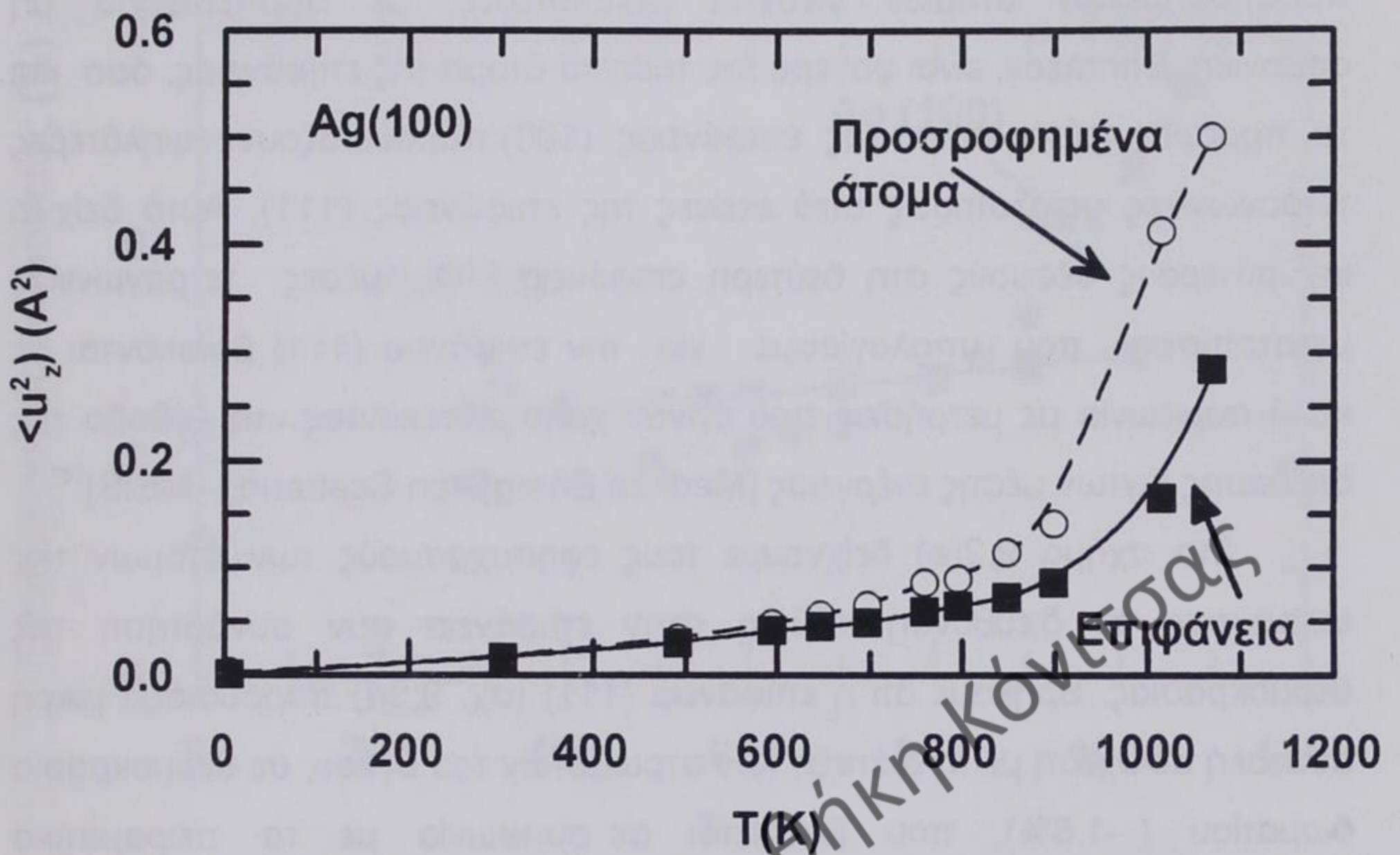
Με σκοπό να πραγματοποιήσουμε τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, κατασκευάσαμε ένα σύστημα (100) και ένα (111) με 40 και 36 επίπεδα αντίστοιχα. Κάθε επίπεδο περιείχε 64 και 80 άτομα αντίστοιχα. Όπως και στην περίπτωση του χαλκού, εφαρμόστηκαν περιοδικές συνθήκες στο χώρο και προσομοιώθηκαν δύο ελεύθερες επιφάνειες σε κάθε σύστημα, καθορίζοντας το μέγεθος της υπερκυψελίδας (σύστημα συν κενό), στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια, σε μία τιμή δύο φορές το μέγεθος του συστήματος. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα μικροκανονικό σύνολο, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο του Verlet και χρονικό βήμα 5fs για

την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης, επιτυγχάνοντας διακύμανση της ενέργειας ίση με $\Delta E/E=10^{-5}$. Τοποθετήθηκε ένα προσροφημένο άτομο σε κάθε μία από τις ελεύθερες επιφάνειες του συστήματος. Με σκοπό να πάρουμε αξιόπιστες στατιστικές για τη διάχυση, στην περίπτωση της επιφάνειας (100), εκτελέσαμε τροχιές με διάφορες τιμές χρονικής διάρκειας, ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία γινόταν η προσομοίωση. Έτσι ξεκινήσαμε στους 600°K με τροχιά 4 ns και φθάσαμε στους 850°K με τροχιά 0.5 ns. Αντίστοιχα, για την επιφάνεια (111) εκτελέσαμε τροχιές 0.5 ns για τη θερμοκρασιακή περιοχή από $200-900^{\circ}\text{K}$. Στην περίπτωση της επιφάνειας (100), όπου παρουσιάζονται περισσότεροι από ένας μηχανισμοί διάχυσης, υπολογίσαμε πρώτα την συχνότητα f των γεγονότων για κάθε διαδικασία και έπειτα τον συντελεστή διάχυσης σαν $D=fd^2/2z$, όπου d είναι η απόσταση μεταπήδησης και z οι διαστάσεις του χώρου διάχυσης (δύο στην περίπτωση μας)⁵⁷. Όσον αφορά την επιφάνεια (111), ο συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα Kubo της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας¹⁴⁶ (εξ. 3.17).

9.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

9.3.1 Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις και θερμικοί εφησυχασμοί

Στο σχήμα 9.1 παρουσιάζουμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων, στην κάθετη διεύθυνση στις επιφάνειες (100) και (111), για τα άτομα της επιφάνειας και τα προσροφημένα άτομα. Μπορούμε να δούμε ότι τα πλάτη ταλάντωσης των προσροφημένων ατόμων και των ατόμων της επιφάνειας είναι περίπου τα ίδια μέχρι τους 800°K , στην περίπτωση της επιφάνειας (100) και μέχρι τους 900°K για την επιφάνεια (111). Επάνω από αυτές τις θερμοκρασίες οι ταλαντώσεις των

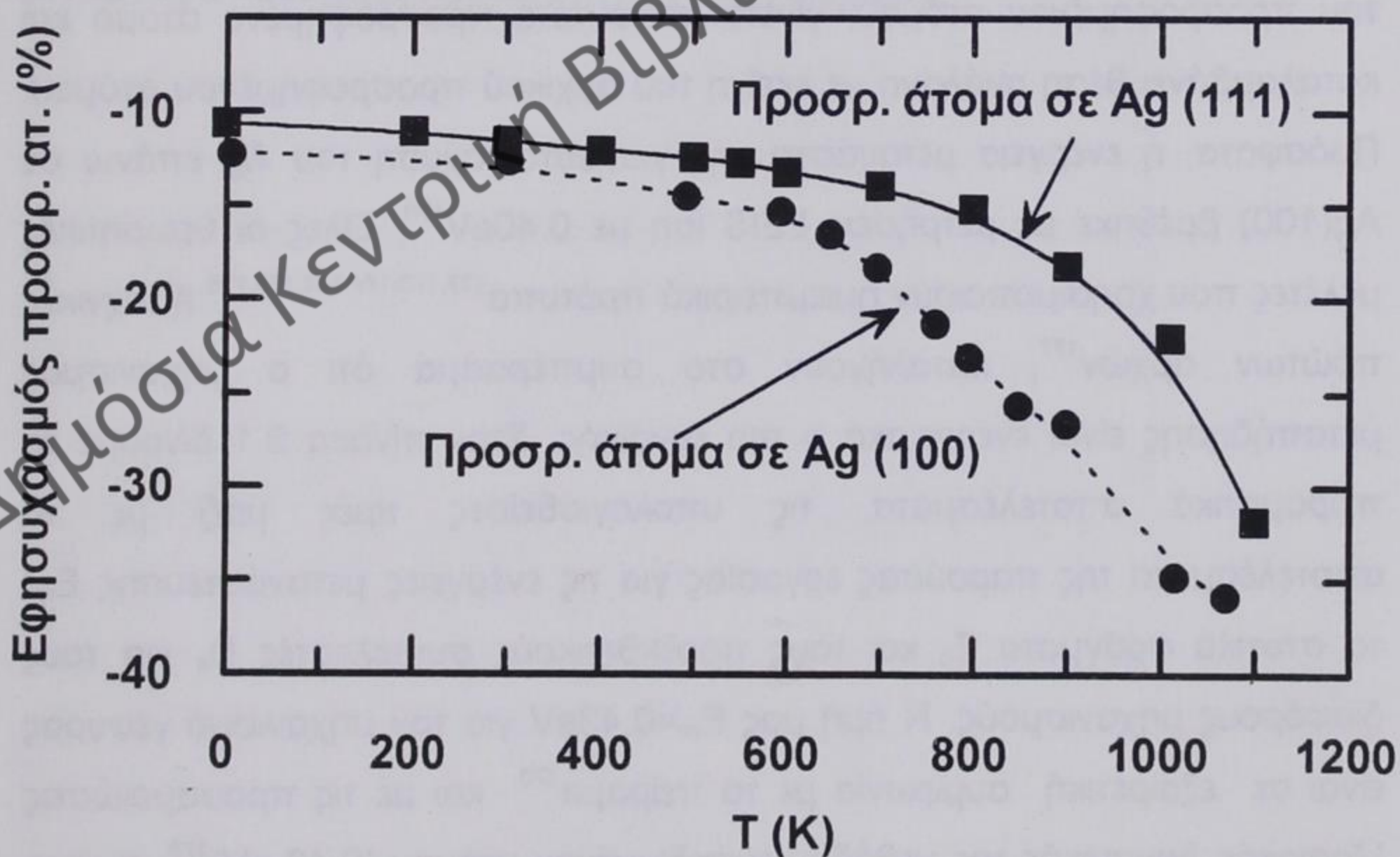
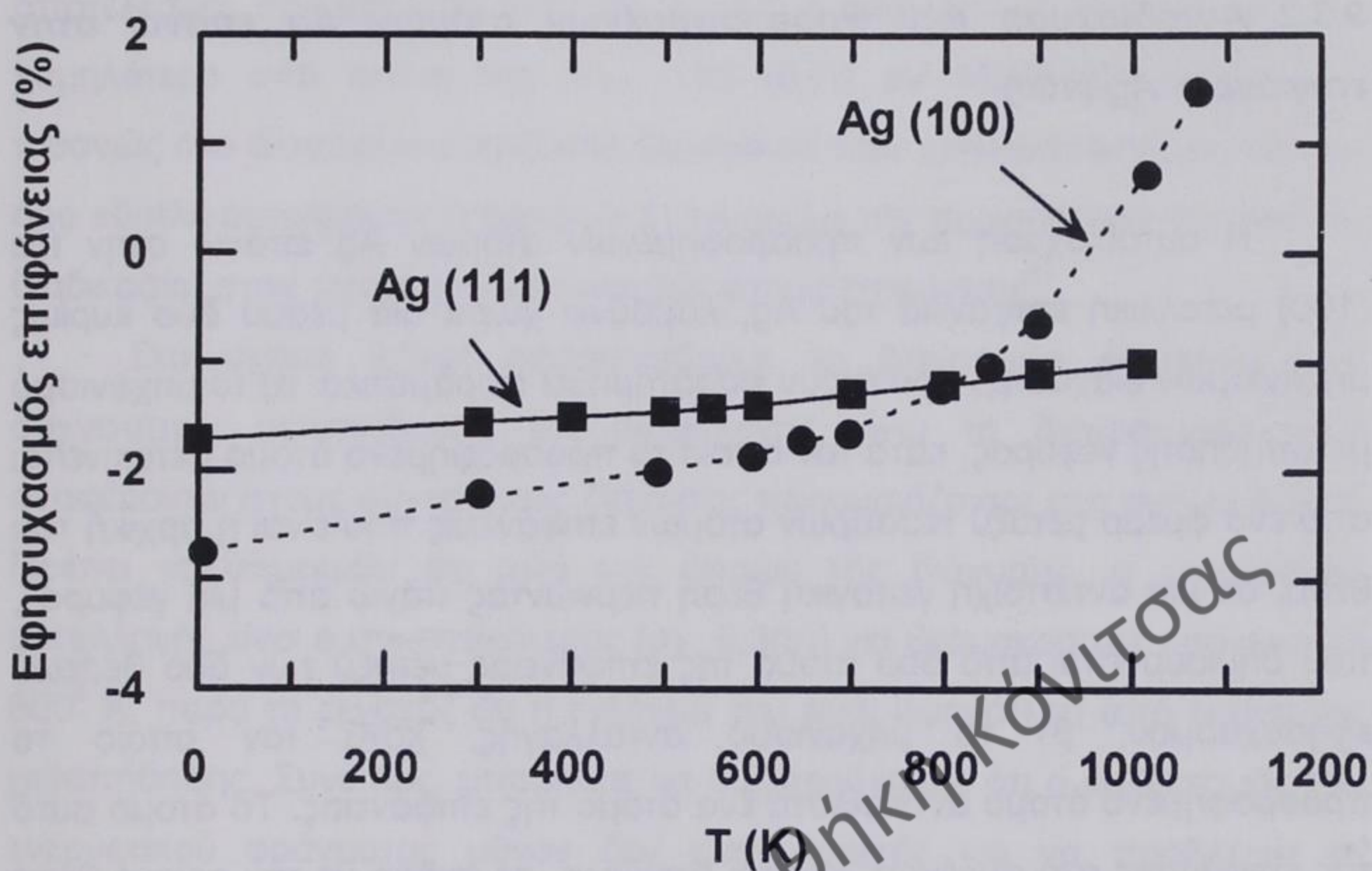


Σχήμα 9.1. Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις στην κάθετη διεύθυνση στην (a) (100) και (b) (111) επιφάνεια, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τετράγωνα: άτομα επιφάνειας αργύρου, κύκλοι: προσροφημένα άτομα αργύρου.

προσροφημένων ατόμων γίνονται μεγαλύτερες, με συμπεριφορά μη αρμονική. Επιπλέον, είναι φανερό ότι, τόσο τα άτομα της επιφάνειας, όσο και τα προσροφημένα άτομα της επιφάνειας (100) παρουσιάζουν υψηλότερες τετραγωνικές μετατοπίσεις από εκείνες της επιφάνειας (111). Αυτό δείχνει ισχυρότερους δεσμούς στη δεύτερη επιφάνεια. Οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις που υπολογίσαμε για την επιφάνεια (111) βρίσκονται σε καλή συμφωνία με μετρήσεις που έγιναν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της σκέδασης ιόντων μέσης ενέργειας [Medium Energy Ion Scattering- MEIS]¹⁸¹.

Στο σχήμα 9.2(a) δείχνουμε τους εφησυχασμούς των ατόμων της επιφάνειας σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Βρήκαμε ότι η επιφάνεια (111) (σχ. 9.2a) παρουσιάζει μικρή συστολή σε σχέση με τη διάταξη των στρωμάτων του όγκου, σε θερμοκρασία δωματίου (-1.6%), που βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα (-2.5%)¹⁸¹. Τα αποτελέσματά μας επίσης προσεγγίζουν υπολογισμούς πρώτων αρχών (-1.3%)¹⁵⁷ και τις προσομοιώσεις της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου (-1.4%)¹⁸². Ωστόσο, το πρότυπό μας αποτυγχάνει να αναπαράγει την πειραματικά μετρηθείσα δραματική διαστολή πάνω από τους 670⁰K, που φθάνει στο 10% στους 1150⁰ K¹⁸¹. Παρόμοια αποτυχία παρουσιάζει και το πρότυπο της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου¹⁸², που οφείλεται πιθανόν στον ημιεμπειρικό χαρακτήρα των δυναμικών. Η επιφάνεια (100) παρουσιάζει μία περισσότερο σημαντική συστολή σε χαμηλές θερμοκρασίες (-2.7%), αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με υπολογισμούς πρώτων αρχών (-1.9%)¹⁵⁷. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούμε μία διαστολή με ένα μη γραμμικό τρόπο, γεγονός που υπογραμμίζει αυξανόμενη αναρμονικότητα.

Όσον αφορά τους εφησυχασμούς των προσροφημένων ατόμων που παρουσιάζονται στο σχήμα 9.2(b), παρατηρούμε μία ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της συστολής για αμφότερες τις επιφάνειες, που είναι περισσότερο σημαντική στην επιφάνεια (100) (-35.88% στους 1069⁰K), σε σχέση με την επιφάνεια (111) (-31.84% στους 1099⁰K).



Σχήμα 9.2: (a) Εφησυχασμός ατόμων επιφάνειας Ag(100) (κύκλοι) και Ag(111) (τετράγωνα) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (b) Το ίδιο όπως στο (a), αλλά για προσροφημένα άτομα.

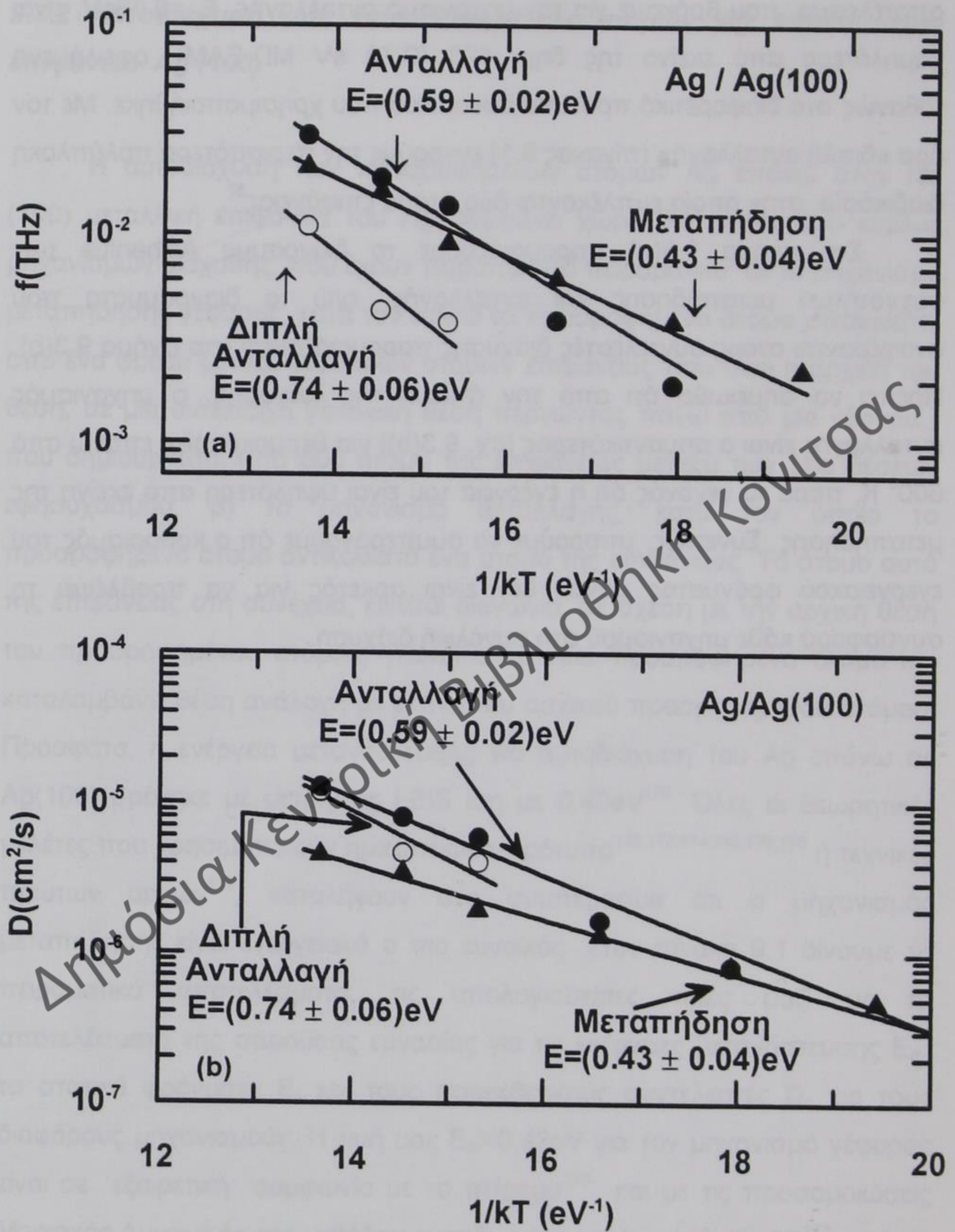
9.3.2 Αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Ag επάνω στην επιφάνεια Ag (100)

Η αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Ag επάνω στην fcc (100) μεταλλική επιφάνεια του Ag, λαμβάνει χώρα διά μέσου δύο κυρίως μηχανισμών διάχυσης, που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά: α) το μηχανισμό μεταπήδησης γέφυρας, κατά τον οποίο το προσροφημένο άτομο μετακινείται από ένα φρέαρ μεταξύ τεσσάρων ατόμων επιφάνειας που είναι η αρχική του θέση, σε μία αντίστοιχη γειτονική θέση περνώντας πάνω από μία γέφυρα, που δημιουργείται από δύο άτομα της επιφάνειας μεταξύ των δύο θέσεων εφesusχασμού, β) το μηχανισμό ανταλλαγής, κατά τον οποίο το προσροφημένο άτομο αντικαθιστά ένα άτομο της επιφάνειας. Τό άτομο αυτό της επιφάνειας στη συνέχεια, κινείται διαγώνια, σε σχέση με την αρχική θέση του προσροφημένου ατόμου, γίνεται αυτό τότε προσροφημένο άτομο και καταλαμβάνει θέση ανάλογη με εκείνη του αρχικού προσροφημένου ατόμου. Πρόσφατα, η ενέργεια μετανάστευσης για αυτοδιάχυση του Ag επάνω σε Ag(100) βρέθηκε με μετρήσεις LEIS ίση με 0.40eV^{170} . Όλες οι θεωρητικές μελέτες που χρησιμοποιούν ημιεμπειρικά πρότυπα^{132,173,174,142,175,176} ή τεχνικές πρώτων αρχών¹⁷⁷, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός μεταπήδησης είναι ενεργειακά ο πιο ευνοϊκός. Στον πίνακα 9.1 δίνουμε τα πειραματικά αποτελέσματα, τις υπολογισθείσες τιμές μαζί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τις ενέργειες μετανάστευσης E_m , τα στατικά φράγματα E_s και τους προεκθετικούς συντελεστές D_0 για τους διαφόρους μηχανισμούς. Η τιμή μας $E_m=0.43\text{eV}$ για τον μηχανισμό γέφυρας είναι σε εξαιρετική συμφωνία με το πείραμα¹⁷⁰ και με τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου (0.48eV^{173} , ενώ το στατικό ενεργειακό φράγμα που υπολογίσαμε $E_s=0.46\text{eV}$ συμφωνεί με μελέτες πρώτων αρχών [0.50eV^{157} , (0.45eV , Generalized Gradient Approximation-GGA), (0.52eV Local Density Approximation-LDA)¹⁷⁷]. Το

αποτέλεσμα που βρήκαμε για τον μηχανισμό ανταλλαγής, $E_m=0.59\text{eV}$, είναι χαμηλότερο από εκείνο της δημ. 173 (0.78 eV MD-EAM), οφειλόμενο πιθανώς στο διαφορετικό πρότυπο δυναμικού που χρησιμοποιήθηκε. Με τον όρο «διπλή ανταλλαγή» (πίνακας 9.1) εννοούμε την περισσότερο πολύπλοκη διαδικασία, στην οποία εμπλέκονται δύο άτομα επιφάνειας⁵⁷.

Στο σχήμα 9.3(α) παρουσιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius των συχνοτήτων μεταπήδησης και ανταλλαγής, ενώ τα διαγράμματα που αναφέρονται στους συντελεστές διάχυσης παρουσιάζονται στο σχήμα 9.3(b). Πρέπει να σημειωθεί ότι από την άποψη της διάχυσης, ο μηχανισμός ανταλλαγής είναι ο σημαντικότερος [σχ. 9.3(b)] για θερμοκρασίες επάνω από 600°K , παρά το γεγονός ότι η ενέργειά του είναι υψηλότερη από εκείνη της μεταπήδησης. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο καθορισμός του ενεργειακού φράγματος μόνον δεν είναι αρκετός για να προβλέψει τη συνεισφορά κάθε μηχανισμού στη συνολική διάχυση.

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόντσας

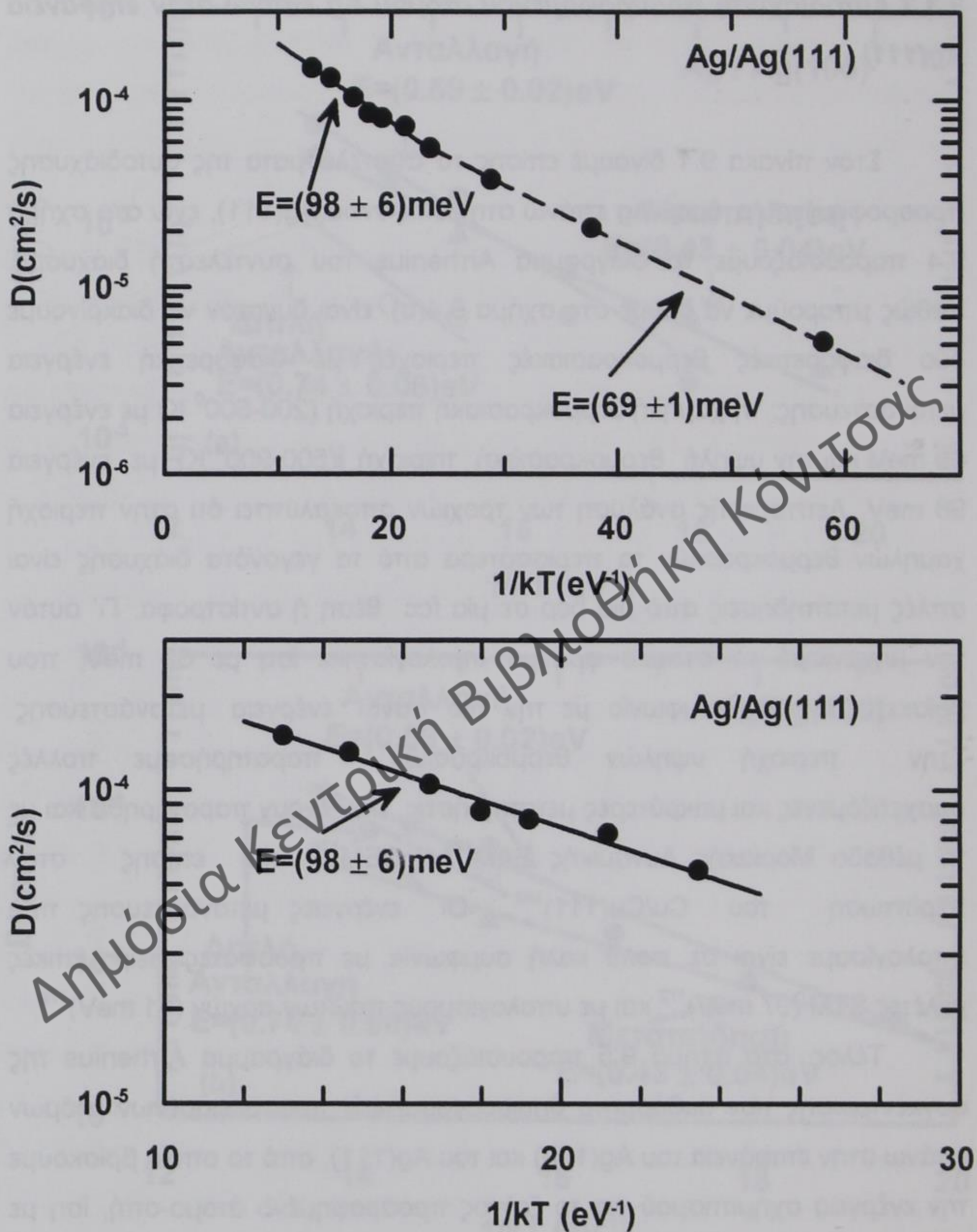


Σχήμα 9.3: Διαγράμματα Arrhenius (a) συχνοτήτων μεταπήδησης και ανταλλαγής, (b) συντελεστών διάχυσης για Ag/Ag(100).

9.3.3 Αυτοδιάχυση προσροφημένου ατόμου Ag επάνω στην επιφάνεια Ag(111)

Στον πίνακα 9.1 δίνουμε επίσης τα αποτελέσματα της αυτοδιάχυσης προσροφημένου ατόμου Ag επάνω στην επιφάνεια Ag(111), ενώ στο σχήμα 9.4 παρουσιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης. Καθώς μπορούμε να δούμε στο σχήμα 9.4(α), είναι δυνατόν να διακρίνουμε δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές με διαφορετική ενέργεια μετανάστευσης: τη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (200-500° K) με ενέργεια 69 meV και την υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (500-900° K) με ενέργεια 98 meV. Λεπτομερής ανάλυση των τροχιών αποκαλύπτει ότι στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών τα περισσότερα από τα γεγονότα διάχυσης είναι απλές μεταπηδήσεις από μία hcp σε μία fcc θέση ή αντίστροφα. Γι' αυτόν τον μηχανισμό το στατικό φράγμα υπολογίστηκε ίσο με 63 meV, που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την πιο πάνω ενέργεια μετανάστευσης. Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών παρατηρήσαμε πολλές συσχετιζόμενες και μακρύτερες μεταπηδήσεις, που έχουν παρατηρηθεί και με τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής EAM¹⁷³, CEM¹⁷⁸ και επίσης στην περίπτωση του Cu/Cu(111)¹⁴⁶. Οι ενέργειες μετανάστευσης που υπολογίσαμε είναι σε πολύ καλή συμφωνία με πρόσφατες πειραματικές μελέτες STM (97 meV)¹⁷² και με υπολογισμούς πρώτων αρχών (81 meV)¹⁷⁹.

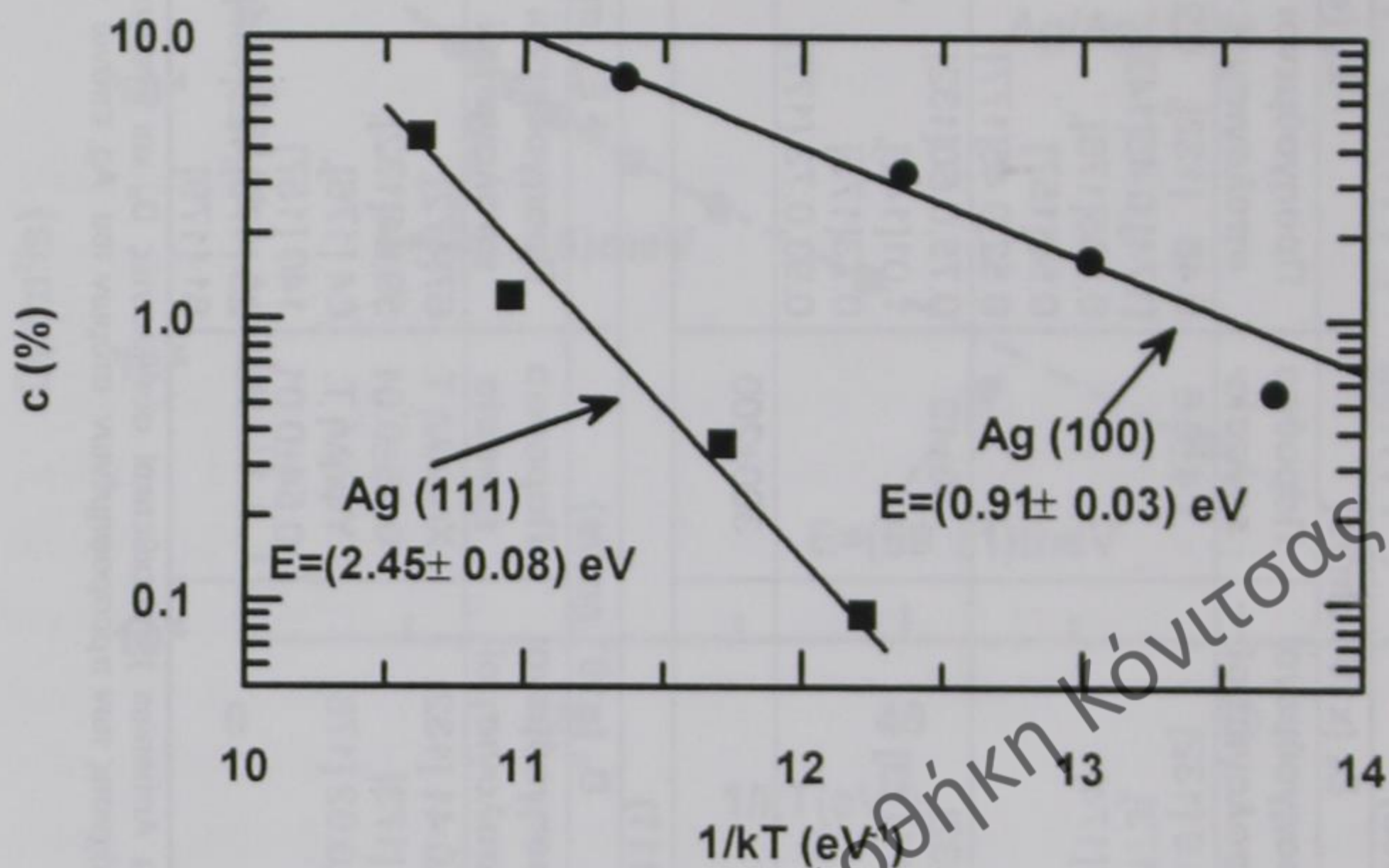
Τέλος, στο σχήμα 9.5 παρουσιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius της συγκέντρωσης των αυθόρμητα δημιουργουμένων προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια του Ag(100) και του Ag(111), από το οποίο βρίσκουμε την ενέργεια σχηματισμού για το ζεύγος προσροφημένο άτομο-οππή, ίση με (0.91 ± 0.03) eV και (2.45 ± 0.08) eV αντίστοιχα. Οι στατικές ενέργειες σχηματισμού υπολογίστηκαν και βρέθηκαν ίσες με 0.83 eV και 1.21 eV αντίστοιχα και είναι συγκρίσιμες με τις τιμές 0.69 eV και 1.03 eV, που υπολογίστηκαν από προηγούμενες θεωρητικές μελέτες EMT¹⁷⁶.



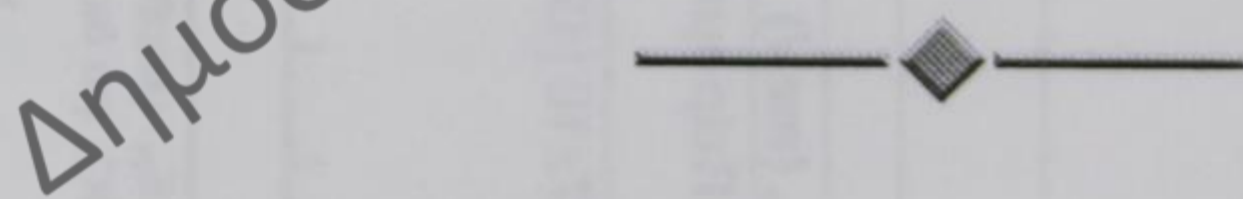
Σχήμα 9.4: (a) Διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης των προσροφημένων ατόμων Ag επάνω στην επιφάνεια Ag(111). (b) Λεπτομέρεια του σχεδίου Arrhenius για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών.

Ag/Ag (100)						
Μηχανισμός	E _m (eV)		Παρούσα εργασία	D _o (x10 ⁻³ cm ² /s)		E _s (eV)
	Προηγούμενες προσομοιώσεις	Πείραμα		Προηγούμενοι υπολογισμοί	Παρούσα εργασία	
Μεταπήδηση	0.48 [173], 0.25 [174]	0.40±0.05 [170]	0.43±0.04	1.2,3.9 [132] 3.1 [173], 0.15 [174]	1.4±0.6	0.48 [132], 0.24 [174], 0.45[142], 0.365[176], 0.50[157] 0.52, 0.45[177]
Ανταλλαγή	0.78 [173]		0.59±0.02	20 [132], 163.1 [173]	40±10	0.75, 0.60[132] 1.01[142], 0.73[175] 0.93, 0.73 [177]
Διπλή ανταλλαγή			0.74±0.06		300±200	
Ag/Ag (111)						
Μηχανισμός	E _m (meV)		Παρούσα εργασία	D _o (x10 ⁻³ cm ² /s)		E _s (meV)
	Προηγούμενες προσομοιώσεις	Πείραμα		Προηγούμενοι υπολογισμοί	Παρούσα εργασία	
Μεταπήδηση	55 [173] 55±11 [178]	97±10 [172]	Χαμ. T: 69±1 Υψ. T: 98±6	0.50, 0.41 [132] 0.15 [173] 0.69, 0.62 [178]	Χαμηλή T: 0.28±0.01 Υψηλή T: 0.54±0.01	67[172], 59,44[132], 64 [176], 140 [157] 23 [178], 120[156], 81 [179]

Πίνακας 9.1: Ενέργειες μετανάστευσης E_m (λαμβανόμενες από διαγράμματα Agthepius), προεκθετικοί συντελεστές D_o και ενεργειακά φράγματα E_s (λαμβανόμενα από στατικούς υπολογισμούς), για διαφόρους μηχανισμούς της διάχυσης των προσροφημένων ατόμων του Ag, επάνω στις επιφάνειες Ag (100) και Ag (111).



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα Arrhenius της συγκέντρωσης των αυθόρμητα δημιουργούμενων προσροφημένων ατόμων, επάνω στις επιφάνειες του Ag(100) (κύκλοι) και του Ag(111) (τετράγωνα).



10

ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΧΑΛΚΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

*«Σωκράτης ιδών πλούσιον ἀπαιδευτον ἔφη: Ἰδού και το χρυσούν
ανδράποδον»
Στοβαίος*

10.1 Εισαγωγή

Παρουσιάσαμε στα δύο προηγούμενα κεφάλαια τη μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και της διάχυσης προσροφημένων ατόμων δύο ευγενών μετάλλων (Cu, Ag) σε υπόστρωμα ίδιου υλικού. Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να επεκτείνουμε τις προηγούμενες εργασίες^{143,146,158,180} σε διαφορετικό υλικό προσρόφησης από αυτό του υποστρώματος. Έτσι μελετήσαμε, κατ' αρχήν, τις ταλαντωτικές ιδιότητες προσροφημένων ατόμων Au επάνω σε επιφάνειες Cu χαμηλών δεικτών και συγκρίναμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τις πιο πάνω μελέτες. Συγκεκριμένα, υπολογίσαμε τις πυκνότητες καταστάσεων φωνονίων, τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις και τις θέσεις εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στις επιφάνειες (001), (110) και (111)

του Cu. Τα αποτελέσματα που λάβαμε δείχνουν ότι, για τις παράλληλες διευθύνσεις προς την επιφάνεια ο ασθενέστερος δεσμός μεταξύ του προσροφημένου ατόμου του Au και των ατόμων της επιφάνειας εμφανίζεται για την επιφάνεια (111), ενώ ο ισχυρότερος για την (001). Το αντίθετο συμβαίνει για την κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Η εκλογή του Au έγινε εξ αιτίας του γεγονότος ότι τα κράματα Cu-Au έχουν ευρέως μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν πρότυπα από πολλές επιστημονικές ομάδες.

Στη συνέχεια της μελέτης ασχοληθήκαμε με τη διάχυση των προσροφημένων ατόμων Au επάνω στις επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών. Η έτεροδιάχυση προσροφημένων ατόμων επάνω σε μεταλλικά υποστρώματα είναι μία πολύ σημαντική διαδικασία στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης υμενίων και της μορφολογίας. Εστιάζοντας την προσοχή μας σε συστήματα αποτελούμενα από ευγενή μέταλλα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα επιφανειακή ανάμιξη, εξαρτώμενη από τις συνθήκες κάλυψης και εναπόθεσης. Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων περιλαμβάνουν Au επάνω σε Cu(001)¹⁸³⁻¹⁹⁰, Ag επάνω σε Cu(001)^{183,191}, Au επάνω σε Ag(110)^{190,192} και Au επάνω σε Cu(110) ή Cu(111)¹⁸⁹. Από αυτές τις μελέτες, οι οποίες εστιάζονται στις διαδικασίες έτερο-επιταξιακής ανάπτυξης, φαίνεται ότι σχηματίζεται κράμα με αντικατάσταση των ατόμων του υποστρώματος από το προσροφημένο υλικό. Οι διαδικασίες διάχυσης που λαμβάνουν χώρα σε τέτοια συστήματα, έχουν μελετηθεί για Ag επάνω σε Cu(111)¹⁹³, από όπου εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διαδικασία διάχυσης είναι ισοτροπική, για Au επάνω σε Ag(111)¹⁹⁴ και για Au επάνω σε Ag(110)¹⁹⁵, όπου βρέθηκε ότι η ανάμιξη (inter-mixing) λαμβάνει χώρα διά μέσου της επιφανειακής διάχυσης. Ενεργειακά φράγματα διάχυσης αναφέρονται σε θεωρητικές μελέτες για τον Cu επάνω σε Ag(001) και Ag σε Cu(001)^{174,175,196}. Ένα στατικό ενεργειακό φράγμα για διάχυση μεταπήδησης, αναφέρεται επίσης στο σύστημα Au επάνω σε Cu(001)¹⁷⁴. Από ό,τι γνωρίζουμε, δεν υπάρχουν συστηματικές μελέτες που να αναφέρονται στη διαδικασία διάχυσης του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω σε επιφάνειες Cu χαμηλών δεικτών. Έτσι η μελέτη μας

επικεντρώθηκε στην εύρεση των διαφόρων μηχανισμών διάχυσης προσροφημένων ατόμων Au στις επιφάνειες (001), (110) και (111) του Cu και στον υπολογισμό των αντίστοιχων ενεργειών. Είναι φανερό ότι η διάχυση των προσροφημένων ατόμων χρυσού επάνω σε επιφάνειες χαλκού χαμηλών δεικτών διαφέρει σημαντικά από εκείνη του προσροφημένου ατόμου χαλκού επάνω στις ίδιες επιφάνειες.

Η μελέτη παρουσιάζεται κατωτέρω ως εξής: στην αμέσως επόμενη παράγραφο δίνουμε τις υπολογιστικές λεπτομέρειες. Στη παράγραφο 10.3 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τις ταλαντωτικές ιδιότητες. Στη συνέχεια (παρ. 10.4), εκθέτουμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα της διάχυσης, ενώ τα συμπεράσματά μας δίνονται στην τελευταία παράγραφο 10.5.

10.2 Μέθοδος υπολογισμού

Οι υπολογισμοί έγιναν στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο για τρία συστήματα, προσομοιώνοντας σε κάθε περίπτωση ένα άπειρο σύστημα με την επιφάνειά του παράλληλη στα (001), (110) και (111) επίπεδα, που περιέχει 2560, 2800 και 2880 άτομα αντίστοιχα, τοποθετημένα σε ένα εδροκεντρωμένο πλέγμα (fcc) με περιοδικές οριακές συνθήκες. Το πρώτο σύστημα συνίστατο από 40 ατομικά επίπεδα των 64 ατόμων Cu το καθένα. Το δεύτερο, περιείχε επίσης 40 ατομικά επίπεδα με 70 άτομα το κάθε επίπεδο, ενώ το τελευταίο κατασκευάστηκε από 36 επίπεδα περιέχοντας το καθένα 80 άτομα. Για κάθε σύστημα, έχουν προσομοιωθεί δύο επιφάνειες λαμβάνοντας τη διάσταση του κουτιού προσομοίωσης στη διπλάσια τιμή, σε σχέση με το πάχος του κρυστάλλου στη z-διεύθυνση.

Χρησιμοποιήσαμε την ίδια έκφραση του εμπειρικού δυναμικού (εξ. 5.1), που χρησιμοποιήσαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια. Οι παράμετροι $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ και $q_{\alpha\beta}$, έχουν προσαρμοσθεί έτσι ώστε να αναπαράγουν την

ενέργεια συνοχής, τη συνθήκη ισορροπίας (μηδέν πίεση στους $T=0^{\circ}\text{K}$) και τις ελαστικές σταθερές των καθαρών μετάλλων και συγχρόνως του κράματος Cu_3Au ⁸², συμπεριλαμβάνοντας αλληλεπιδράσεις μέχρι πέμπτους γείτονες, ενώ η παράμετρος $r_o^{a\beta}$ εκφράζει την απόσταση των πλησιεστέρων γειτόνων στο καθαρό μέταλλο εάν $a=\beta$ ή στο στοιχειομετρικό κράμα, εάν $a\neq\beta$. Οι παράμετροι αυτές δίνονται στον πίνακα 5.2 του πέμπτου κεφαλαίου και έχουν ληφθεί από τις δημ. 81, 82. Εκτός από το κράμα Cu_3Au , η ίδια έκφραση δυναμικού έχει επίσης εφαρμοσθεί στις περιπτώσεις των κραμάτων CuAu και CuAu_3 για τη μελέτη του όγκου (bulk)⁸², των ορίων κόκκων (grain boundaries)¹⁹⁷ και των ιδιοτήτων επιφανειών¹⁹⁸, δίνοντας αποτελέσματα σε καλή συμφωνία με το πείραμα. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων ατόμων του Au και των ατόμων του υποστρώματος (Cu).

Για να ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις της κίνησης χρησιμοποιήσαμε τον αλγόριθμο του Verlet και χρονικό βήμα $\delta t=5\times 10^{-15}$ sec. Με αυτό το χρονικό βήμα η ολική ενέργεια διατηρήθηκε εντός του $\delta E/E=10^{-6}$. Ένα προσροφημένο άτομο Au τοποθετήθηκε σε κάθε επιφάνεια και οι προσομοιώσεις που αναφέρονται στη διάχυση στην επιφάνεια $\text{Cu}(111)$, εκτελέστηκαν κάθε 100°K από τους 300° μέχρι τους 1000°K , εκείνες στην επιφάνεια $\text{Cu}(001)$ από 700°K μέχρι 1100°K , ενώ για την επιφάνεια $\text{Cu}(110)$ καλύφθηκε η περιοχή θερμοκρασιών από 600°K μέχρι 1100°K . Σε κάθε θερμοκρασία χρησιμοποιήσαμε την πλεγματική σταθερά που δίνει μηδενική πίεση για το σύστημα του όγκου του Cu. Αρχικά εκτελέστηκαν 5000 χρονικά βήματα για να ισορροπήσει το σύστημα, ενώ στη συνέχεια εκτελέστηκαν άλλα 20000 βήματα ολοκλήρωσης, από το μέσο όρο των οποίων υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στην επιφάνεια (111) του Cu, χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα Kubo¹⁹⁹ (Εξ. 3.16). Οι θέσεις εφυσχασμού των προσροφημένων ατόμων του Au, καθώς επίσης και οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις για την κάθετη διεύθυνση στις επιφάνειες, υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την τοπική

κατανομή πυκνότητας¹⁴⁶ (Εξ. 3.15), για την περιοχή θερμοκρασιών από 300⁰ K-1000⁰ K. Στις περιπτώσεις των επιφανειών του Cu(001) και του Cu(110), δοθέντος ότι παρουσιάζονται γεγονότα ανταλλαγής, οι δύο τελευταίες ποσότητες υπολογίστηκαν από τροχιές που αναλύθηκαν πριν συμβεί γεγονός ανταλλαγής με το προσροφημένο άτομο του Au. Συνολικά, ένας αριθμός 40 τέτοιων τροχιών εκτελέστηκε για να λάβουμε τις χρονικές μέσες τιμές με ικανοποιητική στατιστική. Επίσης, η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των προσροφημένων ατόμων (DOS) του Au, λαμβάνεται από τον μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας (εξ. 3.18).

Με σκοπό να υπολογίσουμε τις ενέργειες δέσμευσης και τα φράγματα διάχυσης, εκτελέσαμε στατικούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τη διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας⁹⁹ που χρησιμοποιήσαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια.

10.3 Ταλαντωτικές ιδιότητες

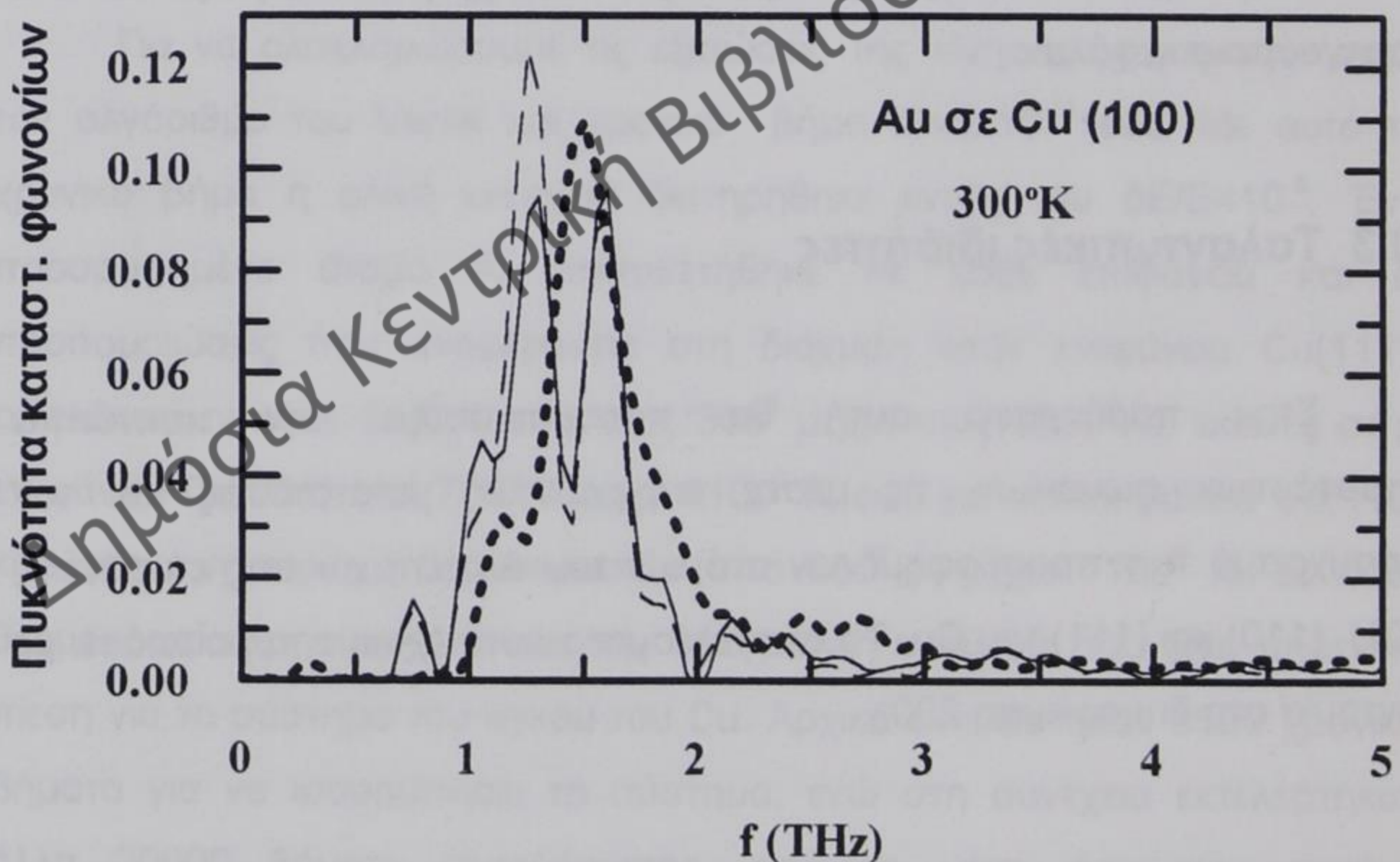
Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιάσουμε την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων, τις μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις και τον εφησυχασμό των προσροφημένων ατόμων του Au, επάνω στις επιφάνειες (001), (110) και (111) του Cu. Τα αποτελέσματα αυτά έχουμε παρουσιάσει με συντομία στη δημοσίευση 200.

10.3.1 Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων

Στα σχήματα 10.1, 10.2 και 10.3 παρουσιάζουμε την πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων των προσροφημένων ατόμων του Au επάνω σε Cu(001), Cu(110) και Cu(111) αντίστοιχα, για τις τρεις διευθύνσεις x , y και z ,

στους 300°K. Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι η δομή και η θέση αυτών των καταστάσεων είναι τελείως διαφορετική, από εκείνες των αντίστοιχων καθαρών επιφανειών του Cu (κεφ. 10)^{146,55}.

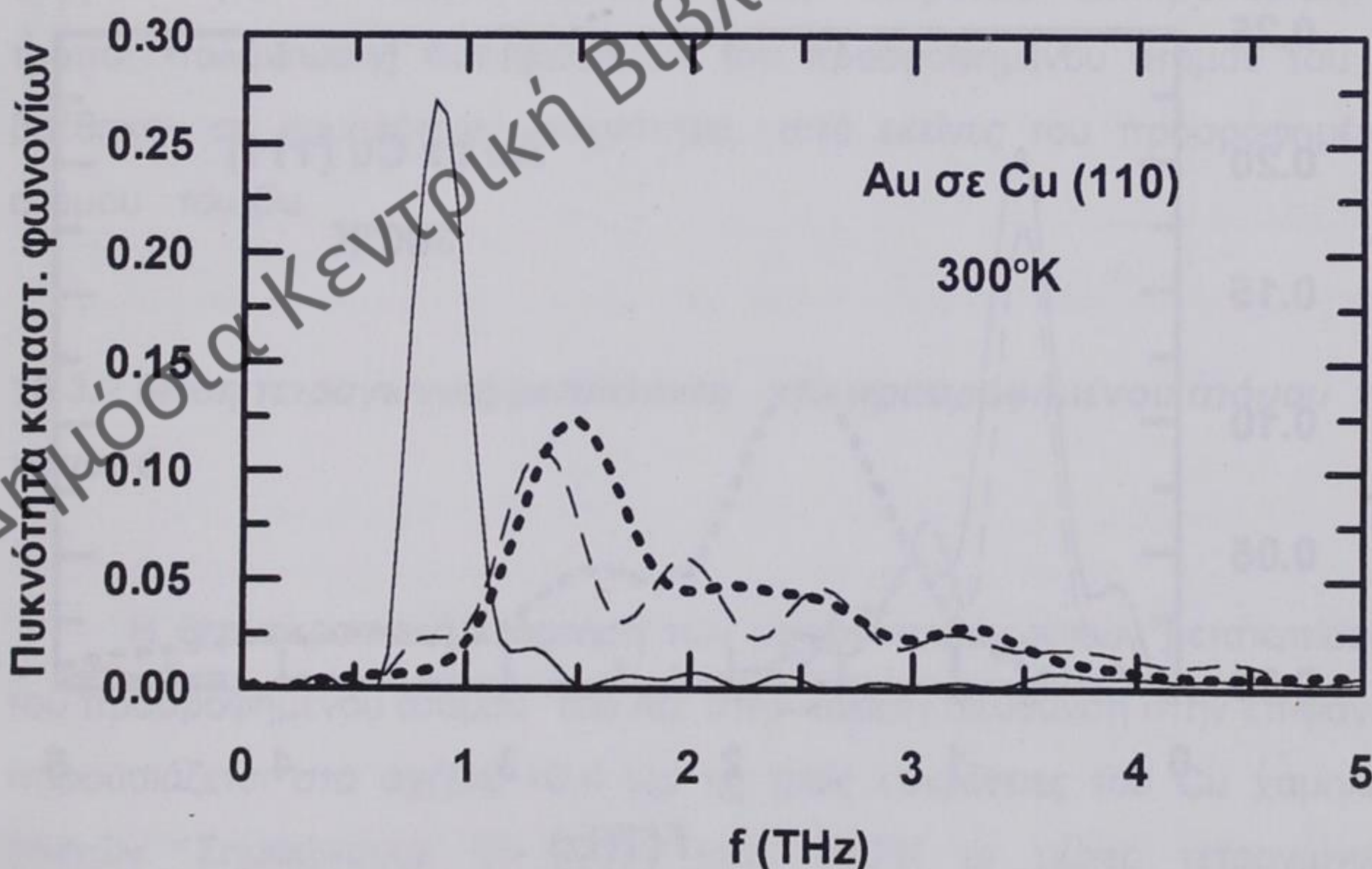
Στο σχήμα 10.1 η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων κατά μήκος των $[1\bar{1}0]$ και $[110]$ διευθύνσεων (πλήρης και διακεκομμένη γραμμή αντίστοιχα), παράλληλα προς την επιφάνεια (001), δείχνουν δύο κορυφές στα 1.25 και 1.60 THz, ενώ για τα προσροφημένα άτομα του Cu επάνω σε Cu(001) βρέθηκε μία κορυφή στα 2.0 THz (σχ. 8.2). Αυτή η μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες είναι κάτι αναμενόμενο, επειδή το προσροφημένο άτομο του Au είναι βαρύτερο από το άτομο του Cu και η αλληλεπίδραση μεταξύ Au-Cu είναι διαφορετική από την αλληλεπίδραση



Σχήμα 10.1: Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων προσροφημένου ατόμου Au σε Cu (001), στους 300°K. Συνεχής γραμμή: κατά μήκος της $[1\bar{1}0]$ διεύθυνσης, διακεκομμένη γραμμή: κατά μήκος της $[110]$ διεύθυνσης, παχιά διακεκομμένη γραμμή: κάθετα στην επιφάνεια.

Cu-Cu. Η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων στην κάθετη διεύθυνση (έντονη διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 10.1) δείχνει μία κύρια κορυφή στα 1.5 THz, ενώ ο αντίστοιχος τρόπος ταλάντωσης για προσροφημένα άτομα Cu ευρίσκεται στα 2.4 THz (σχ. 8.2). Σημειώνουμε επίσης ότι οι κορυφές των προσροφημένων ατόμων του Cu που βρέθηκαν σε υψηλότερες ενέργειες, απουσιάζουν τώρα, δηλώνοντας έναν ασθενέστερο δεσμό του προσροφημένου ατόμου του Au με τα άτομα της επιφάνειας, από εκείνον του προσροφημένου ατόμου του Cu με την ίδια επιφάνεια.

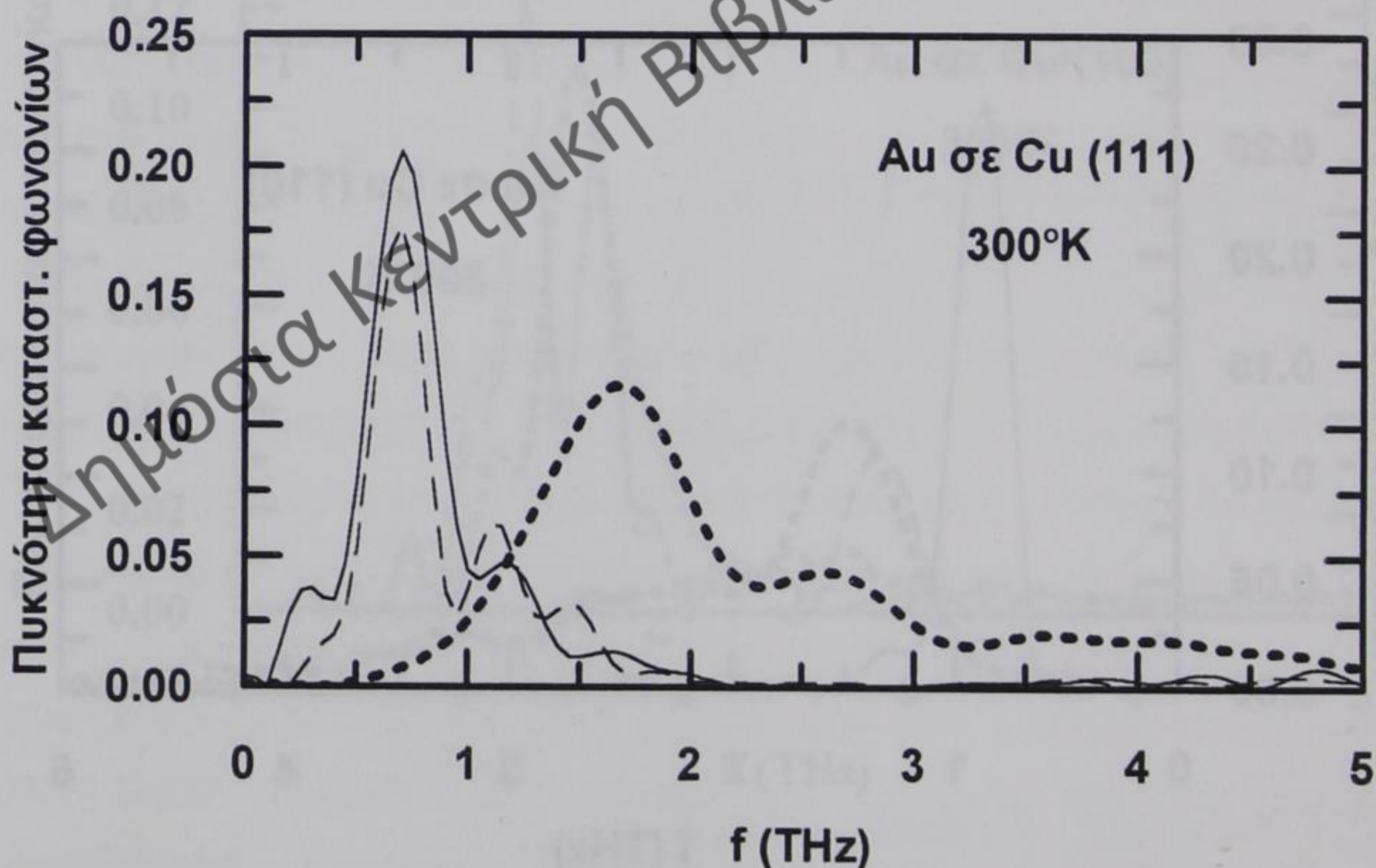
Στο σχήμα 10.2 η πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στον Cu(110) παρουσιάζει μία κύρια κορυφή στα 0.85 THz για την $[1 \bar{1} 0]$ διεύθυνση (πλήρης γραμμή), παράλληλη προς τις αλυσίδες των πλησιεστέρων γειτόνων (1.1 THz για



Σχήμα 10.2: Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων προσροφημένου ατόμου Au σε Cu (110) στους 300°K. Συνεχής γραμμή: κατά μήκος της $[1 \bar{1} 0]$ διεύθυνσης, διακεκομμένη γραμμή: κατά μήκος της $[001]$ διεύθυνσης, παχιά διακεκομμένη γραμμή: κάθετα στην επιφάνεια.

προσροφημένο άτομο Cu), ενώ για την άλλη διεύθυνση στο επίπεδο, παράλληλη στην [001] (διακεκομμένη γραμμή), ο κύριος τρόπος ταλάντωσης είναι σε υψηλότερη συχνότητα, 1.35THz. Αυτό είναι σύμφωνο με το γεγονός ότι το προσροφημένο άτομο του Au είναι λιγότερο δεσμευμένο κατά μήκος της $[1\bar{1}0]$ διεύθυνσης (παράλληλης προς τα κανάλια της (110) επιφάνειας), από ότι κατά μήκος της διεύθυνσης [001], κάθετης στα κανάλια. Ωστόσο, η πυκνότητα καταστάσεων στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια (έντονη διακεκομμένη γραμμή στο σχ.10.2) δείχνει μια πλατιά κορυφή στα 1.45THz.

Στην περίπτωση της επιφάνειας του Cu(111), το προσροφημένο άτομο Au παρουσιάζει ίδιους τρόπους ταλάντωσης φωνονίων για αμφότερες τις διευθύνσεις στο επίπεδο (πλήρης και διακεκομμένη γραμμή στο σχ.



Σχήμα 10.3: Πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων προσροφημένου ατόμου Au σε Cu (111), στους 300°K. Συνεχής γραμμή: κατά μήκος της x διεύθυνσης στο επίπεδο, διακεκομμένη γραμμή: κατά μήκος της y διεύθυνσης στο επίπεδο, παχιά διακεκομμένη γραμμή: κάθετα στην επιφάνεια.

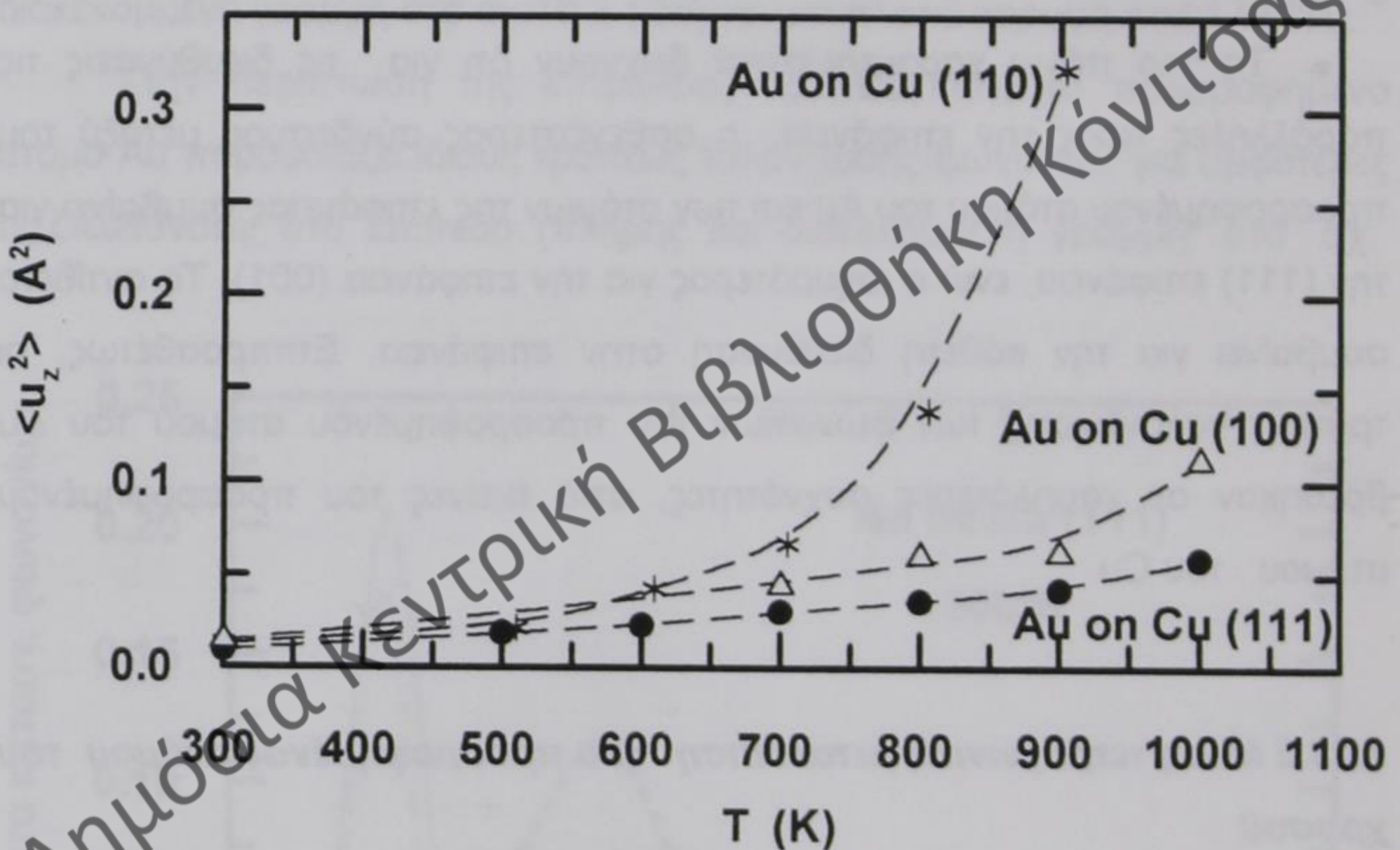
10.3), στα 0.7 THz, που μπορεί να συγκριθεί με το προσροφημένο άτομο του Cu στην ίδια επιφάνεια (1.1 THz). Υπάρχει πάλι τώρα μια μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες, που οφείλεται στην διαφορετική μάζα των δύο στοιχείων. Η πυκνότητα καταστάσεων στην κάθετη προς την επιφάνεια διεύθυνση (έντονη διακεκομμένη γραμμή στο σχ.10.3) δείχνει μια κύρια κορυφή στα 1.7 THz, που εμφανίζεται σε χαμηλότερη θέση ενεργειακά, συγκρινόμενη με εκείνη του προσροφημένου ατόμου του Cu (3.2 THz, σχ. 8.10(β))¹⁴⁶.

Τα πιο πάνω χαρακτηριστικά δείχνουν ότι για τις διευθύνσεις τις παράλληλες προς την επιφάνεια ο ασθενέστερος σύνδεσμος μεταξύ του προσροφημένου ατόμου του Au και των ατόμων της επιφάνειας συμβαίνει για την (111) επιφάνεια, ενώ ο ισχυρότερος για την επιφάνεια (001). Το αντίθετο συμβαίνει για την κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Επιπροσθέτως, οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων του προσροφημένου ατόμου του Au βρέθηκαν σε χαμηλότερες συχνότητες, από εκείνες του προσροφημένου ατόμου του Cu.

10.3.2 Μέση τετραγωνική μετατόπιση του προσροφημένου ατόμου του χρυσού

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων του προσροφημένου ατόμου του Au, στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια παρουσιάζεται στο σχήμα 10.4 για τις τρεις επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών. Σημειώνουμε ότι μέχρι τους 500°K οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις στις τρεις διαφορετικές επιφάνειες είναι σχεδόν ίσες, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα πλάτη ταλάντωσης του Au επάνω στο Cu(110) παρουσιάζουν αυξανόμενη μη αρμονικότητα και γίνονται πολύ μεγαλύτερα από ότι στις άλλες επιφάνειες. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το

προσροφημένο άτομο του Au έχει ασθενέστερο δεσμό στη z διεύθυνση, στην (110) και ισχυρότερο στην (111) επιφάνεια, γεγονός που συμφωνεί με τη συμπεριφορά της πυκνότητας καταστάσεων φωνονίων των προσροφημένων ατόμων στην ίδια διεύθυνση. Ωστόσο, μία σύγκριση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων του προσροφημένου ατόμου του Au με εκείνες του προσροφημένου ατόμου του Cu (κεφ. 8)^{143,146} στην θερμοκρασιακή περιοχή 300-1000°K, αποκαλύπτει ότι τα δύο προσροφημένα άτομα έχουν σχεδόν τις ίδιες τιμές στις αντίστοιχες επιφάνειες του Cu.

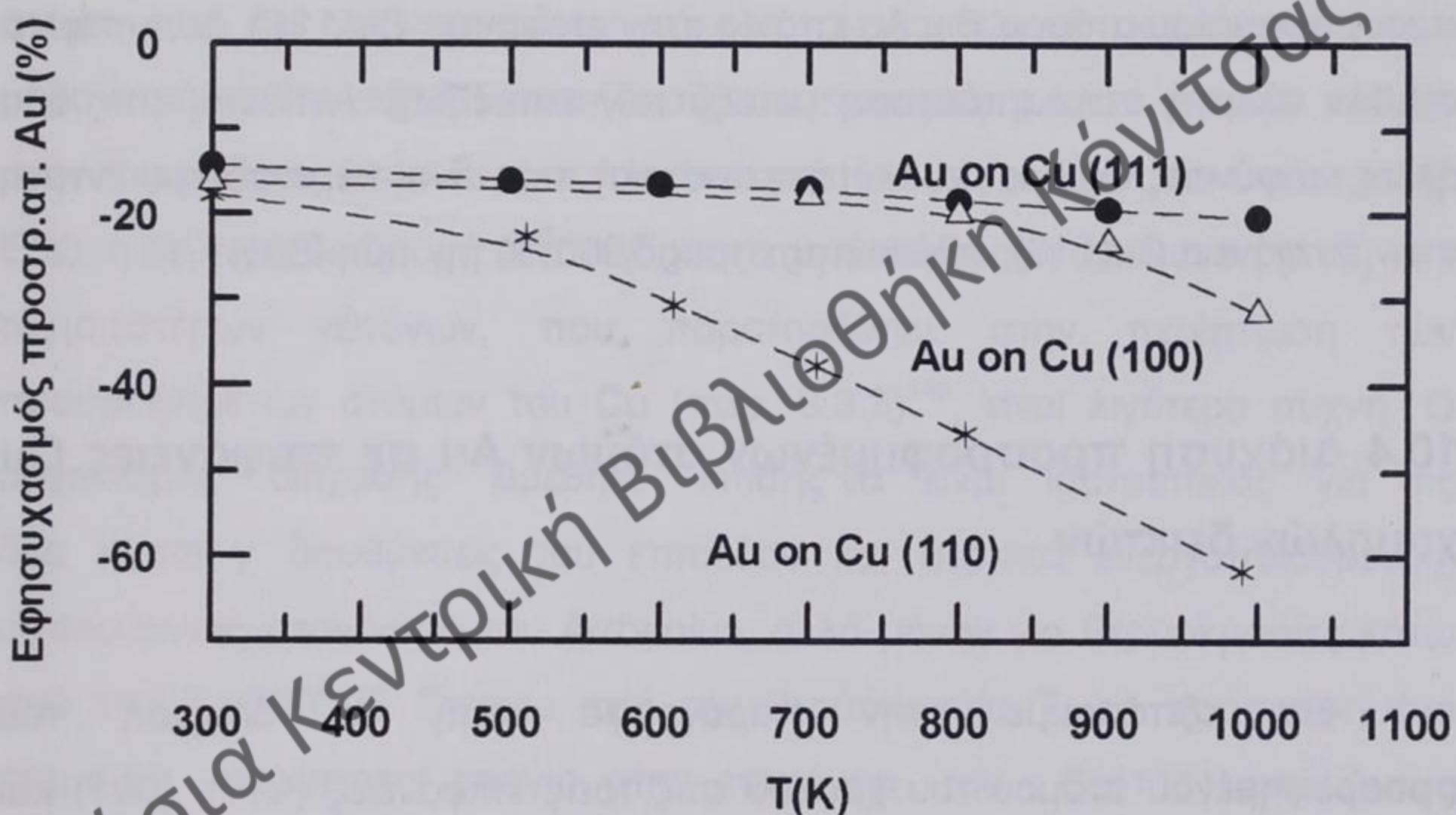


Σχήμα 10.4: Μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις του προσροφημένου ατόμου του Au, στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις τρεις επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών.

10.3.3 Ενέργειες δέσμευσης και θέσεις εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου του Au.

Υπολογίσαμε με ενεργειακές ελαχιστοποιήσεις τις ενέργειες δέσμευσης του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στις τρεις επιφάνειες του Cu

χαμηλών δεικτών και βρήκαμε 2.77eV, 2.89eV και 3.03eV για τις τρεις επιφάνειες (111), (001) και (110), αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές για το προσροφημένο άτομο του Cu είναι 2.26eV, 2.38eV¹⁴⁶ και 2.58eV αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι το προσροφημένο άτομο του Au είναι ισχυρότερα συνδεδεμένο με το υπόστρωμα, από ότι το προσροφημένο άτομο του Cu. Στα πλαίσια της θεωρίας του διορθωμένου ενεργού μέσου (Corrected Effective Medium-CEM), η ενέργεια δέσμευσης του προσροφημένου ατόμου



Σχήμα 10.5: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των θέσεων εφesuχασμού (%) του προσροφημένου ατόμου του Au, σε επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών, σε σχέση με την απόσταση των εσωτερικών στρωμάτων.

του Au επάνω στην επιφάνεια (001) του Cu βρέθηκε ίση με 2.57eV¹⁷⁴, που είναι 10% περίπου χαμηλότερη από το αποτέλεσμα της παρούσας εργασίας.

Επίσης μπορούμε να εξαγάγουμε συμπεράσματα από τις προσομοιώσεις μας για τις θέσεις ηρεμίας του προσροφημένου ατόμου του Au, στην κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Στο σχήμα 10.5 παρουσιάζουμε ποσοτικά τις μέσες αποστάσεις των προσροφημένων ατόμων του Au από

την επιφάνεια του υποστρώματος, επάνω στις επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών, σε σχέση με την απόσταση των εσωτερικών στρωμάτων του όγκου του τελευταίου, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στη θερμοκρασία δωματίου παρατηρούμε μια σημαντική συστολή της θέσεως εφησυχασμού του προσροφημένου ατόμου του Au ($\cong -16\%$), που είναι περισσότερο έντονη από ότι στην περίπτωση του προσροφημένου ατόμου του Cu ($\cong -11\%$, κεφ. 8)¹⁴⁶. Αυτή η παρατήρηση είναι σύμφωνη με τις τιμές των ενεργειών δέσμευσης. Για υψηλότερες θερμοκρασίες και για την περίπτωση του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στην επιφάνεια Cu(111), δεν υπάρχει σχεδόν αλλαγή στην απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Αντίθετα, στις δύο άλλες επιφάνειες έχουμε μεγαλύτερη συστολή, που είναι περισσότερο έντονη στην επιφάνεια Cu(110), φθάνοντας στους 1000°K την τιμή -60% .

10.4 Διάχυση προσροφημένων ατόμων Au σε επιφάνειες Cu χαμηλών δεικτών

Θα εξετάσουμε στην παράγραφο αυτή τη διάχυση του προσροφημένου ατόμου του χρυσού στις τρεις επιφάνειες (111), (001) και (110) του χαλκού, βρίσκοντας τους διάφορους μηχανισμούς της και τις αντίστοιχες ενέργειές τους. Τα αποτελέσματα αυτά τα έχουμε παρουσιάσει στη δημοσίευση 201.

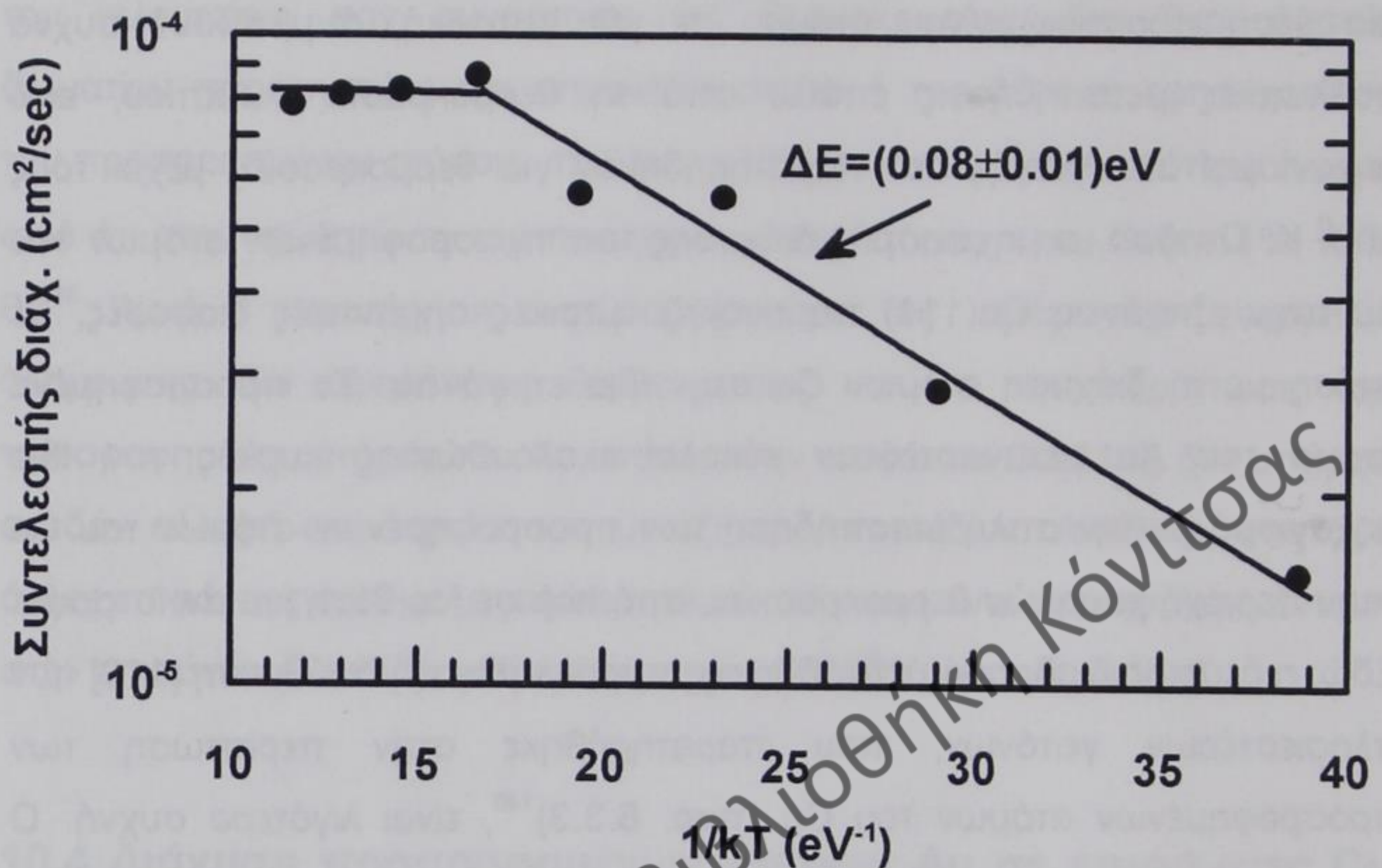
10.4.1 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(111)

Όπως βρέθηκε και στην περίπτωση της αυτοδιάχυσης των προσροφημένων ατόμων χαλκού επάνω στην επιφάνεια Cu(111) (παρ. 8.3.3)¹⁴⁶, η διάχυση των προσροφημένων ατόμων του Au αρχίζει να

παρουσιάζεται ακόμη και στη θερμοκρασία δωματίου. Η διάχυση των προσροφημένων ατόμων λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με μεταπήδηση, από μία θέση προσροφημένου ατόμου σε μία γειτονική, συμβαίνουν συχνά πολλαπλές μεταπηδήσεις επάνω από τη θερμοκρασία δωματίου, ενώ μηχανισμοί ανταλλαγής δεν παρατηρήθηκαν για θερμοκρασίες μέχρι τους 900°K . Ωστόσο, ο μηχανισμός διάχυσης των προσροφημένων ατόμων του Au στην επιφάνεια Cu(111) παρουσιάζει μερικές σημαντικές διαφορές, σε σχέση με τη διάχυση ατόμων Cu στην ίδια επιφάνεια. Τα προσροφημένα άτομα του Au μεταναστεύουν εύκολα ακολουθώντας κυρίως τον ίδιο μηχανισμό με την απλή μεταπήδηση των προσροφημένων ατόμων του Cu στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, από hcp σε fcc θέση και αντίστροφα. Εδώ, η δεύτερη διαδρομή μεταπήδησης παράλληλα στη διεύθυνση [110] των πλησιεστέρων γειτόνων, που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων του Cu (παρ. 8.3.3)¹⁴⁶, είναι λιγότερο συχνή. Ο μηχανισμός διάχυσης βρέθηκε επίσης να είναι ισοτροπικός για τις δύο x και y διευθύνσεις του επιπέδου και θερμικά ενεργοποιούμενος, υπακούοντας στον νόμο του Arrhenius, αλλά μόνον για θερμοκρασίες κάτω από την $T_c=700^{\circ}\text{K}$. Επάνω από την θερμοκρασία T_c το προσροφημένο άτομο Au υπερίπταται επάνω στην επιφάνεια του Cu(111), εκτελώντας μεταπηδήσεις συνεχώς από μία θέση προσροφημένου ατόμου σε μία άλλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον κορεσμό του συντελεστή διάχυσης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Arrhenius, (σχ. 10.6), πράγμα που δεν παρατηρείται στην περίπτωση της αυτοδιάχυσης των προσροφημένων ατόμων του Cu (σχ. 8.14)¹⁴⁶.

Για θερμοκρασίες μέχρι την T_c υπολογίσαμε την ενέργεια μετανάστευσης, που απαιτείται για απλή μεταπήδηση, συμπεριλαμβανομένων επίσης των πολλαπλών μεταπηδήσεων ίση με (0.08 ± 0.01) eV και τον προεκθετικό συντελεστή ίσο με $3\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$. Υπολογίσαμε επίσης με στατικούς υπολογισμούς το ενεργειακό φράγμα για διάχυση απλής μεταπήδησης. Η τιμή βρέθηκε ίση με 0.061 eV και είναι

ελαφρά χαμηλότερη από εκείνη που λάβαμε από το διάγραμμα Arrhenius. Γενικά, στους στατικούς υπολογισμούς η διαδρομή είναι μόνον προσεγγιστικά



Σχήμα 10.6: Διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης των προσροφημένων ατόμων Au επάνω στην επιφάνεια Cu(111).

γνωστή και συνεπώς ένας υπολογισμός του ενεργειακού φράγματος μπορεί να δώσει στην καλύτερη περίπτωση ένα άνω όριο του πραγματικού φράγματος διάχυσης. Επομένως, τα φράγματα διάχυσης που υπολογίστηκαν με στατικούς υπολογισμούς, είναι γενικά υψηλότερα από τις ενέργειες μετανάστευσης που καθορίστηκαν δυναμικά. Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση η μικρή διαφορά που βρέθηκε, οφείλεται στο γεγονός ότι για τον υπολογισμό της ενέργειας μετανάστευσης ελήφθησαν υπόψη όλων των τύπων μεταπηδήσεις (συμπεριλαμβανομένων των πολλαπλών μεταπηδήσεων, που έχουν υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις). Συγκρίνοντας τα ανωτέρω αποτελέσματα με το ενεργειακό φράγμα για τη μεταπήδηση στην περίπτωση της αυτοδιάχυσης του προσροφημένου ατόμου

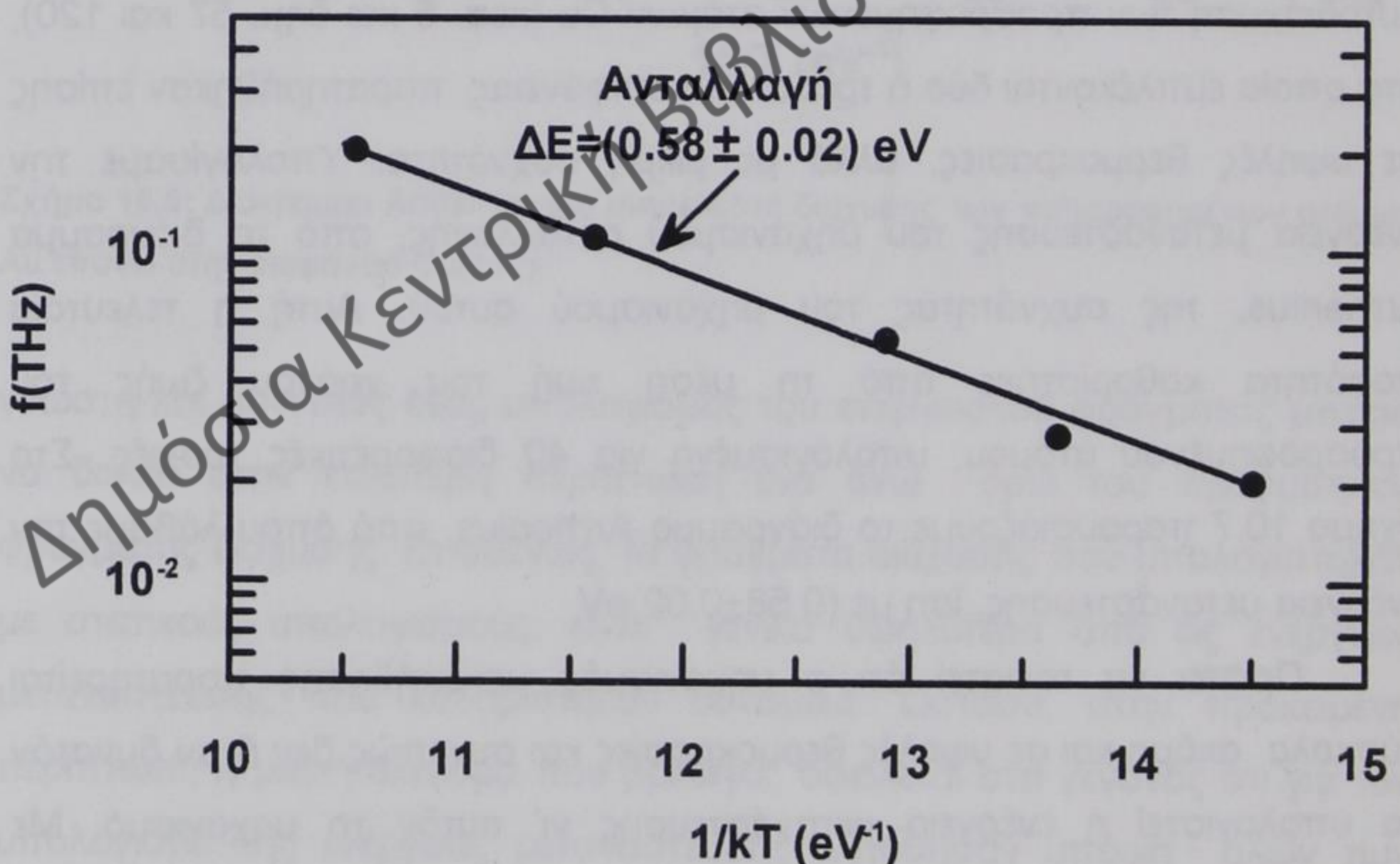
του Cu, 0.034eV (παρ. 8.3.3)¹⁴⁶, συμπεραίνουμε ότι η διάχυση του προσροφημένου ατόμου του Au είναι ελαφρά δυσκολότερη από εκείνη των προσροφημένων ατόμων του Cu στην επιφάνεια αυτή.

10.4.2 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(001)

Η συμπεριφορά του προσροφημένου ατόμου του χρυσού σ' αυτή την επιφάνεια χαρακτηρίζεται από το μηχανισμό ανταλλαγής, σύμφωνα με τον οποίο το προσροφημένο άτομο αντικαθιστά ένα άτομο Cu της επιφάνειας. Το άτομο αυτό του Cu στη συνέχεια μετακινείται έξω από την επιφάνεια σε μία θέση προσροφημένου ατόμου. Γεγονότα, όπως εκείνα που βρέθηκαν στην αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων Cu (κεφ. 8 και δημ. 57 και 120), στα οποία εμπλέκονται δύο ή τρία άτομα επιφάνειας, παρατηρήθηκαν επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά με μικρή συχνότητα. Υπολογίσαμε την ενέργεια μετανάστευσης του μηχανισμού ανταλλαγής, από το διάγραμμα Arrhenius, της συχνότητας του μηχανισμού αυτού. Αυτή η τελευταία ποσότητα καθορίστηκε από τη μέση τιμή του χρόνου ζωής του προσροφημένου ατόμου, υπολογισμένη για 40 διαφορετικές τροχιές. Στο σχήμα 10.7 παρουσιάζουμε το διάγραμμα Arrhenius, από όπου λάβαμε την ενέργεια μετανάστευσης, ίση με $(0.58 \pm 0.02)\text{eV}$.

Πρέπει να τονιστεί ότι ο μηχανισμός μεταπήδησης παρατηρείται δύσκολα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες και συνεπώς δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί η ενέργεια μετανάστευσης γι' αυτόν το μηχανισμό. Με στατικούς υπολογισμούς καθορίσαμε το ενεργειακό φράγμα για την ανταλλαγή, ίσο με 0.57eV , ενώ βρήκαμε 0.64eV για το μηχανισμό μεταπήδησης, τιμή που είναι σε σχετική συμφωνία με την τιμή 0.56eV , που καθορίστηκε με υπολογισμούς βασισμένους στη μέθοδο του διορθωμένου ενεργού μέσου (CEM)¹⁷⁴. Οι τιμές που υπολογίσαμε, βρίσκονται σε καλή

συμφωνία με τα αποτελέσματα πειραματικών μελετών, που έχουν σχέση με την επιταξιακή ανάπτυξη του Au επάνω στον Cu(001), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της περίθλασης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low Energy Electron Diffraction-LEED)^{183,184,186}, τη μέθοδο της γωνιακά προσδιορισμένης φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy-ARPES)^{184,185,187}, τη μέθοδο της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας Auger (Auger Electron Spectroscopy-AES)^{183,184} και τη μέθοδο της μικροσκοπίας σάρωσης με το φαινόμενο σήραγγος (Scanning Tunnelling Microscopy-STM)¹⁸⁸. Από αυτές τις μελέτες βγαίνει το συμπέρασμα ότι, όταν αποτίθεται μισό μονόστρωμα (mono-layer) χρυσού επάνω σε υπόστρωμα Cu(001), σχηματίζεται ένα επιφανειακό κράμα με αντικατάσταση ατόμων Cu της επιφάνειας από άτομα Au.



Σχήμα 10.7: Διάγραμμα Arrhenius της συχνότητας ανταλλαγής των προσροφημένων ατόμων Au στην επιφάνεια Cu(001).

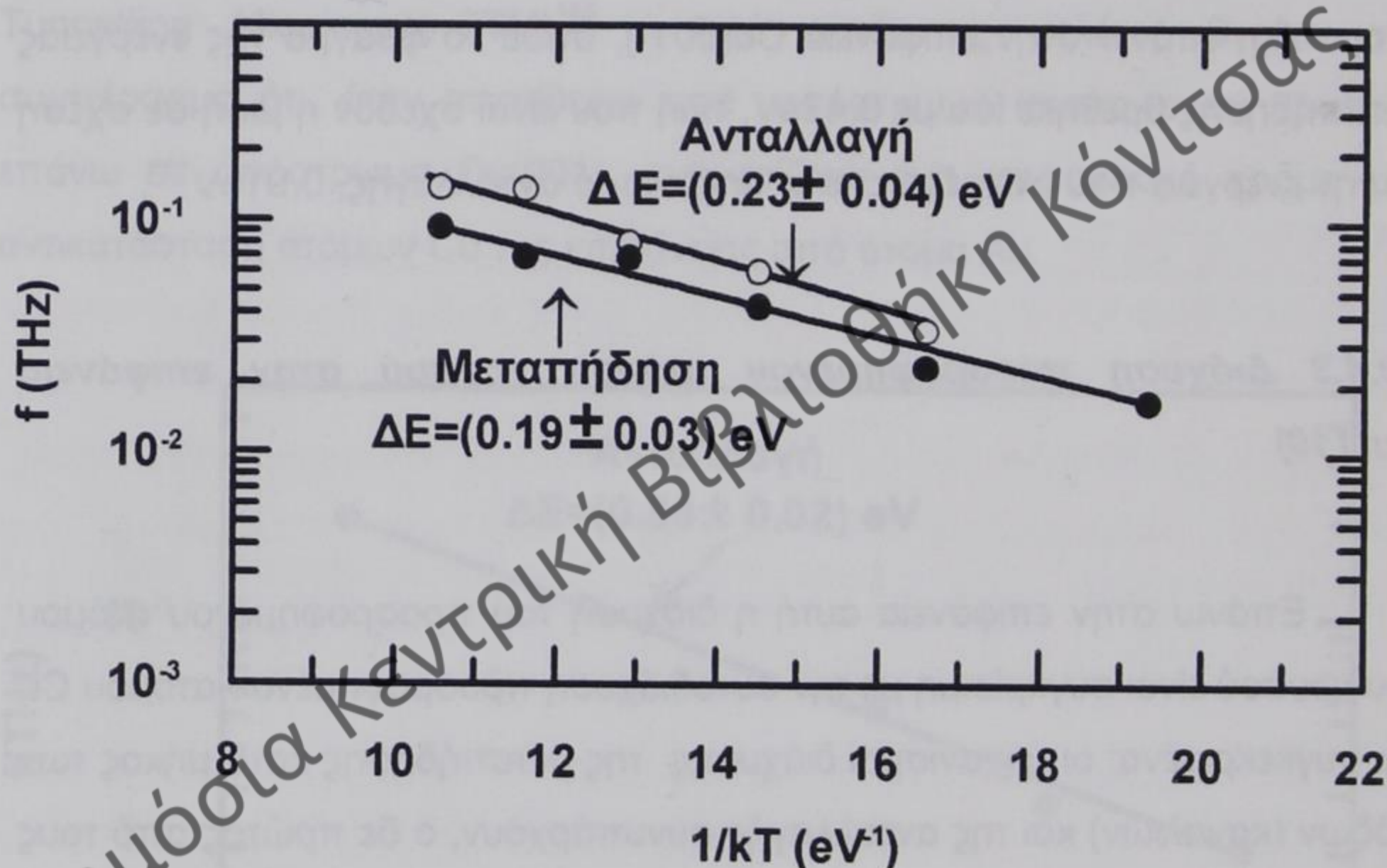
Αυτή η συμπεριφορά των προσροφημένων ατόμων Au επάνω στην επιφάνεια του Cu(001), είναι αρκετά διαφορετική από την περίπτωση των προσροφημένων ατόμων του Cu επάνω στην ίδια επιφάνεια, δοθέντος ότι στην περίπτωση του Cu ο μηχανισμός μεταπήδησης είναι ενεργειακά ο προεξάρχων⁵⁷ και η διάχυση λαμβάνει χώρα διά μέσου διαφόρων μηχανισμών, συμπεριλαμβάνοντας και μηχανισμούς ανταλλαγής. Τα παρόντα αποτελέσματα διαφέρουν επίσης σημαντικά από μία άλλη μελέτη διαφορετικού ατόμου επάνω στην ίδια επιφάνεια του Cu [προσροφημένο άτομο Ag, επάνω στην επιφάνεια Cu(001)], όπου το φράγμα της ενέργειας μεταπήδησης βρέθηκε ίσο με 0.48eV, τιμή που είναι σχεδόν η μισή σε σχέση με την ενέργεια που αναφέρεται στο μηχανισμό ανταλλαγής, 0.91eV¹⁹⁶.

10.4.3 Διάχυση προσροφημένου ατόμου χρυσού στην επιφάνεια Cu(110)

Επάνω στην επιφάνεια αυτή η διάχυση του προσροφημένου ατόμου του χρυσού είναι συγκρίσιμη με την αυτοδιάχυση προσροφημένου ατόμου Cu και συγκεκριμένα: οι μηχανισμοί διάχυσης της μεταπήδησης κατά μήκος των διόδων (καναλιών) και της ανταλλαγής συνυπάρχουν, ο δε πρώτος από τους δύο ευνοείται ελαφρώς ενεργειακά σε σχέση με το δεύτερο. Στο σχήμα 10.8 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα Arrhenius της συχνότητας διάχυσης αυτών των δύο μηχανισμών, που τα λάβαμε με τον ίδιο τρόπο που περιγράψαμε ανωτέρω. Από αυτά τα διαγράμματα υπολογίσαμε τις ενέργειες μετανάστευσης ίσες με (0.19 ± 0.03) eV και (0.23 ± 0.04) eV αντίστοιχα. Από αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius καθορίσαμε επίσης τις ενέργειες μετανάστευσης για διάχυση μεταπήδησης και ανταλλαγής στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων του Cu, ίσες με 0.25eV και 0.30eV αντίστοιχα (παρ. 8.4)¹⁵⁸. Εφόσον για αμφότερους τους μηχανισμούς οι ενέργειες μετανάστευσης της διάχυσης του προσροφημένου ατόμου του Au

είναι μικρότερες από τις ενέργειες αυτοδιάχυσης του Cu, συμπεραίνουμε ότι τα προσροφημένα άτομα του Au διαχέονται ευκολότερα από τα προσροφημένα άτομα του Cu στην ίδια επιφάνεια.

Με στατικούς υπολογισμούς βρήκαμε ότι αυτά τα ενεργειακά φράγματα είναι αμφότερα ίσα με 0.36eV , ενώ το ενεργειακό φράγμα για μεταπήδηση κάθετα στα κανάλια βρέθηκε ίσο με 1.13eV . Στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων Au επάνω στην επιφάνεια Ag(110),



Σχήμα 10.8: Διάγραμμα Arrhenius της συχνότητας διάχυσης των προσροφημένων ατόμων Au επάνω στην επιφάνεια Cu(110), για τον μηχανισμό μεταπήδησης κατά μήκος των καναλιών (πλήρεις κύκλοι) και για το μηχανισμό ανταλλαγής (κενοί κύκλοι).

που έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας δυναμικό της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου (EAM)¹⁹⁵, το ενεργειακό φράγμα για τη μεταπήδηση κατά μήκος των καναλιών υπολογίστηκε ίσο με 0.35eV , ενώ για το μηχανισμό ανταλλαγής ίσο με 0.23eV . Αυτά τα αποτελέσματα διαφέρουν από το σύστημά μας, διότι

δείχνουν ότι ο μηχανισμός ανταλλαγής είναι ενεργειακά περισσότερο ευνοούμενος, σε σχέση με τον μηχανισμό μεταπήδησης.

Στον πίνακα 10.1 παρουσιάζουμε τις ενέργειες μετανάστευσης καθώς επίσης τα ενεργειακά φράγματα για τις τρεις επιφάνειες χαμηλών δεικτών που μελετήσαμε, μαζί με την τιμή για το ενεργειακό φράγμα για τη μεταπήδηση του προσροφημένου ατόμου του Au επάνω στην επιφάνεια Cu(001), που βρέθηκε σε προηγούμενη εργασία¹⁷⁴. Παρατηρούμε ότι η διαφορά στα ενεργειακά φράγματα για τους μηχανισμούς της ανταλλαγής και της μεταπήδησης στην επιφάνεια Cu(001) είναι μικρή και δεν μπορεί να εξηγήσει, γιατί η διάχυση μεταπήδησης του Au είναι σχεδόν απύσαστη στην επιφάνεια αυτή, ενώ στην επιφάνεια Cu(110), όπου αυτές οι ενέργειες είναι

Πίνακας 10.1: Ενέργειες μετανάστευσης, λαμβανόμενες από διαγράμματα Arrhenius και ενεργειακά φράγματα, λαμβανόμενα από στατικούς υπολογισμούς, προσροφημένου ατόμου Au σε υπόστρωμα Cu (001), (110) και (111). Η τιμή στην παρένθεση βρίσκεται στη δημ. 174.

Προσρ. άτ. Au σε υπόστρωμα Cu	Ενέργειες μετανάστευσης (eV)		Ενεργειακά φράγματα (eV)	
	Μεταπήδηση	Ανταλλαγή	Μεταπήδηση	Ανταλλαγή
Cu(001)	-	0.58	0.64 (0.56)	0.57
Cu(110)	0.19	0.23	0.36	0.36
Cu(111)	0.08	-	0.061	-

επίσης συγκρίσιμες, οι δύο μηχανισμοί συνυπάρχουν. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική τοπολογία των δύο αυτών επιφανειών. Πράγματι, το προσροφημένο άτομο του Au επάνω στην επιφάνεια Cu(001), εφησυχάζοντας σε μία θέση περίπου 16% πλησιέστερα στην επιφάνεια σε

σχέση με την απόσταση μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων του κρυστάλλου, χρειάζεται να ανέβει πιο πάνω κατά 0.3Å σε σχέση με την επιφάνεια, όταν αυτό υπερίπταται του φράγματος δυναμικού, με σκοπό να μεταπηδήσει σε μία γειτονική θέση προσροφημένου ατόμου. Αντίθετα, στην επιφάνεια Cu(110) αυτό πηγαίνει ελαφρώς προς τα κάτω σε σχέση με την επιφάνεια, καθώς αυτό διαπερνά τον αυχένα (saddle point) για να εφησυχάσει σε άλλη γειτονική θέση προσροφημένου ατόμου. Αυτό σημαίνει ότι, αν και το προσροφημένο άτομο είναι καλά συνδεδεμένο σε αμφότερες τις επιφάνειες, η θέση του είναι γεωμετρικά λιγότερο σταθερή στην επιφάνεια Cu(110) από ότι στην επιφάνεια Cu(001).

10.5 Συμπεράσματα

Μελετήσαμε τις ταλαντωτικές ιδιότητες των προσροφημένων ατόμων του Au σε επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών. Από τη θέση των νέων τρόπων ταλάντωσης των φωνονίων που οφείλονται στην παρουσία του προσροφημένου ατόμου, εξάγεται ότι το προσροφημένο άτομο του Au είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με τα άτομα του Cu(111), για τις διευθύνσεις τις παράλληλες προς την επιφάνεια και ισχυρότερα με εκείνα του Cu(001). Το αντίθετο συμβαίνει για την κάθετη διεύθυνση στην επιφάνεια. Οι τρόποι αυτοί ταλάντωσης βρέθηκαν σε χαμηλότερες συχνότητες από εκείνες του προσροφημένου ατόμου του Cu. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων και των θέσεων ηρεμίας του προσροφημένου ατόμου του Au κατά μήκος της κάθετης διεύθυνσης στην επιφάνεια, αποκαλύπτει ότι αυτό το άτομο είναι συνδεδεμένο ισχυρότερα με την επιφάνεια (111) και ασθενέστερα με την (110) επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα της διάχυσης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής: Σε ότι αφορά την (111) επιφάνεια βρήκαμε ότι: α) Η διάχυση λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω του μηχανισμού μεταπήδησης από μία hcp σε μία fcc θέση και

αντίστροφα και β) μέχρι τη θερμοκρασία $T_c=700^{\circ}\text{K}$ είναι μία θερμικά ενεργός διαδικασία, επιδεικνύοντας συμπεριφορά Arrhenius. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία η διάχυση δεν είναι θερμικά ενεργοποιούμενο φαινόμενο, με αποτέλεσμα το διάγραμμα Arrhenius να παρουσιάζει κορεσμό στις υψηλές θερμοκρασίες. Το φράγμα διάχυσης των προσροφημένων ατόμων του χρυσού είναι σχεδόν δύο φορές μεγαλύτερο από την αντίστοιχη ενέργεια της μεταπήδησης προσροφημένων ατόμων χαλκού στην ίδια επιφάνεια. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με τις ενέργειες δέσμευσης των προσροφημένων ατόμων του Au και του Cu, ενώ οι αποστάσεις εφησυχασμού τους δείχνουν ότι τα πρώτα είναι περισσότερο δεμένα και πιο κοντά στην επιφάνεια Cu(111).

Στην επιφάνεια Cu(001), τα προσροφημένα άτομα του Au αντικαθιστούν άτομα της επιφάνειας του Cu, μέσω του μηχανισμού της ανταλλαγής, σε συμφωνία με πειραματικές έρευνες επιταξιακής ανάπτυξης. Η συμπεριφορά αυτή είναι σημαντικά διαφορετική από εκείνη που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων Cu και Ag στην ίδια επιφάνεια, όπου οι μηχανισμοί τύπου μεταπήδησης ήταν οι κυριότεροι μηχανισμοί διάχυσης.

Στην επιφάνεια Cu(110) η διάχυση των προσροφημένων ατόμων του Au λαμβάνει χώρα με αμφοτέρους τους μηχανισμούς της ανταλλαγής και της μεταπήδησης με σχεδόν ίση πιθανότητα. Οι ενέργειες μετανάστευσης αυτών των δύο μηχανισμών είναι μικρότερες από την τιμή των αντίστοιχων ενεργειών των προσροφημένων ατόμων του Cu στην ίδια επιφάνεια. Επιπλέον, έγινε φανερό ότι η περισσότερο συμπαγής επιφάνεια (111) έχει το υψηλότερο ενεργειακό φράγμα ανταλλαγής.

Θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να γίνει η πειραματική επαλήθευση των νέων αποτελεσμάτων που βρέθηκαν για τα προσροφημένα άτομα του Au επάνω στις επιφάνειες του Cu χαμηλών δεικτών με κατάλληλες μεθόδους, όπως με τη μέθοδο της μικροσκοπίας πεδίου ιόντων (Field Ion Microscopy-FIM), τη μέθοδο της μικροσκοπίας σάρωσης με το φαινόμενο σήραγγος

(Scanning Tunnelling Microscopy-STM), τη φασματοσκοπία ηλεκτρονιακής ενεργειακής απώλειας (Electron Energy Loss Spectroscopy-ELS) ή με σκέδαση θερμικής δέσμης ηλίου.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

Ο βασικότερος στόχος που προσπαθήσαμε να επιτύχουμε με αυτή την εργασία ήταν η εφαρμογή του εμπειρικού δυναμικού στα πλαίσια της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης σε προσέγγιση δεύτερης ροπής. Με αυτό το δυναμικό εκτελέσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για να μελετήσουμε ιδιότητες των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους. Οι παράμετροι του δυναμικού προήλθαν με δύο διαφορετικές διαδικασίες. Κατά την πρώτη διαδικασία έγινε η προσαρμογή της έκφρασης του δυναμικού σε υπολογισμούς πρώτων αρχών. Έτσι χρησιμοποιήθηκε η APW μέθοδος για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής και της ολικής ενέργειας των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους. Χρήση των παραμέτρων που προήλθαν με αυτόν τον πρωτότυπο τρόπο, έγινε στον υπολογισμό ιδιοτήτων όγκου των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους. Στο υπόλοιπο μέρος της εργασίας χρησιμοποιήθηκε πάλι η ίδια έκφραση του δυναμικού, αλλά με παραμέτρους που προήλθαν με προσαρμογή σε πειραματικές ποσότητες. Με αυτά τα δεδομένα έγινε η μελέτη αφενός μεν των ταλαντωτικών ιδιοτήτων των επιφανειών και των προσροφημένων ατόμων των ευγενών μετάλλων, αφετέρου δε η μελέτη της αυτοδιάχυσης και της ετεροδιάχυσης προσροφημένων ατόμων ευγενών μετάλλων επάνω στις επιφάνειές τους. Πρέπει να αναφέρουμε ότι ιδιαίτερα στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων υπάρχουν διεθνώς λίγες δημοσιεύσεις και γι' αυτό θέλουμε να πιστεύουμε ότι το τμήμα αυτό της εργασίας συμπληρώνει κάποιο κενό. Σ' αυτό το σημείο συνοψίζουμε τα σημαντικότερα συμπεράσματα της εργασίας.

Δομή ενεργειακών ζωνών και πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων

Χρησιμοποιήθηκε η υπολογιστική μέθοδος APW σε προσέγγιση «muffin-tin». Η μέθοδος αυτή με τους υπολογισμούς που κάναμε, προέβλεψε

τη σωστή κρυσταλλική δομή (fcc) για τα τρία ευγενή μέταλλα, όπως γενικά προβλέπει για όλα σχεδόν τα 3d, 4d και 5d μέταλλα. Όσον αφορά στις πυκνότητες καταστάσεων ηλεκτρονίων, τόσο των ευγενών μετάλλων, όσο και των κραμάτων τους, παρατηρήθηκαν τα ίδια βασικά χαρακτηριστικά με εκείνα πειραματικών και άλλων υπολογιστικών μελετών.

Δυναμικό αλληλεπίδρασης βασισμένο σε υπολογισμούς ολικής ενέργειας. Εφαρμογή του στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους

Παρουσιάσαμε μία τροποποιημένη μέθοδο καθορισμού των παραμέτρων των δυναμικών αλληλεπίδρασης της TB μεθόδου, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής, προσαρμόζοντας την αντίστοιχη έκφραση του δυναμικού σε υπολογισμούς της ολικής ενέργειας από πρώτες αρχές (APW). Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας τα εφαρμόσαμε στα ευγενή μέταλλα και σε κράματά τους, για να διαπιστώσουμε κατά πόσο το πρότυπο (μοντέλο) που εφαρμόσαμε μας δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Βρήκαμε μία καλή συμφωνία με το πείραμα και με άλλες μεθόδους πρώτων αρχών. Για το Au το πρότυπο αυτό αποτυγχάνει και οφείλεται πιθανότατα στην ανεπάρκεια της προσέγγισης δεύτερης ροπής. Πρέπει να επαναλάβουμε ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι χρήσιμη, ειδικά στις περιπτώσεις όπου τα πειραματικά δεδομένα, που χρειάζονται για την προσαρμογή με την κλασσική μέθοδο, είναι άγνωστα.

Μελέτη ταλαντωτικών ιδιοτήτων και διάχυσης ατόμων ευγενών μετάλλων σε χαμηλών δεικτών επιφάνειές τους

Cu σε Cu(100)

Η παρουσία των προσροφημένων ατόμων επάνω στην επιφάνεια αυτή παρουσιάζεται κυρίως με νέους τρόπους ταλαντώσεων. Λεπτομερειακή

ανάλυση των τροχιών αποκαλύπτει πολλούς μηχανισμούς διάχυσης. Βρέθηκε ότι ο μηχανισμός της μεταπήδησης είναι ενεργειακά περισσότερο ευνοούμενος, σε σχέση με τον μηχανισμό ανταλλαγής και ότι οι περισσότερο πολύπλοκοι τύποι μηχανισμών ανταλλαγής απαιτούν σχεδόν την ίδια ενέργεια μετανάστευσης (migration energy) με εκείνη του απλού μηχανισμού ανταλλαγής.

Cu σε Cu(111)

Από τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων βρήκαμε ότι τα προσροφημένα άτομα αλλάζουν τις φασματικές πυκνότητες φωνονίων της καθαρής επιφάνειας, εισάγοντας νέους τρόπους ταλαντώσεων ή μεταβάλλοντας τους υπάρχοντες. Συγκρίνοντας αυτά που βρέθηκαν για την (111) επιφάνεια με την (001) επιφάνεια του χαλκού, συμπεραίνουμε ότι στην παρούσα περίπτωση τα προσροφημένα άτομα παρουσιάζουν ισχυρότερο σύνδεσμο με τα άτομα της επιφάνειας για την κάθετη διεύθυνση, ενώ είναι λιγότερο συνδεδεμένα στις διευθύνσεις τις παράλληλες στην επιφάνεια. Ακόμη βρέθηκε ότι η αυτοδιάχυση των προσροφημένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια (111) είναι θερμικά ενεργός επιδεικνύοντας συμπεριφορά Arrhenius σε δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση λαμβάνει χώρα με τον μηχανισμό της απλής μεταπήδησης, ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες βρέθηκε μία νέα διαδρομή διάχυσης, που χρειάζεται σημαντικά υψηλότερη ενέργεια από το μηχανισμό της απλής μεταπήδησης. Για θερμοκρασίες επάνω από 1000°K εμφανίζονται επίσης μηχανισμοί ανταλλαγής, απαιτώντας όμως πολύ μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με τους άλλους μηχανισμούς.

Cu σε Cu(110)

Μέχρι τους 800°K περίπου, οι κύριοι μηχανισμοί διάχυσης είναι η μεταπήδηση και η ανταλλαγή, οι οποίοι ακολουθούν συμπεριφορά Arrhenius. Επάνω από αυτή τη θερμοκρασία παρατηρείται κορεσμός και για τους δύο

μηχανισμούς, δεικνύοντας ότι η διάχυση γίνεται με πολύπλοκους και συσχετιζόμενους μηχανισμούς τύπου μεταπήδησης και ανταλλαγής. Σε υψηλές θερμοκρασίες, προσροφημένα άτομα και οπές συνδέονται για να δημιουργήσουν ζεύγη και τριάδες, τα οποία φαίνονται να είναι αρκετά σταθερά.

Ag σε Ag(100) και Ag(111)

Τα άτομα της επιφάνειας, όσο και τα προσροφημένα άτομα της (100) επιφάνειας, παρουσιάζουν υψηλότερες τετραγωνικές μετατοπίσεις από εκείνες στην (111) επιφάνεια. Αυτό δείχνει ισχυρότερο σύνδεσμο στη δεύτερη επιφάνεια. Σχετικά με τους εφησυχασμούς των προσροφημένων ατόμων, παρατηρούμε μία ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της συστολής για αμφότερες τις επιφάνειες, που είναι περισσότερο σημαντική στην (100) επιφάνεια (~36% στους 1070⁰K), σε σχέση με την (111) επιφάνεια (~32% στους 1100⁰K).

Στην περίπτωση του Ag σε Ag(100), η διάχυση πραγματοποιείται με τον μηχανισμό μεταπήδησης γέφυρας και τον μηχανισμό ανταλλαγής. Βασικό συμπέρασμα είναι ότι ο μηχανισμός ανταλλαγής είναι ο σημαντικότερος για θερμοκρασίες πάνω από 600⁰ K, παρά το γεγονός ότι η ενέργειά του είναι υψηλότερη από εκείνη της μεταπήδησης και συνεπώς ο καθορισμός του ενεργειακού φράγματος μόνον, δεν είναι αρκετός για να προβλέψει τη συνεισφορά κάθε μηχανισμού στη συνολική διάχυση.

Στο διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης του Ag σε Ag(111) μπορούμε να διακρίνουμε δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές με διαφορετική ενέργεια μετανάστευσης: τη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (200-500⁰ K) με ενέργεια 69 meV, όπου η διάχυση γίνεται κυρίως με απλές μεταπηδήσεις και την υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (500-900⁰ K) με ενέργεια 98meV, όπου παρατηρούνται συσχετισμένες και μεγαλύτερου μήκους μεταπηδήσεις.

Αυ σε επιφάνειες Cu χαμηλών δεικτών

Οι νέοι τρόποι ταλάντωσης βρέθηκαν σε χαμηλότερες συχνότητες από εκείνες του προσροφημένου ατόμου του Cu. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέσων τετραγωνικών μετατοπίσεων και των θέσεων ηρεμίας του προσροφημένου ατόμου του Au κατά μήκος της κάθετης διεύθυνσης στην επιφάνεια, αποκαλύπτει ότι αυτό το άτομο είναι ισχυρότερα συνδεδεμένο με την επιφάνεια (111) και ασθενέστερα με την (110) επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα της ετεροδιάχυσης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

Αυ σε Cu(111)


Σε ότι αφορά την (111) επιφάνεια βρήκαμε ότι: α) Η διάχυση λαμβάνει χώρα βασικά διά μέσου του μηχανισμού μεταπήδησης από μία hcp σε μία fcc θέση και αντίστροφα και β) μέχρι τη θερμοκρασία $T_c=700^{\circ}$ K είναι μία θερμικά ενεργός διαδικασία, επιδεικνύοντας συμπεριφορά Arrhenius. Επάνω από αυτή τη θερμοκρασία η διάχυση δεν είναι θερμικά ενεργοποιούμενο φαινόμενο, με αποτέλεσμα το διάγραμμα Arrhenius να παρουσιάζει κορεσμό στις υψηλές θερμοκρασίες. Το ενεργειακό φράγμα διάχυσης των προσροφημένων ατόμων του χρυσού είναι σχεδόν δύο φορές μεγαλύτερο από την αντίστοιχη ενέργεια μεταπήδησης προσροφημένων ατόμων χαλκού στην ίδια επιφάνεια.

Αυ σε Cu(001)

Στην επιφάνεια Cu(001), τα προσροφημένα άτομα του Au αντικαθιστούν άτομα της επιφάνειας του Cu διά μέσου του μηχανισμού της ανταλλαγής. Αυτή η συμπεριφορά είναι σημαντικά διαφορετική από εκείνη, που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των προσροφημένων ατόμων Cu και Ag στην ίδια επιφάνεια, όπου οι μηχανισμοί τύπου μεταπήδησης ήταν οι κυριότεροι μηχανισμοί διάχυσης.

Αυ σε Cu(110)

Στην επιφάνεια Cu(110), η διάχυση των προσροφημένων ατόμων του Au λαμβάνει χώρα με αμφοτέρους τους μηχανισμούς της ανταλλαγής και της μεταπήδησης, με ίση σχεδόν πιθανότητα. Οι ενέργειες μετανάστευσης αυτών των δύο μηχανισμών είναι μικρότερες από τις τιμές των αντίστοιχων ενεργειών των προσροφημένων ατόμων του Cu στην ίδια επιφάνεια. Επιπλέον, έγινε εμφανές ότι η περισσότερο συμπαγής επιφάνεια έχει το υψηλότερο ενεργειακό φράγμα ανταλλαγής.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Αυτοσυνεπής διαδικασία στην APW μέθοδο

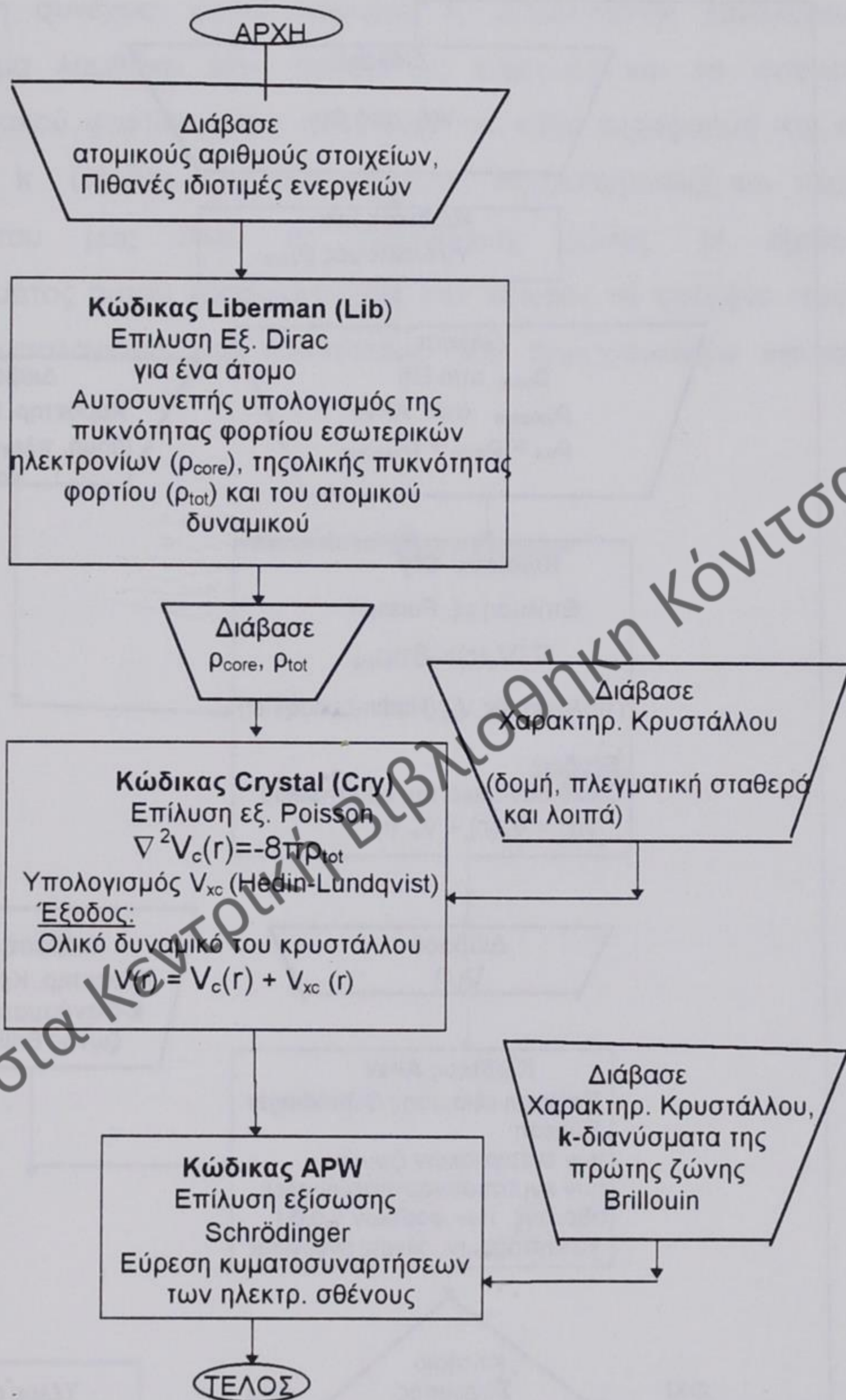
Όπως αναφέραμε και στο πρώτο κεφάλαιο για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών, της ολικής ενέργειας και της πυκνότητας καταστάσεων ηλεκτρονίων (DOS) των ευγενών μετάλλων και κραμάτων τους με τη μέθοδο APW, χρησιμοποιήσαμε ένα πλήθος προγραμμάτων, τα οποία λειτουργούν αυτοσυνεπώς²⁶. Αναλυτικά ακολουθήσαμε την εξής διαδικασία: Κατ' αρχήν ένα πρόγραμμα (Liberman) λύνει την εξίσωση Dirac σε προσέγγιση Hartree-Fock-Slater, αυτοσυνεπώς, για ένα άτομο⁴. Από κάποιο αρχείο εισόδου το πρόγραμμα αυτό λαμβάνει τη μορφή του ατόμου και μία αρχική πρόβλεψη για τις ενεργειακές ιδιοτιμές. Μετά την επεξεργασία των δεδομένων μας δίνει τις τελικές ενέργειες για την καθορισμένη μορφή του ατόμου, το αυτοσυνεπές ατομικό δυναμικό καθώς και την αυτοσυνεπή πυκνότητα φορτίου, τόσο των εσωτερικών καταστάσεων ρ_{core} , όσο και την ολική ρ_{tot} ($\rho_{tot} = \rho_{core} + \rho_{valence}$, $\rho_{valence}$ είναι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων σθένους). Στη συνέχεια η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί, μέχρις ότου οι πυκνότητες φορτίου σε έναν επαναληπτικό κύκλο να συμφωνούν, μέσα σε κάποια όρια ακρίβειας.

Ένα δεύτερο πρόγραμμα (Crystal) παίρνει σαν είσοδο κατ' αρχήν τις απαραίτητες πληροφορίες για τον κρύσταλλο, καθώς και τις πυκνότητες φορτίου, τόσο την ολική, όσο και των εσωτερικών καταστάσεων, που υπολογίστηκαν από το προηγούμενο πρόγραμμα. Η λύση της εξίσωσης Poisson μας δίνει το δυναμικό Coulomb $V_c(r)$, ενώ το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετισμού $V_{xc}(r)$ υπολογίζεται με την έκφραση των Hedin και Lundqvist. Έτσι παίρνουμε το ολικό δυναμικό του κρυστάλλου $V(r) = V_c(r) + V_{xc}(r)$. Στη συνέχεια της διαδικασίας το ίδιο πρόγραμμα δέχεται σαν είσοδο την πυκνότητα φορτίου ρ_{core} από το πρόγραμμα Liberman, καθώς και το $\rho_{valence}$

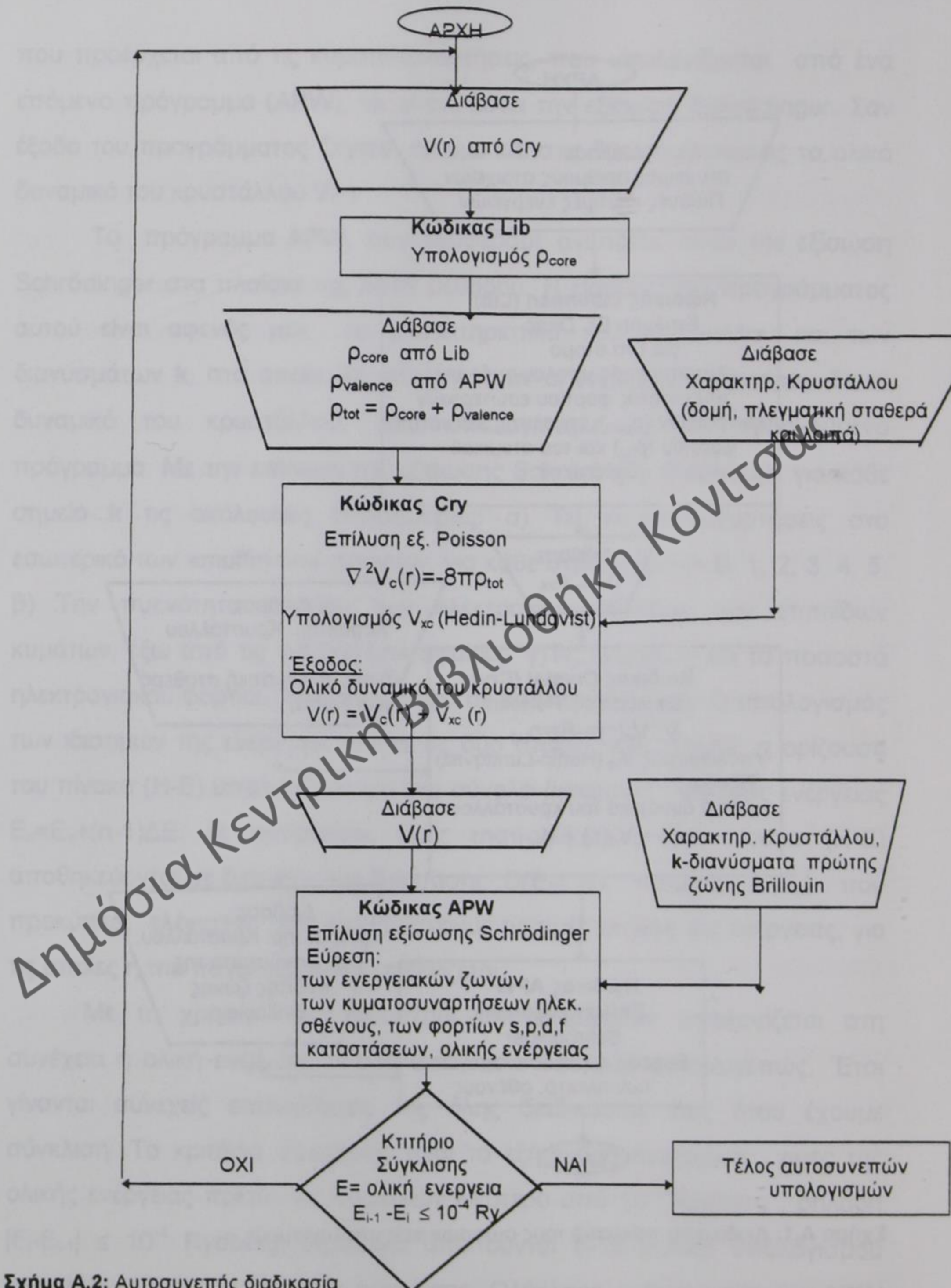
που προέρχεται από τις κυματοσυναρτήσεις, που υπολογίζονται από ένα επόμενο πρόγραμμα (APW), το οποίο λύνει την εξίσωση Schrödinger. Σαν έξοδο του προγράμματος Crystal έχουμε και στις δύο περιπτώσεις το ολικό δυναμικό του κρυστάλλου $V(r)$.

Το πρόγραμμα APW, που αναφέραμε ανωτέρω, λύνει την εξίσωση Schrödinger στα πλαίσια της APW μεθόδου. Η είσοδος του προγράμματος αυτού είναι αφενός μεν τα χαρακτηριστικά του κρυστάλλου και των διανυσμάτων \mathbf{k} , στα οποία θα υπολογιστούν οι ενέργειες, αφετέρου δε το δυναμικό του κρυστάλλου, που υπολογίστηκε με το προηγούμενο πρόγραμμα. Με την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger παίρνουμε για κάθε σημείο \mathbf{k} τις ακόλουθες πληροφορίες: α) Τις κυματοσυναρτήσεις στο εσωτερικό των «muffin-tin» σφαιρών, για κάθε στροφορμή $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. β) Την πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων σθένους των επιπέδων κυμάτων, έξω από τις «muffin-tin» σφαίρες. γ) Τις ενέργειες και τα ποσοστά ηλεκτρονιακού φορτίου, που αντιστοιχεί σε κάθε στροφορμή. Ο υπολογισμός των ιδιοτιμών της ενέργειας γίνεται σε δύο στάδια. Κατ' αρχήν, η ορίζουσα του πίνακα (H-E) υπολογίζεται για ένα σύνολο διάκριτων τιμών της ενέργειας $E_n = E_0 + (n-1)\Delta E$. Οι αντίστοιχες τιμές της ορίζουσας του πίνακα (H-E) αποθηκεύονται σε διάταξη μιας διάστασης $D(E_n)$. Ο πίνακας $D(E_n)$ που προκύπτει, ελέγχεται και έτσι βρίσκουμε τις τιμές εκείνες της ενέργειας, για τις οποίες η πιο πάνω ορίζουσα μηδενίζεται.

Με τη χρήση των ανωτέρω αποτελεσμάτων υπολογίζεται στη συνέχεια η ολική ενέργεια. Η όλη διαδικασία δουλεύει αυτοσυνεπώς. Έτσι γίνονται συνεχείς επαναλήψεις της όλης διαδικασίας έως ότου έχουμε σύγκλιση. Το κριτήριο σύγκλισης είναι το εξής: Δύο διαδοχικές τιμές της ολικής ενέργειας πρέπει να διαφέρουν λιγότερο από 10^{-4} Rydberg, δηλαδή $|E_i - E_{i-1}| \leq 10^{-4}$ Rydberg. Πρακτικά απαιτούνται 8-15 κύκλοι υπολογισμού (μέταλλο-κράμα) για επίτευξη σύγκλισης. Ολόκληρη η διαδικασία της APW μεθόδου φαίνεται στα διαγράμματα των σχημάτων A.1 και A.2.



Σχήμα Α.1: Διαδικασία πριν από τους αυτοσυνεπείς υπολογισμούς



Σχήμα A.2: Αυτοσυνεπής διαδικασία

Στη συνέχεια, αφού τελειώσει η αυτοσυνεπής διαδικασία, άλλο πρόγραμμα λαμβάνει σαν είσοδο τις ενέργειες και τα ποσοστά του ηλεκτρονιακού φορτίου, που αντιστοιχεί σε κάθε στροφορμή και σε κάθε διάνυσμα k (έξοδος του προηγούμενου προγράμματος) και παράγει το αρχείο, που μας δίνει τις ενεργειακές ζώνες. Η έξοδος του προγράμματος αυτού χρησιμοποιείται σαν είσοδος σε επόμενο πρόγραμμα για τον υπολογισμό της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων (DOS).



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Σχέση ροπών με τα ολοκληρώματα μετάβασης⁴⁰

Αντικαθιστώντας την εξ. 2.6 στην 2.7 έχουμε:

$$\mu_i^{(n)} = \int_E \sum_{\alpha \neq \beta} (E - H_{ii})^n \delta(E - E_k) \langle i | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | i \rangle dE \quad (\text{B.1})$$

Αναπτύσσοντας την $(E - H_{ii})^n$ σε σειρά Taylor γύρω από το $E = E_k$ βρίσκουμε ότι το ολοκλήρωμα της $(E - H_{ii})^n$ επί $\delta(E - E_k)$ είναι ακριβώς ο πρώτος όρος της σειράς. Άρα, αθροίζοντας σε όλες τις ιδιοτιμές E_k παίρνουμε:

$$\mu_i^{(n)} = \sum_{\alpha \neq \beta} \langle i | \Psi_k \rangle (E_k - H_{ii})^n \langle \Psi_k | i \rangle \quad (\text{B.2})$$

Η (B.2) έκφραση μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα i - i στοιχείο πίνακα ενός τελεστή w , όπου

$$w = \sum_{\alpha \neq \beta} |\Psi_k\rangle (E_k - H_{ii})^n \langle \Psi_k| \quad (\text{B.3})$$

Αν θέσουμε

$$H = \sum_{\text{ολες ιδιοκ.}} |\Psi_k\rangle E_k \langle \Psi_k| \quad (\text{B.4})$$

τότε

$$w = (H - H_{ii})^n \quad (\text{B.5})$$

Από τις ανωτέρω σχέσεις καταλήγουμε:

$$\mu_i^{(n)} = \langle i | (H - H_{ii})^n | i \rangle \quad (\text{B.6})$$

Έτσι $\mu_i^{(0)} = \langle i|i \rangle = 1$ και $\mu_i^{(1)} = \langle i|(H - H_{ii})|i \rangle = H_{ii} - H_{ii}\langle i|i \rangle = 0$, το οποίο επιβεβαιώνει ότι το κέντρο βάρους της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων είναι πάντοτε H_{ii} . Για να υπολογίσουμε την δεύτερη ροπή ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

$$\mu_i^{(2)} = \langle i|(H - H_{ii})^2|i \rangle = \langle i|(H - H_{ii})(H - H_{ii})|i \rangle = \sum_i \langle i|(H - H_{ii})|i' \rangle \langle i'|(H - H_{ii})|i \rangle \quad (B.7)$$

Έχουμε $\langle i|(H - H_{ii})|i \rangle = 0$ και $\langle i|(H - H_{ii})|i' \rangle = H_{ii'}$ για $i \neq i'$. Έτσι η εξ. (B.7) απλοποιείται και παίρνουμε:

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{i' \neq i} H_{ii'} H_{i'i} \quad (B.8)$$

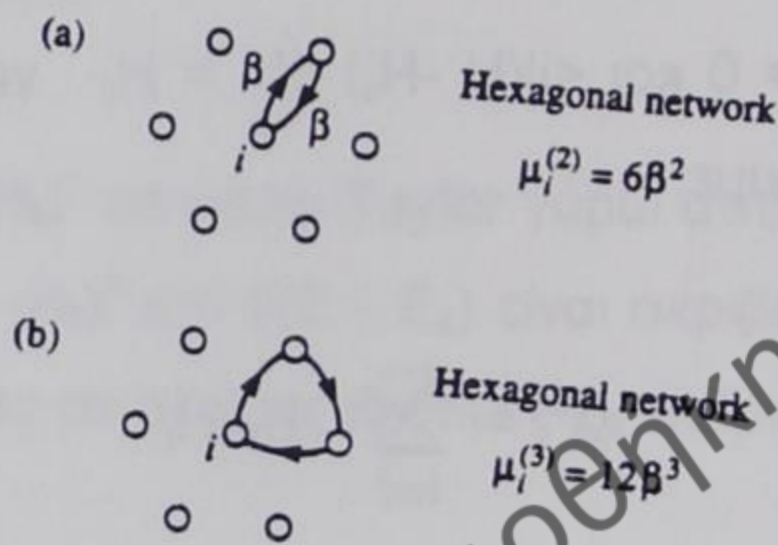
Ο όρος $H_{ii'} H_{i'i}$ περιγράφει ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη θέση i , μεταβαίνει σε μία γειτονική θέση i' , και επιστρέφει στη θέση i . Αυτό θεωρείται σαν μία διαδρομή μήκους δύο μεταβάσεων από το άτομο i . Συνεπώς η δεύτερη ροπή της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων είναι το άθροισμα των διαδρομών μήκους δύο μεταβάσεων. Το αποτέλεσμα της σχέσεως (B.8) μπορούμε να το γενικεύσουμε και σε υψηλότερες ροπές. Η τρίτη ροπή π.χ. δίδεται από την έκφραση:

$$\mu_i^{(3)} = \sum_{i' \neq i} \sum_{i'' \neq i' \neq i} H_{ii'} H_{i'i''} H_{i''i} \quad (B.9)$$

που είναι το άθροισμα όλων των διαδρομών μήκους τριών μεταβάσεων αρχίζοντας και τελειώνοντας στη θέση i . Απεικόνιση των διαδρομών της δεύτερης και τρίτης ροπής σε έναν εξαγωνικό διδιάστατο κρύσταλλο γίνεται στο σχήμα B.1. Σ' ένα τέλειο κρύσταλλο όπου ο αριθμός σύνταξης (αριθμός διαδρομών-coordination number) είναι ίσος με z και το

ολοκλήρωμα μετάβασης μεταξύ πλησιεστέρων γειτόνων είναι β , η δεύτερη ροπή της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων είναι $z\beta^2$. Με βάση τα ανωτέρω καταλήγουμε στη διατύπωση του θεωρήματος των ροπών:

«Η νιοστή ροπή της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων στο άτομο i είναι το άθροισμα όλων των διαδρομών μήκους n μεταβάσεων αρχίζοντας και τελειώνοντας στη θέση i ».



Σχήμα Β.1: Διάγραμμα διαδρομών δεύτερης και τρίτης ροπής σε εξαγωνικό διδιάστατο κρύσταλλο⁴⁰.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Αλγόριθμος του Verlet⁵¹

Η ανάπτυξη σε σειρά Taylor μίας μεταβλητής u δίδεται γενικά από την έκφραση:

$$u(t+h) = u(t) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{h^i}{i!} u^{(i)}(t) + R_n \quad (\Gamma.1)$$

όπου R_n δίδει το σφάλμα της προσέγγισης.

Αν τώρα λάβουμε σαν μεταβλητή τη θέση r_i ενός σωματιδίου, h το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης, όρους στη σχέση (Γ.1) μέχρι δεύτερη παράγωγο και αναπτύξουμε τη σχέση αυτή για h και $-h$ παίρνουμε:

$$r_i(t+h) = r(t) + hr'(t) + \frac{h^2}{2} r''(t) \quad (\Gamma.2)$$

$$r_i(t-h) = r(t) - hr'(t) + \frac{h^2}{2} r''(t) \quad (\Gamma.3)$$

Προσθέτουμε τις σχέσεις (Γ.2) και (Γ.3) και έχουμε:

$$r_i(t+h) + r_i(t-h) = 2r(t) + h^2 r''(t) \quad \text{ή}$$

$$r''(t) = \frac{1}{h^2} [r_i(t+h) - 2r(t) + r_i(t-h)] \quad (\Gamma.4)$$

Από τη (Γ.4) και από την εξίσωση κίνησης (νόμος Newton) $F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2}$

παίρνουμε:

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{1}{h^2} [r_i(t+h) - 2r(t) + r_i(t-h)] = \frac{1}{m_i} F_i(t),$$

άρα:

$$r_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + F_i(t)h^2/m_i$$

η οποία γράφεται σε πιο αλγοριθμική μορφή, όπως αναφέραμε στο κεφάλαιο 3, ως εξής:

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + F_i^n h^2/m_i \quad (\Gamma.5)$$

Η σχέση (Γ.5) είναι επαναληπτική και μπορεί να μας δώσει όλες τις θέσεις του σωματιδίου i αρκεί να γνωρίζουμε τις θέσεις r_i^0 και r_i^1 . Με άλλους λόγους, οι θέσεις των σωματιδίων τη χρονική στιγμή $n+1$ μπορούν να προβλεφθούν από τις δύο προηγούμενες θέσεις (μέθοδος δύο βημάτων).

Στα πλαίσια της ίδιας προσέγγισης που χρησιμοποιήσαμε πιο πάνω, οι ταχύτητες των σωματιδίων θα λαμβάνονται από τη σχέση:

$$v_i^n = (r_i^{n+1} - r_i^{n-1})/2h \quad (\Gamma.6)$$

Οι εξισώσεις (Γ.5) και (Γ.6) μαζί με τις αρχικές θέσεις αποτελούν τον αλγόριθμο του Verlet.

Μία τροποποίηση του αλγορίθμου του Verlet, την οποία χρησιμοποιήσαμε και εμείς στο πρώτο βήμα της λειτουργίας του προγράμματος της Μοριακής Δυναμικής, είναι η ακόλουθη: Αντικαθιστούμε την ταχύτητα v_i^n από τη σχέση (Γ.6) στη σχέση (Γ.5) και έχουμε:

$$r_i^{n+1} = r_i^n + h v_i^n + \frac{1}{2} m_i^{-1} h^2 F_i^n \quad (\Gamma.7)$$

και αντίστοιχα:

$$r_i^{n+2} = r_i^{n+1} + h v_i^{n+1} + \frac{1}{2} m_i^{-1} h^2 F_i^{n+1} \quad (\Gamma.8)$$

Από τις (Γ.7) και (Γ.8) καταλήγουμε στη σχέση που μας δίνει τις ταχύτητες:

$$v_i^{n+1} = v_i^n + h(F_i^{n+1} + F_i^n)/2m \quad (\Gamma.9)$$

Οι σχέσεις (Γ.7) και (Γ.9) μας λένε ότι μπορούμε να προβλέψουμε τις θέσεις και τις ταχύτητες ενός σωματιδίου i , από τη θέση και την ταχύτητα του προηγούμενου βήματος και όχι από τις θέσεις των δύο προηγούμενων βημάτων. Οι σχέσεις (Γ.7) και (Γ.9) μαζί με τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες αποτελούν τη νέα μορφή του αλγόριθμου του Verlet.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Παράδειγμα υπολογισμού της πυκνότητας καταστάσεων
φωονίων από τη συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της
ταχύτητας για την περίπτωση ενός αρμονικού ταλαντωτή⁵⁴

Έστω $f(\omega)$ είναι ο αριθμός των ταλαντωτών με συχνότητα ω , που εκφράζει την πυκνότητα καταστάσεων φωονίων. Θεωρούμε την $f(\omega)$ κανονικοποιημένη έτσι ώστε:

$$\int f(\omega) d\omega = 1 \quad (\Delta.1)$$

Για ένα ταλαντωτή, με πλάτος ταλάντωσης A , φάση φ και συχνότητα ω έχουμε:

$$x = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (\Delta.2)$$

$$v = A \omega \sin(\omega t + \varphi) \quad (\Delta.3)$$

όπου x είναι η θέση, v η ταχύτητα, m η μάζα και η ολική ενέργεια είναι $mA^2\omega^2/2$. Για ένα κλασσικό ταλαντωτή που βρίσκεται σε θερμοκρασία T :

$$mA^2\omega^2/2 = kT \quad (\Delta.4)$$

Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας $\gamma(t)$ ορίζεται ως εξής:

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum_{i=1}^N u_i(0)u_i(t) \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N u_i^2(0) \rangle} \quad (\Delta.5)$$

όπου N ο αριθμός των ταλαντωτών. Από τις σχέσεις (Δ.3) και (Δ.5) παίρνουμε:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \left\langle \sum_{i=1}^N A^2 \omega^2 \sin(\omega t + \varphi) \sin \varphi \right\rangle / \left\langle \sum_{i=1}^N A^2 \omega^2 \sin^2 \varphi \right\rangle = \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sin(\omega t + \varphi) \sin \varphi \right\rangle / \left\langle \sum_{i=1}^N \sin^2 \varphi \right\rangle \end{aligned} \quad (\Delta.6)$$

Εάν η μέση τιμή αναφέρεται σε ένα σύνολο με τυχαίες φάσεις φ , τότε:

$$\langle \sin^2 \varphi \rangle = 1/2, \quad (\Delta.7)$$

$$\langle \sin(\omega t + \varphi) \sin \varphi \rangle = \frac{1}{2} \langle \cos \omega t - \cos(\omega t + 2\varphi) \rangle = \frac{1}{2} \cos \omega t. \quad (\Delta.8)$$

Από τις σχέσεις (Δ.6), (Δ.7) και (Δ.8) παίρνουμε τελικά:

$$\gamma(t) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \cos \omega t \quad (\Delta.9)$$

Χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση $f(\omega)$ που καθορίσαμε προηγουμένως και μετατρέποντας το άθροισμα σε ολοκλήρωμα καταλήγουμε στη σχέση:

$$\gamma(t) = \int f(\omega) \cos \omega t \, dt \quad (\Delta.10)$$

Με μετασχηματισμό Fourier της $\gamma(t)$ παίρνουμε αμέσως τη συνάρτηση $f(\omega)$.



(α) και (β) είναι οι σχέσεις των ηλεκτρικών δυναμικών ϕ και ψ που προκύπτουν

Παράδειγμα υπολογισμού της πυκνότητας φορτίσματος

φώνου ρ με τη βοήθεια των σχέσεων (α) και (β) της

ταχύτητας για την περίπτωση ενός ομογενούς πεδίου E

$$(α) \quad \rho = \epsilon_0 \nabla^2 \phi = \epsilon_0 \nabla^2 \psi$$

Επειδή ψ είναι ο δυναμικός των ηλεκτρικών πεδίων E που

απόδειξη: $E = -\nabla \psi$ και $\nabla \cdot E = \rho / \epsilon_0$ οπότε $-\nabla \cdot \nabla \psi = \rho / \epsilon_0$

και συνεπώς $\nabla^2 \psi = -\rho / \epsilon_0$

$$(β) \quad \psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dV'$$

$$\nabla^2 \psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0} \nabla^2 \left(\frac{1}{|r-r'|} \right) dV' = -\int \frac{\rho(r')}{\epsilon_0} \delta(r-r') dV' = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

$$(α) \quad \rho = \epsilon_0 \nabla^2 \psi = \epsilon_0 \left(-\frac{\rho}{\epsilon_0} \right) = -\rho$$

Για ένα ταλαντώδη, με πλάτος A και συχνότητα ω , ηλεκτρικό πεδίο E έχουμε

$$(α) \quad E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (α.1)$$

και $\psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dV'$ οπότε $\psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dV'$

Προκειμένου να υπολογίσουμε το ρ θα πρέπει να υπολογίσουμε το $\nabla^2 \psi$

και να το συγκρίσουμε με το ρ που έχουμε υπολογίσει στην (α.1)

$$(β) \quad \psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dV' \quad (β.1)$$

$$\nabla^2 \psi = \int \frac{\rho(r')}{4\pi\epsilon_0} \nabla^2 \left(\frac{1}{|r-r'|} \right) dV' = -\int \frac{\rho(r')}{\epsilon_0} \delta(r-r') dV' = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

Η συνάρτηση $\delta(r-r')$ ονομάζεται δυνάμεισμα Dirac και ορίζεται ως

$$(α) \quad \int \delta(r-r') f(r) dV = f(r')$$

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

«Εάν η σοφία μου προσεφέρετο υπό τον όρο να την κρατήσω για τον εαυτό μου και να μη την μεταδώσω σε άλλους, δεν θα την εδεχόμουν» είχε γράψει ο Σενέκας. Ελπίζουμε ότι η εργασία αυτή θα μπορούσε να ωφελήσει κάποιους στο ξεκίνημά τους, που θα ήθελαν να ασχοληθούν με συναφή αντικείμενα της Υπολογιστικής Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης. Ένα μεγάλο μέρος της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκε σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια. Επίσης δημοσιεύτηκε ένα μεγάλο μέρος της σε έγκριτα διεθνή περιοδικά. Υπήρξε ακόμη προσωπικό ενδιαφέρον από επιστήμονες πολλών χωρών για τη χορήγηση ανατύπων· ενδεικτικά αναφέρουμε από τις Η.Π.Α. την Κίνα, τη Γερμανία, την Ιταλία, την Αργεντινή, την Ολλανδία και τη Λιθουανία. Τα ανωτέρω δείχνουν ότι ο τομέας αυτός της έρευνας είναι ανοικτός για περαιτέρω μελέτη. Κλείνοντας την εργασία, παρουσιάζουμε επιγραμματικά μερικές προτάσεις με προοπτική τη μελλοντική μελέτη τους.

- Μελέτη των ταλαντωτικών ιδιοτήτων και της διάχυσης προσροφημένων ατόμων επάνω σε επιφάνειες με τη χρήση δυναμικού, του οποίου οι παράμετροι θα έχουν υπολογισθεί με προσαρμογή σε αποτελέσματα πρώτων αρχών.
- Μελέτη ιδιοτήτων όγκου και επιφάνειας με την ανωτέρω μέθοδο σε άλλα στοιχειομετρικά κράματα εκτός από αυτά που μελετήθηκαν, όπως π.χ. κράματα Cu-Ag.
- Επέκταση της προηγούμενης μελέτης σε μή στοιχειομετρικά κράματα.
- Η διάχυση μελετήθηκε τοποθετώντας ένα προσροφημένο άτομο επάνω σε κάθε επιφάνεια. Μπορεί να συνεχιστεί η μελέτη της διάχυσης με την τοποθέτηση πολλών προσροφημένων-αλληλεπιδρώντων ατόμων σε κάθε επιφάνεια.
- Μελέτη διάχυσης οπών επάνω σε επιφάνειες μετάλλων.

- Χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό στα πλαίσια της TB μεθόδου, σε προσέγγιση δεύτερης ροπής. Επισημάνθηκε ότι η χρήση ροπών ανώτερης τάξεως παρέχει καλύτερα αποτελέσματα. Ήδη, με τη σημαντική αύξηση των ταχυτήτων των υπολογιστών και τη δυνατότητα παράλληλου προγραμματισμού, υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης κωδίκων, που περιλαμβάνουν ροπές ανώτερης τάξεως. Έτσι μπορούν να γίνουν παρόμοιες μελέτες με ακριβέστερες υπολογιστικές μεθόδους.



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. N. Οικονόμου, «Φυσική στερεάς κατάστασης», τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, (1997).
2. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, «Solid state physics», by Holt, Rinehart and Winston, New York, (1976).
3. D. J. Singh, «Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method», by Kluwer Academic Publishers, Washington, (1994).
4. G. C. Fletcher, «The Electron Band Theory of Solids», Clayton, Australia, (1971).
5. H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
6. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
7. L. F. Mattheiss, J. H. Wood, and A. C. Switendick, Methods Comput. Phys. 8, 63 (1968).
8. J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
9. D. A. Liberman, D. T. Cromer and J. T. Waber, Comput. Phys. Commun. 2, 107 (1971).
10. P. O Löwdin, Advan. Phys. 5, 1 (1956).
11. D. A. Papaconstantopoulos, «Electronic structure of metal hydrides», from «metal hydrides», edited by G. Bambakidis, Plenum Publishing Corporation, pp 215-242 (1981).
12. J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
13. J. C. Slater, Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field, in Advances in Quantum Chemistry, Vol. 6, Academic Press (NY), pp 1-92 (1972).
14. K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
15. L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

16. M.J. Gillan, in «Computer Simulation in Materials Science», Eds. M. Meyer and V. Pontikis, NATO ASI Series, by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, vol. 205, pp 257-281 (1991).
17. V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, «Calculated Electronic Properties of Metals», Pergamon, New York (1978).
18. J. R. Anderson, D. A. Papaconstantopoulos, L.L. Boyer and J. E. Schirber, Phys. Rev. B 20, 3172 (1979).
19. J. F. Janak, Phys. Rev. B 16, 255 (1977).
20. A. C. Switendick, J. Appl. Phys. 37, 1022 (1966).
21. E. C. Snow and J. T. Waber, Phys. Rev. 157, 570 (1967).
22. D. A. Papaconstantopoulos, J. R. Anderson and J. W. McCaffrey, Phys. Rev. B 5, 1214 (1972).
23. J. R. Anderson, D. A. Papaconstantopoulos, J. W. McCaffrey and J. E. Schirber, Phys. Rev. B 7, 5115 (1973).
24. J. W. McCaffrey, J. R. Anderson and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 6, 674 (1973).
25. J. W. D. Connolly, Phys. Rev. 159, 415 (1967).
26. D. A. Papaconstantopoulos, N. C. Bacalis and A. Keramiotis, «APW band structure calculations», E. KE. K., (1984).
27. M. Sigalas, D. A. Papaconstantopoulos, and N. C. Bacalis, Phys. Rev. B 45, 5777 (1992).
28. J. F. Janak, Phys. Rev. B 9, 3985 (1974).
29. F. M. Mueller, J. W. Garland, M. H. Cohen and K. H. Bennemann, Ann. Phys. (NY) 67, 19 (1971).
30. G. Lehmann and M. Taut, Phys. Status Solidi (b) 54, 469 (1972); O. Jepsen and O. K. Anderson, Solid State Commun. 9, 1763 (1971).
31. J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
32. S. L. Altmann, «Band theory of Metals - the Elements», Pergamon press, Oxford, (1970).

33. M. W. Finnis, A. T. Paxton, D. G. Pettifor, A. P. Sutton and Y. Ohta, *Philos. Mag. A* 58, 143 (1988).
34. W. M. C. Foulkes and R. Haydock, *Phys. Rev. B* 39, 12520 (1989).
35. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* 48, 22 (1993).
36. D. Tomanek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B* 32, 5051 (1985). W. Zhong, Y. S. Li, and D. Tomanek, *ibid.* 44, 13053 (1991).
37. D.A.Papaconstantopoulos, "Handbook of the Band Structure of Elemental Solids", Plenum, New York, (1986).
38. Σ. Τραχανάς, "Κβαντομηχανική Ι", Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, (1985).
39. F. Cyrot - Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* 29, 1235 (1968).
40. A. P. Sutton, "Electronic Structure of Materials", Clarendon press, Oxford, (1994).
41. F. Ducastelle, *J. Phys. (Paris)* 31, 1055 (1970).
42. J. Friedel, «The Physics of Metals, part 1, Electrons», Cambridge University Press, 340 (1969).
43. M. M. Sigalas and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 49, 1574 (1994).
44. M. Meyer and V. Pontikis (eds.), «Computer Simulation in Materials Science», NATO ASI Series, by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, vol. 205, (1991).
45. M. P. Allen and D. J. Tildesley (eds.), « Computer Simulation in Chemical Physics», NATO ASI Series, by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, vol. 397 (1993).
46. H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis (eds.), « Computer Simulation in Materials Science », NATO ASI Series, by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, vol. 308 (1996).
47. R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, in *Feynman Lectures on Physics* Addison-Wesley (1964).
48. B. J. Adler and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957).

49. B. J. Adler and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., 31, 459 (1959).
50. L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
51. D. W. Heermann, «Computer simulation Methods in Theoretical Physics», by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (1990).
52. G.A. Evangelakis, « Superconducteurs Ioniques de Structure Fluorine», Docteur de l' Université Nancy I, France (1989).
53. B. Loisel, « Etude experimentale et numerique de la structure a haute temperature des surfaces de monocristaux de cuivre», Docteur de l' Université Paris VII, France, (1989).
54. J. M. Dickey and A. Paskin, Phys. Rev. 188, 1407 (1969).
55. N. I. Papanicolaou, I. E. Lagaris, and G. A. Evangelakis, Surf. Sci. 337, L819 (1995).
- 55α. G. A. Evangelakis, J. Risos, I. Lagaris and I. Demetropoulos, «Computer Phys. Communications», 46, 401 (1987).
56. K. Kokko, E. Ojala and K. Mansikka, J. Phys. Condens. Matter 2, 4587 and references therein (1990).
57. B. Chalmers, «Physical Metallurgy», John Willey and sons, New York, (1962).
58. N. C. Bacalis, G. F. Anagnostopoulos, N. I. Papanicolaou and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 55, 2144 (1997).
59. G. K. Wertheim, L. F. Mattheiss and D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. B 38, 5988 (1988).
60. M. Kuhn and T. K. Sham. Phys. Rev. B 49, 1647 (1994).
61. T.K. Sham, A. Bzowski, M. Kuhn and C.C. Tyson, Solid State Comm. 80, 29 (1991).
62. S. B. DiCenzo, P. H. Citrin, E. H. Hartfold and G. K. Wertheim, Phys. Rev. B 34, 1343 (1986).
63. W. Eberhardt, S. C. Wu, . Garrett, D. Sondericker and F. Jona, Phys. Rev. B 31, 8285 (1985).

64. S. Krummacher, N. Sen, W. Gudat, R. Johnson, F. Greg and J. Ghijsen, *Z. Phys. B* 75, 235 (1989).
65. R. G. Jordan, G. S. Sohal, B. L. Gyorffy, P. J. Durham, W. M. Temmerman and P. Weinberger, *J. Phys. F. Met. Phys.* 15, L135 (1985).
66. E. Arola, R. S. Rao, A. Salokatve and A. Bansil, *Phys. Rev. B* 41, 7361 (1990).
67. H. L. Skriver and H. P. Lengkeek, *Phys. Rev. B* 19, 900 (1979).
68. P. Weinberger, A. M. Boring, R. C. Albers and W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* 38, 5357 (1988).
69. J. Kudrnovsky, S. K. Bose and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 43, 4613 (1991).
70. J. W. Davenport, R. E. Watson and M. Weinert, *Phys. Rev. B* 37, 9985 (1988).
71. B. Ginatempo, G. Y. Guo, W. M. Temmerman, J. B. Staunton and P. J. Durham, *Phys. Rev. B* 42, 2761 (1990).
72. Z. W. Lu, S. -H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 10314 (1992).
73. P. Weinberger, V. Drohal, L. Szunyogh, J. Fritscher and B. I. Bennett, *Phys. Rev. B* 49, 13366 (1994).
74. I. A. Abrikosov, Yu. H. Vekilov and A. V. Ruban, *Phys. Lett. A* 154, 407 (1991).
75. R. G. Jordan, Y. Jiang, M. A. Hoyland and A. M. Begley, *Phys. Rev. B* 43, 12173 (1991).
76. V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, *Philos. Mag. A* 59, 321 (1989).
77. G.C.Kallinteris, N.I.Papanicolaou, G.A.Evangelakis and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 55, 2150 (1997).
78. B. Loisel, J. Lapujoulade, and V. Pontikis, *Surf. Sci.* 256: 242 (1991).
79. B. Loisel, D. Gorse, V. Pontikis, and J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* 221, 365 (1989).
80. G. A. Evangelakis and N. I. Papanicolaou, *Surf. Sci.* 347, 376 (1996).

81. C. Rey-Losada, M. Hayoun, and V. Pontikis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 291, 549 (1993).
82. C. Dumez, M. Hayoun, C. Rey-Losada, and V. Pontikis, *Interface Sci.* 2, 45 (1994).
83. F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1257 (1978).
84. M.J. Mehl, unpublished.
85. G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and calculated Aggregate Properties: A Handbook*, 2nd Edition, MIT Press, Cambridge, MA. (1971).
86. C. Kittel, «*Introduction to Solid State Physics*», 3th ed., John Wiley, New York, (1966).
87. P. Wright and K.F. Goddard, *Acta Met.* 7, 757 (1959).
88. S. H. Wei, A. A. Mbaye, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36, 4163 (1987).
89. M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 54, 4519 (1996).
90. K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri, and K. Watanabe, *Phys. Rev. B* 35, 2169 (1987).
91. M. J. Mehl, B. M. Klein και D. A. Papaconstantopoulos, «*First-Principles calculation of elastic properties*», chapter 9 in «*Intermetallic Compounds*», vol.1, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer © J. Wiley & Sons, USA (1994).
92. R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
93. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* 29, 6443 (1984); S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *ibid.* 33, 7983 (1986).
94. J. K. Nørskov, *Reports on Progress in Physics* 53, 1253 (1990).
95. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Philos. Mag. A* 50, 45 (1984).
96. A. P. Sutton, P. D. Godwin, and A. P. Horsfield, *MRS Bulletin* 42 and references therein, (1996).
97. R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* 50, 14694 (1994).

98. M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, *Europhysics Letters* 31, 537 (1995).
99. C. H. Bennett, in: *Diffusion in Solids, Recent Developments*, pp. 73, eds. A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, New York, (1975).
100. H. -E. Schaefer, *Phys. Stat. Sol. (a)* 102, 47 (1987).
101. W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surf. Sci.* 62, 267 (1977).
102. F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, (1988).
103. P. C. Gehlen, *Phys. Rev.* 129, 715 (1963).
104. W. B. Pearson, «*A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*», Pergamon, Oxford, (1967).
105. H. M. Polatoglou and G. L. Bleris, *Interf. Sci.* 2, 31 (1994).
106. C. J. Martin and D. A. O' Connor, *J. Phys. C* 10, 3521 (1977).
107. M. Simerska, *Acta Crystallogr.* 14, 1259 (1961); C. W. Haworth, *Philos. Mag.* 5, 1229 (1960).
108. E. A. Owen and R. W. Williams, *Proc. Roy. Soc. London, A* 188, 509 (1947).
109. F. A. Lindemann, *Phys. Z.* 11, 609 (1910).
110. F. Cleri and V. Rosato, *Philos. Mag. Let.* 67, 369 (1993).
111. W. A. Kamitakahara and B. N. Brockhouse, *Phys. Let. A* 29, 639 (1969).
112. J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow, *Phys.Rev. B* 8, 3493 (1973).
113. G. Nilsson and S. Rolandson, *Phys. Rev. B* 7, 2393 (1973).
114. R. O. Simmons and H. Wang, «*Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: Handbook*», MIT Press, Cambridge, MA., (1971).
115. L. H. Schwartz and J. B. Cohen, *J. App. Phys.* 36, 598 (1965).
116. S. Katano, M. Iizumi and Y. Noda, *J. Phys., F: Met. Phys.* 18, 2195 (1988).

117. E. D. Hallmann, *Can. J. Phys.* 52, 2235 (1974).
118. P. Bardan, H. Chen and J. B. Cohen, *Phil. Mag.* 35, 1653 (1977).
119. C. Lee, G.T. Barkema, M. Breeman, A. Pasquarello, and R. Car, *Surf. Sci. Lett.* 306, 575 (1994).
120. J.E. Black and Z. J. Tian, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2445 (1993).
121. G. P. Alldredge, R. E. Allen and F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* 4, 1682 (1971); *Phys. Rev. B* 4, 1661 (1971).
122. F. Fabre, G. Armand, J.R. Manson, and J. Lapujoulade, *Vacuum* 41, 424 (1990).
123. W. Menezes, P. Knipp, G. Tisdale, and S. J. Sibener, *Phys. Rev. B* 41, 5648 (1990).
124. M. Wuttig, R. Franchy, and H. Ibach, *Z. Phys. B* 65, 71 (1986).
125. M. Wuttig, R. Franchy, and H. Ibach, *Solid State Comm.* 57, 445 (1986).
126. M. Zoli, *Solid State Comm.* 80, 173 (1991).
127. D. D. Koleske and S. J. Sibener, *Surf. Sci.* 268, 418 (1992).
128. D.D. Koleske and S.J Sibener, *Surf. Sci.* 290, 179 (1993).
129. G. Treglia and M.C. Desjonqueres, *J. Phys. (Paris)* 46, 987 (1985).
130. G. De Lorenzi, G. Jacucci and V. Pontikis, *Surf. Sci.* 116, 391 (1982).
131. K.D. Shiang, *Phys. Lett. A* 180, 444 (1993).
132. C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, and A.F. Voter, *Surf. Sci.* 253, 334 (1991).
133. H. Häkkinen and M. Manninen, *Phys. Rev. B* 46, 1725 (1992).
134. L. Hansen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, and J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 44, 6523 (1991).
135. G. Kellogg and P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* 64, 3143 (1990).
136. Y. Chen, S.Y. Tong, J.-S. Kim, L.L. Kesmodel, T. Rodach, K.P. Bohnen, and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* 44, 11394 (1991).
137. L. Yang, T.S. Rahman, and M.S. Daw, *Phys. Rev. B* 44, 13725 (1991).
138. J. Ellis and J.P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* 70, 2118 (1993).

139. J.J. de Miguel, A. Sanchez, A. Cebollada, J.M. Gallego, J. Ferron, and S. Ferrer, Surf. Sci. 189/190, 1062 (1987).
140. H.J. Ernst, F. Fabre, and J. Lapujoulade, Phys. Rev. B 46, 1929 (1992).
141. M. Breeman and D.O. Boerma, Surf. Sci. 269/270, 224 (1992).
142. L.S. Perkins and A.E. DePristo, Surf. Sci. 294, 67 (1993).
143. N. I. Papanicolaou, G. C. Kallinteris, and G. A. Evangelakis, in «Stability of Materials» p.217, A. Gonis, P.E.A. Turchi, and J. Kudrnovsky, Eds., Plenum (1996).
144. G. Armand, D. Gorse, J. Lapujoulade, and J.R. Manson, Europhys. Lett. 3, 1113 (1987).
145. C. Chen and T.T. Tsong, Phys. Rev. Lett. 64, 3147 (1990).
146. G.C.Kallinteris, G.A.Evangelakis and N.I.Papanicolaou, Surf. Sci. 369, 185 (1996).
147. B.M. Hall, D.L. Mills, M.H. Mohamed and L.L. Kesmodel, Phys. Rev. B 38, 5856 (1988).
148. U. Harten, J. P. Toennies, and C.Wöll, Faraday Discuss. Chem. Soc. 80, 137 (1985).
149. N. Ting, Y. Qingliang and Y. Yiyang, Surf. Sci. 206, L857 (1988).
150. D.M. Lind, F.B. Dunning, G.K. Walters and H.L. Davis, Phys. Rev. B 35, 9037 (1987).
151. H.L. Davis and J.R. Noonan, Surf. Sci. 126, 245 (1983).
152. R. Mayer, C.S. Zhang, K.G. Lynn, W.E. Frieze, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B 35, 3102 (1987).
153. S.A. Lindgren, L. Wallden, J. Rundgren and P. Westrin, Phys. Rev. B 29, 576 (1984).
154. M. Karimi, T. Tomkowski, G. Vidali and O. Biham, Phys. Rev. B 52, 5364 (1995).
155. P. Wynblatt and N.A. Gjostein, Surf. Sci. 12, 109 (1968).
156. G.W. Jones, J.M. Marcano, J.K. Nørskov and J.A. Venables, Phys. Rev. Lett. 65, 3317 (1990).

157. G. Boisvert, L.J. Lewis, M.J. Puska and R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 52, 9078 (1995).
158. G.A. Evangelakis, D. G. Papageorgiou, G.C.Kallinteris, Ch. E. Lekka and N.I. Papanicolaou, Vacuum 50, (1998).
159. A. P. Baddorf and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 66,2770 (1991).
160. H. Durr, R. Schneider and Th. Fauster, Phys. Rev. B 43, 12187 (1991).
161. G.A. Held, J.L. Jordan-Sweet, P.M. Horn, A. Mak and R.J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett. 59, 2075 (1987).
162. H.-N. Yang, T.-M. Lu and G.-C. Wang, Phys. Rev. Lett. 63,1621 (1989).
163. Y. Cao and E.H. Conrad, Phys. Rev. Lett. 64, 447 (1990).
164. V. Rosato, V. Pontikis and G. Ciccotti, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 63, 241 (1985).
165. H. Hakkinen, J. Merikoski, M. Manninen and J. Timonen, Phys. Rev. Lett. 70, 2451 (1993).
166. P.D. Ditlevsen, P. Stoltze and J.K. Norskov Phys. Rev. B 44, 13002 (1993).
167. R.N. Barnett and U. Landman, Phys. Rev. B 44, 3226 (1991).
168. R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. 76, 4195 (1996).
169. L.Y. Chen and S.C. Ying, Phys. Rev. B 49,13838 (1994).
170. M.H. Langelaar, M.Breeman and D.O. Boerma, Surf. Sci. 352-354, 597 (1996).
171. M. H. Langelaar and D.O. Boerma: in Surface diffusion: atomistic and collective processes, p. 67, Ed. M. Tringides, Plenum, New York (1997).
172. H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen and J. Nørskov, Phys. Rev. B 52, R14380 (1995).
173. G. Boisvert and L. J. Lewis, Phys. Rev. B 54, 2880 (1996).
174. D. E. Sanders and A. E. DePristo, Surf. Sci. 260, 116(1992).
175. T. J. Raeker, L. S. Perkins and L. Yang, Phys. Rev. B 54, 5908 (1996).
176. P. Stoltze, J. Phys.: Condens. Matter 6, 9495 (1994).

177. B. D. Yu and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 77, 1095 (1996).
178. D. E. Sanders and A. E. DePristo, Surf. Sci. Lett. 264, L169 (1992).
179. C. Ratsch, A. P. Seitsonen and M. Scheffler, Phys. Rev. B 55, 6750 (1997).
180. N.I. Papanicolaou, G.A. Evangelakis and G.C.Kallinteris, Computational Materials Science 10, 105 (1998).
181. P. Statiris, H. C. Lu and T. Gustafsson, Phys. Rev. Lett. 72, 3574 (1994).
182. L. J. Lewis, Phys. Rev. B 50, 17693 (1994).
183. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Chem. Phys., 49, 134 (1968).
184. G.W. Graham, Surf. Sci. 184, 137 (1987).
185. J.C. Hansen, J.A. Benson, W.D. Clendening, M.T. McEllistrem and J.G. Tobin, Phys. Rev., B 36, 6186 (1987).
186. Z.Q. Wang, Y.S. Li, C.K.C. Lok, J. Quinn and F. Jona, Solid State Comm. 62, 181(1987).
187. J.C. Hansen and J.G. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. 7, 2475 (1989).
188. D.D. Chambliss and S. Chiang, Surf. Sci. Lett. 264, L187 (1992).
189. S.M. Foiles, Surf. Sci. 191, 329 (1987).
190. T.J. Raeker and A.E. DePristo, Surf. Sci. 248, 134 (1991).
191. P.T. Sprunger, E. Laegsgaard and F. Besenbacher, Phys. Rev. B 54, 8163 (1996) and references therein.
192. E.S. Hirschorn, D.S. Lin, E.D. Hansen and T-C. Chiang, Surf. Sci. Lett. 323, L299 (1995).
193. U. Kurpick, G. Meister, and A. Goldman, Appl. Surf. Sci. 89, 383 (1995).
194. B. Eisenhut, J. Stober, G. Rangelov, and Th. Fauster, Phys. Rev. B 49, 14676 (1994).
195. M.I. Haftel and M. Rosen, Phys. Rev. B 51, 4426 (1995).
196. L.S. Perkins and A.E. DePristo, Surf. Sci. 319, 225 (1994).
197. H.M. Polatoglou, J. Phys.: Condens. Matter 6, (1994) 5621; Comp. Mat. Sci. 3, 109 (1994).

198. A. Aslanides, M. Hayoun and V. Pontikis, Surf. Sci. 370, L163 (1997).
199. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957).
200. N.I. Papanicolaou, G.A. Evangelakis and G.C. Kallinteris, in «Properties of Complex Inorganic Solids» p. 151, A. Gonis, A. Meike nad P.E.A. Turchi, eds., Plenum (1997).
201. G.A. Evangelakis, G.C. Kallinteris and N.I. Papanicolaou, Surf. Sci. 394, 185 (1997).



Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

Δημόσια Κεντρική Βιβλιοθήκη Κόνιτσας

ΕΚΤΥΠΩΣΗ
Τυπογραφείο
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ