



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Νέα Νανοδομημένα Σύνθετα Υλικά
από Πρώτες Αρχές και
Ημι-Εμπειρικούς Υπολογισμούς**

ΜΠΟΚΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Νέα Νανοδομημένα Σύνθετα Υλικά
από Πρώτες Αρχές και
Ημι-Εμπειρικούς Υπολογισμούς**

ΜΠΟΚΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστή-
μης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν
υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, πα-
ράγραφος 2

Ημερομηνία αίτησης του κ. Μπόκα Γεώργιου: 03/12/2010

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 28/01/2011

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπουσα

Λέκκα Χριστίνα, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παπαγεωργίου Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 28/01/2011

«Νέα Νανοδομημένα Σύνθετα Υλικά από Πρώτες Αρχές και Ημι-Εμπειρικούς Υπολογισμούς».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ :

Λέκκα Χριστίνα, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παπαγεωργίου Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Καλπακίδης Βασίλειος, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Φωτιάδης Δημήτριος, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Λοιδωρίκης Ελευθέριος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γεργίδης Λεωνίδα, Λέκτορας του Τ.Μ.Ε.Υ της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 11/03/2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τουτουνζόγλου



Ευχαριστίες

Ξεκινώντας αυτό το κείμενο θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε κάποιους ανθρώπους που πραγματικά με βοήθησαν με όποιο τρόπο μπορούσαν στην συγγραφή της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου κ. Μπόκα Βασίλειο και κ. Μπόκα Ευαγγελία για την ηθική καθώς και την υλική συμπαράσταση που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Από προπτυχιακό επίπεδο καθώς και μέχρι το τέλος της διδακτορικής μου διατριβής βρίσκονταν πάντα δίπλα μου, προσφέροντάς μου όλα τα εφόδια που χρειαζόμουν ώστε να μπορώ να αφοσιωθώ αποκλειστικά στις σπουδές μου. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά τους δε θα ήμουν σε θέση να σπουδάσω και να έχω την ευκαιρία να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου. Επίσης, σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω συνολικά ολόκληρη την οικογένειά μου κυρίως για την ηθική συμπαράσταση που μου παρείχαν.

Έπειτα, θα ήθελα να εκφράσω τη μεγάλη μου ευγνωμοσύνη στη διδάκτορα του τμήματος "Μηχανικών Επιστήμης Υλικών" κ. Γιαλαμπούκη Μάρθα για όλες τις γνώσεις που μου παρείχε, αλλά πρωτίστως για την υπομονή που επέδειξε σε όλες τις δύσκολες στιγμές μου, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που έδειχνε συνεχώς στις ικανότητές μου.

Φυσικά, η διδακτορική αυτή διατριβή δε θα είχε προκύψει αν δεν υπήρχαν οι τρεις άνθρωποι που με βοηθούσαν και με καθοδηγούσαν καθόλη τη διάρκεια αυτού του διδακτορικού προγράμματος, στα επιστημονικά, κυρίως θέματα. Τα τρία αυτά άτομα λοιπόν είναι η Επίκουρος Καθηγήτρια του τμήματος "Μηχανικών Επιστήμης Υλικών" κ. Λέκκα Χριστίνα, ο Καθηγητής του τμήματος "Φυσικής" κ. Ευαγγελάκης Γεώργιος καθώς και ο Αναπληρωτής Καθηγητής του τμήματος "Μηχανικών Επιστήμης Υλικών" κ. Παπαγεωργίου Δημήτριος.

Η κ. Λέκκα Χριστίνα ήταν ο άνθρωπος ο οποίος μου ανέθεσε το θέμα και έδειξε εμπιστοσύνη στο πρόσωπό μου. Επίσης, με βοηθούσε πάντα με τις γνώσεις της σε προβλήματα που προέκυπταν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευαγγελάκη Γεώργιο, για όλη τη γνώση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδινε σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής. Άφησα τελευταίο τον κ. Παπαγεωργίου Δημήτριο, διότι ήταν ο καθηγητής που συνέχεια απαντούσε με χαμόγελο σε όλες τις κουραστικές ερωτήσεις μου σε σχέση με τον προγραμματισμό, την θεωρία DFT, τη θεωρία MD και γενικά για τα πάντα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τεχνικό προσωπικό του τμήματος «Μηχανικών Επιστήμης Υλικών» κ. Προύσκα Κωσταντίνο καθώς και τον κ. Δημάκοπουλο Κωνσταντίνου που είναι μια αστείρευτη πηγή γνώσεων στους τομείς των λειτουργικών καθώς και στην κατασκευή υπολογιστικών συστημάτων. Χωρίς τον συγκεκριμένο άνθρωπο θα είχαν προκύψει πολλά προβλήματα καθώς και πολλές ερωτήσεις μου, πιθανώς να έμεναν αναπάντητες.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου (υποψ. Διδάκτορες και Μεταπτυχιακούς φοιτητές) για όλες τις επιστημονικές (και όχι μόνο) επικοινωνιακές συζητήσεις που είχαμε μαζί καθώς και για το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε μεταξύ μας. Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πάρα πολύ όλους τους φίλους μου για την υποστήριξη που και αυτοί από την πλευρά τους μου παρείχαν.

Σας ευχαριστώ όλους πάρα πολύ.

Περίληψη

Στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν με υπολογισμούς συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου καθώς και με τη χρήση μοριακής δυναμικής νανοσυσσωματώματα και νανοδομές οι οποίες εμπεριέχονται στις μεταλλικές υάλους. Οι πολύ καλές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα υλικά έχουν κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και πολλές έρευνες γίνονται πάνω στο συγκεκριμένο τομέα.

Ερευνήθηκε ο ρόλος των εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων στην στερεοποίηση και στην μηχανική συμπεριφορά διμεταλλικών υάλων Cu-Zr και βρέθηκε ότι οι αλλαγές που υφίσταται η μεταλλική υάλος υπό την επίδραση μηχανικής παραμόρφωσης έχει άμεση επίπτωση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων. Επίσης, βρέθηκε ότι μελετώντας μόνο τα εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τη συμπεριφορά ολόκληρης της μεταλλικής υάλου. Έπειτα, ακολούθησε εμπεριστατωμένη μελέτη στα εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα ώστε να βρεθεί η επίδραση της στοιχειομετρίας στις ιδιότητες των εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων, καθώς επίσης και ο ρόλος των προσμίξεων μέσα σε αυτές τις νανοδομές. Βρέθηκε ότι οι προσμίξεις εισαγάγουν νέες ιδιοκαταστάσεις σε χαμηλές ενέργειες όπου χαρακτηρίζονται από ισχυρούς δεσμούς. Ακόμα, βρέθηκε ότι με την ύπαρξη ενός ατόμου με p ηλεκτρόνια σθένους δημιουργείται ένα επίπεδο στο οποίο δεν υπάρχουν καθόλου δεσμοί. Αυτό το επίπεδο μπορεί να χαρακτηριστεί ως ανάλογο των επιπέδων ολίσθησης στα κρυσταλλικά υλικά και η δημιουργία του μπορεί να αυξήσει την ολκιμότητα της μεταλλικής υάλου, που είναι και ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά της. Τέλος, βρέθηκε ότι είναι πιθανή η δημιουργία των συγκεκριμένων επιπέδων και για προσμίξεις με και d τύπου ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους τους, μέσω της μεταφοράς φορτίου στη p στοιβάδα τους.

Στη συνέχεια, ερευνήθηκε ο ρόλος που παίζει η διάταξη των ατόμων στις συγκεκριμένες νανοδομές καθώς επίσης και στα υπερ νανοσυσσωματώματα (δύο αλληλοσυνδεδεμένα εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα). Βρέθηκε ότι με μια μικρή αναδιάταξη των ατόμων δημιουργούνται διαφορετικού είδους υβριδισμοί κοντά στην ενέργεια Fermi. Άλλοτε τα d τύπου ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στους υβριδισμούς είναι T_{2g} και άλλοτε είναι E_g , γεγονός που υποδηλώνει ότι μπορεί να υπάρχει ένα φαινόμενο παρόμοιο με το Jahn-Teller και μέσω της αναδιάταξης των ατόμων να υπάρχει απορρόφηση της εξωτερικά επιβαλλόμενης ενέργειας που ασκείται στην μεταλλική υάλο. Επίπεδα χωρίς δεσμούς βρέθηκαν και στις περιπτώσεις των υπέρ-νανοσυσσωμάτων μόνο που επειδή υπάρχουν

δύο άτομα προσμίξεων στη νανοδομή δημιουργούνται δύο τέτοια επίπεδα, τα οποία όμως είναι συνδεδεμένα και διατρέχουν αντιδιαμετρικά τη συγκεκριμένη νανοδομή. Βρέθηκε ακόμα ότι κατά την μηχανική παραμόρφωση υπάρχει συνεχώς δημιουργία και καταστροφή εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας υπέρ-νανοσυσσωματώματα τα οποία προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα που ασκείται η παραμόρφωση.

Τέλος, μελετήθηκαν συστήματα όγκου και βρέθηκε ότι οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες είναι αντίστοιχες με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων και επίσης κατασκευάστηκαν συστήματα που παρουσιάζουν αυξημένη ολκιμότητα λόγω της ύπαρξης επιπέδων χωρίς δεσμούς (αντίστοιχα με τα επίπεδα ολίσθησης στα κρυσταλλικά υλικά) καθώς επίσης και αυξημένη ικανότητα σχηματισμού υάλου λόγω του ψεύδο-χάσματος που παρουσιάζεται στην ενέργεια Fermi. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για το σχεδιασμό νέων μεταλλικών υάλων με επιθυμητές ιδιότητες και αυξημένη ικανότητα σχηματισμού υάλου, όπως για παράδειγμα Cu-Zr-Al-Nb.

Abstract

This dissertation is devoted to the study of clusters and nanostructures that constitute the microstructure of Metallic Glasses (MGs) by means of Density Functional Theory and Molecular Dynamics simulations.

We first investigated the role of icosahedral (ICO) nanoclusters in the solidification process and the mechanical deformation of bimetallic Cu-Zr MGs. We found that the mechanical deformation is manifested in the electronic density of states of the MGs. In addition, we performed a thorough study on the role of the stoichiometry of ICO-like clusters in their structural and electronic properties before proceeding in revealing the alterations induced by the presence of impurities and their relation with the microalloying effect.

We found that the presence of any kind of impurities introduce new eigenstates located at low energies that are characterized by strong bonds. Furthermore, we revealed that small structural deformations occur in these ICO clusters that release the electronic pressure and lead to stability, an effect that is similar to the Jahn-Teller phenomenon. Moreover, we found that a p-type dopant (p valence electrons) generates a Free of Bonds plane (FoB) at there new eigenstates. This plane can be viewed as analog of the slip planes present in crystalline materials, and thus enhancing the ductility of MGs. Finally, we found that FoB planes could exist even in d/s-type impurities, via charge transfer in the p bands. These FoB planes exist also in the cases of interconnected (interpenetrating) clusters, which are considered as the microstructural unit in MGs.

Finally, we also examined bulk systems and we found that their electronic properties are similar with the electronic properties found for the ICO-like clusters. Last but not least, we designed new systems with predefined properties such as increased ductility and enhanced glass forming ability, taking advantage of the FoB planes and the presence of pseudo gap near the Fermi energy. The results of this thesis could help in the elucidation of the microalloying effect, found experimentally in many MGs, as well as in the design of new MGs with desirable properties, e.g. Cu-Zr-Al-Nb

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Διάγραμμα μηχανικών ιδιοτήτων για τις μεταλλικές υάλους	2
1.2	Διάγραμμα "ελεύθερου όγκου"	3
1.3	Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού (T-T-T) για ένα υπο-θετικό κράμα	6
1.4	Διάγραμμα φάσης του κράματος Cu-Zr	7
1.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Υψηλής Ανάλυσης σε MY	9
1.6	Διάγραμμα θλίψης MY Cu-Zr και Cu-Zr-Al	11
2.1	Πυκνότητα ηλεκτρονίων συναρτήσει της ακτινικής απόστασης από τον πυρήνα σε Å, για τέσσερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα	30
2.2	Σύγκριση ενός ψευδοδυναμικού με ένα δυναμικό Coulomb	31
2.3	Συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή του δυναμικού EAM.	36
2.4	Λογικό διάγραμμα αυτοσυνεπή κύκλου	38
2.5	Ηλεκτρονική Πυκνότητα Φορτίου	39
3.1	Αποστάσεις ανάμεσα στα κεντρικά άτομα με τα άτομα του φλοιού και ανάμεσα στα άτομα του φλοιού για μια MY $Cu_{65}Zr_{35}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T	46
3.2	i) Μέση EDOS για τα εικοσαεδρικά NΣ Cu_8Zr_5 και ii) κοντινή προοπτική της α κατάστασης σε μερικές αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες T	47
3.3	Μέσες ατομικές αποστάσεις στα εικοσαεδρικά NΣ και στο σύστημα όγκου κατά τον εφελκυσμό του συστήματος	47
3.4	Διάγραμμα εφελκυσμού για την MY $Cu_{50}Zr_{50}$ μαζί με την εξέλιξη του πλήθους των εικοσαεδρικών NΣ	48
3.5	Σχηματική αναπαράσταση εικοσάεδρων NΣ με προσμίξη Be	51
3.6	Ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου ανά άτομο για τα εικοσάεδρα NΣ με προσμίξεις Y	53
3.7	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων NΣ με προσμίξη Be, Al και Nb στην a-state	54
3.8	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων NΣ Cu_4Zr_8Y με πρόσμιξη Y=(Be, Al, Nb και Ag) στην b-state	56
3.9	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων NΣ και ισοδυναμικά επίπεδα Cu_8Zr_4Y με πρόσμιξη Y=(Be, Al, Nb και Ag) στην b-state	58
3.10	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων NΣ με προσμίξεις Y=(Be, Al και Nb) στην ενέργεια Fermi	59

3.11	Σχηματική αναπαράσταση εικοσαεδρικών ΝΣ Cu_8Zr_4Al καθώς και υπερ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6Al_2$ με προσμίξεις Al	61
3.12	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου ανά άτομο για τα εικοσαεδρικά ΝΣ Cu_8Zr_4Y με προσμίξεις Y	67
3.13	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων ΝΣ Cu_8Zr_4Y με πρόσμιξη Y=(Be και Nb) στην a-state	68
3.14	Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων ΝΣ Cu_8Zr_4Y με πρόσμιξη Y=(Be και Al) στην b-state	69
3.15	Σχηματική αναπαράσταση της υψηλότερης κατειλημμένης κατάστασης για τα συστήματα Cu_8Zr_4Al με το άτομο της πρόσμιξης στο φλοιό, που δείχνουν την μετάβαση T2g-Eg	70
3.16	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου ανά άτομο για τα υπερ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6Al_2$ με προσμίξεις Y	74
3.17	Κυματοσυνάρτηση υπερ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6P_2$ στην b-state	75
3.18	Στιγμιότυπα τροχιάς από μοριακή δυναμική $Cu_{46}Zr_{54}$ υπό μηχανική παραμόρφωση	78
3.19	Στιγμιότυπα τροχιάς από μοριακή δυναμική $Cu_{65}Zr_{45}$ υπό μηχανική παραμόρφωση	79
3.20	Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για υπερ ΝΣ	81
3.21	Κυματοσυναρτήσεις και ισοεπιφανειακά επίπεδα τα οποία δείχνουν την ύπαρξη ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς	83
3.22	Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για εικοσαεδρικά ΝΣ, υπέρ-ΝΣ καθώς και συστημάτων όγκου	87
3.23	Κυματοσυνάρτηση εικοσαεδρικών ΝΣ, υπέρ-ΝΣ και συστημάτων όγκου με προσμίξεις Al στην b κατάσταση	88
3.24	Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για τα υπέρ-ΝΣ: (a) $Cu_{13}Zr_{10}$, (b) $Cu_{13}Zr_9Al$, (c) $Cu_{12}Zr_{10}Al$ και (d) $Cu_{12}Zr_{10}Nb$	90
3.25	Κάθετα ισοεπιφανειακά επίπεδα της κυματοσυνάρτησης των συστημάτων όγκου με προσμίξεις Al στην b κατάσταση	91
3.26	Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για υπέρ-ΝΣ: (a) $Cu_{12}Zr_9AlNb$, (b) $Cu_{11}Zr_{10}AlNb$, (c) $Cu_{11}Zr_{10}PNb$ και (d) $Cu_{12}Zr_9AlP$	92
3.27	Κυματοσυναρτήσεις και κάθετα ισοεπιφανειακά επίπεδα της κυματοσυνάρτησης των υπερ-ΝΣ με προσμίξεις Al, P και Nb στην b κατάσταση	93

Κατάλογος πινάκων

3.1	Μέση απόσταση από το κεντρικό άτομο για τα εικοσάεδρα NΣ με προσμίξεις Y	52
3.2	Ενέργεια δεσμού ανά άτομο, για τα εικοσάεδρα NΣ με προσμίξεις Y	60
3.3	Ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή για τα εικοσάεδρα NΣ με προσμίξεις Y	60
3.4	Μέση απόσταση από το κεντρικό άτομο για τα εικοσαεδρικά NΣ Cu_8Zr_4Y με προσμίξεις Y	64
3.5	Ενέργεια δεσμού ανά άτομο, για τα εικοσάεδρα NΣ Cu_8Zr_4Y με προσμίξεις Y (LDA)	65
3.6	Μέση απόσταση από το κεντρικό άτομο για τα υπερ NΣ $Cu_{11}Zr_6Y_2$ με προσμίξεις Y	71
3.7	Ενέργεια δεσμού ανά άτομο, για τα υπερ NΣ $Cu_{11}Zr_6Y_2$ με προσμίξεις Y (LDA)	72

Συντμήσεις

- Tg: Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης
- GFA: Glass Forming Ability-Ικανότητα Σχηματισμού υάλου
- MY: Μεταλλικές ύαλλοι
- ΝΣ: Νανοσυσσωματώματα
- DFT: Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου
- MD: Θεωρία Μοριακής Δυναμικής
- MA: Micro alloying effect
- FoB: Επίπεδο χωρίς δεσμούς (Free of Bonds plane)
- HF: Hartree-Fock
- KS: Kohn-Sham εξισώσεις
- LDA: Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας φορτίου (Local Density Approximation)
- GGA: Προσέγγιση γενικευμένης παραγώγου (Generalized Gradient Approximation)
- LCAO: Γραμμικός συνδιασμός ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals)
- NAOs: Αριθμητικά ατομικά τροχιακά (Numerical Atomic Orbitals)
- EDOS: Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων
- PEDOS: Μερική πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων
- EAM: Embedded Atom Method
- TBSMA: Tight-Binding Scheme in the Second Moment Approximation
- CNA: Μέθοδος κοινών γειτόνων (common neighbor analysis)
- LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
- MEMS: Μικρόηλεκτρομηχανικά Συστήματα

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	I
Περίληψη	III
Abstract	V
Κατάλογος Σχημάτων	VII
Κατάλογος Πινάκων	IX
Συντμήσεις	XI
1 Εισαγωγή	1
1.1 Μεταλλικές Ύαλοι	1
1.1.1 Ιστορική αναδρομή	1
1.1.2 Χαρακτηριστικά μεταλλικών υάλων	2
1.1.3 Διαδικασία ταχείας ψύξης	4
1.1.4 Ικανότητα σχηματισμού υάλου (Glass Forming Ability)	4
1.1.5 Εμπειρικοί Κανόνες σε σχέση με την ικανότητα σχηματισμού υάλου	6
1.1.6 Κριτήρια Επιλογής της Μεταλλικής Υάλλου Cu-Zr	7
1.2 Νανοσυσσωματώματα	8
1.2.1 Μέθοδος Χαρακτηρισμού-Μικροσκοπία	8
1.2.2 Μέθοδος Χαρακτηρισμού-Φασματοσκοπία	9
1.2.3 Ιδιότητες	9
1.3 Παρούσα Κατάσταση	10
1.3.1 Αντικείμενο Μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής	11
2 Θεωρητικό Μέρος	15
2.1 Βασικές αρχές κβαντικής	15
2.1.1 Εισαγωγή	15
2.1.2 Η χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger	15
2.1.3 Η Προσέγγιση Born-Oppenheimer	17
2.1.4 Το θεώρημα μεταβολών	18
2.1.5 Η Προσέγγιση Hartree-Fock	20
2.2 Συναρτησιακό Πυκνότητας Φορτίου DFT	21
2.2.1 Από την κυματοσυνάρτηση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα	21

2.2.2	Μοντέλο Thomas-Fermi	22
2.2.3	Θεωρία Hohenberg-Kohn	22
2.2.4	Εξισώσεις Kohn-Sham	24
2.2.5	Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας φορτίου-LDA	25
2.2.6	Προσέγγιση Γενικευμένης Παραγωγού-GGA	27
2.2.7	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών-LCAO	27
2.2.8	Το δυναμικό του Ιόντος	29
2.3	Μοριακή Δυναμική	32
2.3.1	Ο αλγόριθμος Verlet με ταχύτητες	34
2.3.2	Δυναμικά αλληλεπίδρασης	35
2.4	Μέθοδος	37
2.4.1	Λογισμικό Siesta	37
2.4.2	Μέθοδος Αυτοσυνεπούς Επίλυσης	37
2.4.3	Υπολογισμός ατομικών φορτίων	38
2.4.4	Πυκνότητα Ηλεκτρονιακών Καταστάσεων	39
2.4.5	Λογισμικό LAMMPS	40
3	Αποτελέσματα	44
3.1	Ο ρόλος των εικοσαεδρικών ΝΣ στην στερεοποίηση και στην μηχανική συμπεριφορά διμεταλλικών υάλων Cu-Zr από υπολογισμούς Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου και Μοριακής Δυναμικής	44
3.1.1	Εισαγωγή	44
3.1.2	Αποτελέσματα	45
3.1.3	Συμπεράσματα	48
3.2	Επίδραση στοιχειομετρίας στα Εικοσαεδρικά ΝΣ με προσμίξεις (Y=Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)	50
3.2.1	Εισαγωγή	50
3.2.2	Αποτελέσματα	50
3.2.3	Συμπεράσματα	60
3.3	Επίδραση της διάταξης των ατόμων στα εικοσαεδρικά ΝΣ καθώς και στα υπερ-νανοσυσσωματώματα	61
3.3.1	Εισαγωγή	61
3.3.2	Αποτελέσματα	62
3.3.3	Συμπεράσματα	73
3.4	Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων και μικροκραματοποίησης σε μεταλλικές υάλους Cu-Zr με τη χρήση μοριακής δυναμικής και συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου	77
3.4.1	Εισαγωγή	77
3.4.2	Αποτελέσματα	77
3.4.3	Συμπεράσματα	82
3.5	Μικροκραματοποίηση και δεσμικά χαρακτηριστικά στη μικροδομή ΜΥ Cu-Zr υπό τις προσμίξεις Al, P και Nb μέσω υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου	85
3.5.1	Εισαγωγή	85
3.5.2	Αποτελέσματα	86
3.5.3	Συμπεράσματα	89

4	Συμπεράσματα	97
5	Μελλοντικά Θέματα	99
6	Δημοσιεύσεις	100
A´	First Publication	101
B´	Second Publication	107
Γ´	Third Publication	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

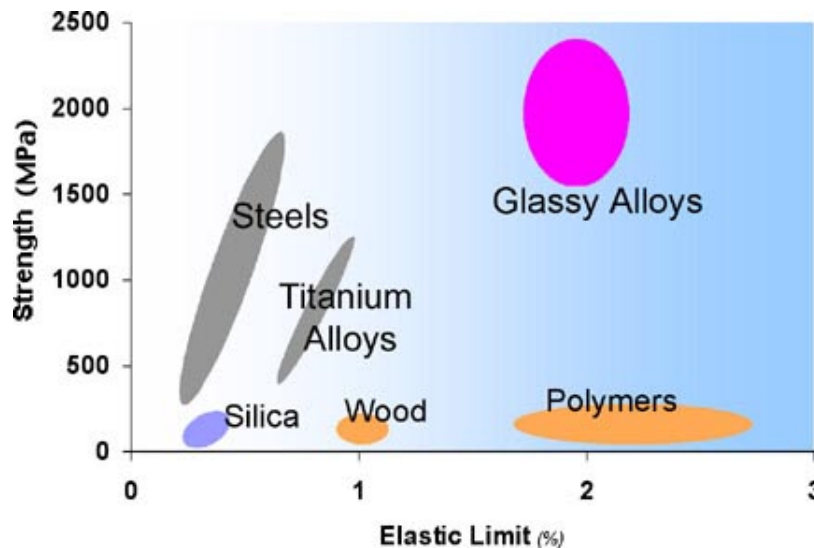
Εισαγωγή

1.1 Μεταλλικές Ύαλοι

1.1.1 Ιστορική αναδρομή

Οι φυσικές ύαλοι είναι γνωστό ότι υπήρχαν από την αρχαιότητα. Σχηματίζονταν με την ταχεία ψύξη από λιωμένους βράχους οι οποίοι είχαν δημιουργηθεί ύστερα από την έκρηξη ηφαιστειών, από κεραυνούς καθώς και από πτώση μετεωριτών. Οι Φοίνικες γνώριζαν την ύπαρξή τους από το 5000 π.χ. Στην Αίγυπτο καθώς και στην Ανατολική Μεσοποταμία το 3500 π.χ έκαναν την εμφάνισή τους οι πρώτες ύαλοι οι οποίες είχαν παρασκευαστεί από τον άνθρωπο. Η κύρια χρήση των συγκεκριμένων υάλων ήταν η παρασκευή όπλων και βάζων. Οι συγκεκριμένες ύαλοι δεν αποτελούνταν από μεταλλικά στοιχεία.

Οι μεταλλικές ύαλοι (MY), σε σύγκριση με τις φυσικές υάλους, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Πριν το 1960, μερικά άμορφα μεταλλικά υμένια είχαν παρασκευαστεί μέσω εναπόθεσης μετάλλου πάνω σε πολύ κρύο υπόστρωμα. Το 1960 οι Klement, Willens και ο Duwez από το California Institute of Technology ανέφεραν ότι κατάφεραν να παρασκευάσουν ένα άμορφο κράμα ύστερα από πολύ γρήγορη ψύξη ενός κράματος Au-Si από τους 1300°C σε θερμοκρασία δωματίου [1]. Χρειάζόταν ένας πολύ υψηλός ρυθμός ψύξης $10^6 K/s$ ώστε να μην καταλήξει σε κρύσταλλο το δείγμα και αυτό είχε ως αποτέλεσμα το τελικό υλικό να έχει πολύ μικρό πάχος της τάξης των μικρομέτρων $10^{-6} m$. Το 1969 οι Chen και Turnbull παρασκεύασαν άμορφα κράματα από Pd-Si-Ag, Pd-Si-Cu καθώς και Pd-Si-Au [2]. Ο Chen επίσης παρασκεύασε ένα άμορφο κράμα Pd-Cu-Si με διάμετρο 1mm, πολύ μεγαλύτερο από τα συνηθισμένα άμορφα μεταλλικά που παρασκευάζονταν μέχρι τότε, το οποίο και θεωρήθηκε ως η πρώτη μεταλλική ύαλος όγκου (BMG). Το 1974, ο Chen έκανε συστηματική διερεύνηση στα συστήματα με βάση τα Pd-Si-, Pd-P- και Pd-P- και παρατήρησε ότι από μια κρίσιμη διάμετρο και πάνω δε μπορούσε να παρασκευάσει τα δείγματα με εμποτισμό του τήγματος μέσα στο νερό. Βρήκε ότι αυτή η κρίσιμη διάμετρος ήταν 1-3 mm [3]. Στις αρχές τις δεκαετίας του 1980 η ομάδα του Turnbull μελέτησε το κράμα Pd-Ni-P και κατάφερε να παράγει μεταλλικές υάλους από $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ με διαμέτρους 5 mm [4]. Το 1984 η ίδια ερευνητική ομάδα, χρησιμοποιώντας ροή από οξείδιο του

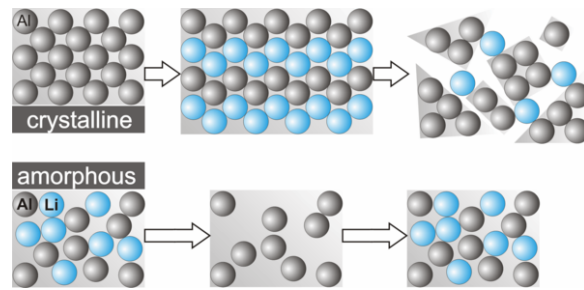


Σχήμα 1.1: Διάγραμμα μηχανικών ιδιοτήτων για τις μεταλλικές υάλους

Βορίου κατάφερε να αυξήσει την κρίσιμη διάμετρο κατασκευής μεταλλικής υάλου στα 10 mm για το σύστημα Pd-Ni-P [5]. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, η ερευνητική ομάδα του Inoue ανακάλυψε νέες μεταλλικές υάλους με μια ποικιλία από πολύ ατομικά συστήματα τα οποία περιελάμβαναν σπάνιες γαίες. Αυτά τα συστήματα είχαν ρυθμό ψύξης της τάξεως των 100 K/s και πάχος μερικών cm [6]. Το 1992, οι Johnson και Piker κατασκεύασαν μια πενταμερή MY $Zr_{41.2}Cu_{12.5}Ni_{10}Ti_{13.8}Be_{22.5}$ με ρυθμό ψύξης 1 K/s. Αυτό το κράμα ήταν και το πρώτο εμπορικό προϊόν των MY και είναι γνωστό ως Vitreloy 1 [7]. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν παρασκευαστεί μεταλλικές υάλτοι αρκετά μεγάλων διαστάσεων που το βάρος τους ξεπερνά το 1Kg. Τη σημερινή εποχή είναι γνωστά πάνω από 1000 είδη μεταλλικών υάλων βασισμένα σε συστήματα Zr-, Fe-, Pd, Ni-, Cu-, Mg- καθώς και Ti-. Ο λόγος που η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στις MY είναι οι πάρα πολύ καλές μηχανικές τους ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στην μικροδομή των MY.

1.1.2 Χαρακτηριστικά μεταλλικών υάλων

Οι MY είναι άμορφα υλικά τα οποία δεν παρουσιάζουν δομική περιοδικότητα, δηλαδή δεν εμφανίζουν τάξη μακράς εμβέλειας (long-range order) όπως τα κρυσταλλικά στερεά αλλά τάξη μικρής εμβέλειας (short-range order). Λόγω της δομής τους τα συγκεκριμένα υλικά δε παρουσιάζουν ατέλειες που είναι συνδεδεμένες με την έννοια του κρυστάλλου, όπως διαχωριστικές επιφάνειες, εξαρμώσεις, σφάλματα επιστοίβασης κ.α. Η απουσία ατελειών στη μικροδομή τους δίνει στις MY καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από ό,τι στα αντίστοιχα πολύ-κρυσταλλικά υλικά. Βέβαια υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η ύπαρξη ατελειών θα οδηγούσε σε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα η πλαστική θραύση που παρουσιάζουν τα κρυσταλλικά υλικά οφείλεται στα επίπεδα ολίσθησης τα οποία απουσιάζουν εντελώς από τις MY, γεγονός που οδηγεί στην ψαθυρή θραύση των MY. Η τελική δομή της MY δίνει στο σύστημα μεγάλη αντοχή και μεγάλο όριο διαρροής αλλά ταυτόχρονα χαμηλή ολκιμότητα με αποτέλεσμα την ψα-



Σχήμα 1.2: Ένα σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την διάταξη των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό στερεό και σε ένα άμορφο υλικό. Τα ασύμμετρα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στα άτομα διαφορετικών στοιχείων λέγεται "ελεύθερος όγκος"

θυρή κατάρρευση τους. Αντίθετα το κρυσταλλικά υλικά έχουν ατέλειες στη μικροδομή του με αποτέλεσμα να έχουν χειρότερες μηχανικές ιδιότητες σχήμα 1.1.

Ωστόσο οι ΜΥ παρουσιάζουν τάξη μικρής εμβέλειας (short-range order) 0-0.5 nm ή ενδιάμεσης εμβέλειας 0.5-2 nm (medium-range order) όπως έχουν υποδείξει πειράματα σκέδασης ακτίνων X και νετρονίων [8] αλλά και εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Είναι σήμερα αποδεκτό ότι στην περίπτωση του διμεταλλικού Cu-Zr η μικροδομή αποτελείται κυρίως από εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα που μπορεί να είναι αλληλοσυνδεδεμένα [9–19]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2 στις ΜΥ δημιουργείται ο λεγόμενος "ελεύθερος όγκος" (free volume), εκείνη δηλαδή η περιοχή του χώρου της κοντινότερης γειτονιάς όπου το άτομο μπορεί να κινείται χωρίς να αλλάζει η ολική ενέργεια του συστήματος. Ο όρος "ελεύθερος όγκος" εισήλθε από τους Cohen και Turnbull το 1959 [20] με την χρήση της θεωρίας διάχυσης ελεύθερου όγκου, η οποία θεωρεί ότι σε ένα υγρό τα μόρια κινούνται σαν σκληρές σφαίρες. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη θεωρία τα μόρια κινούνται σαν ένα ελεύθερο αέριο αλλά με τη διαφορά ότι τον περισσότερο χρόνο κινούνται σε ένα χώρο περιορισμένο εξαιτίας των κοντινότερων γειτόνων τους. Σε μερικές περιπτώσεις η διακύμανση στην πυκνότητα του συστήματος μπορεί να δημιουργήσει μια περιοχή στην οποία θα επιτρέπεται η μετακίνηση ενός μορίου ενισχύοντας έτσι το φαινόμενο της διάχυσης στο υγρό.

Οι ΜΥ συνδυάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες:

- Πολύ υψηλή αντοχή
- υψηλή ελαστική επιμήκυνση
- χαμηλό μέτρο Young
- καλή αντιδιαβρωτική προστασία
- και τη δυνατότητα εύκολης μεταβολής του σχήματός τους όταν βρίσκονται στην υπέρ ψυχρή κατάσταση.

Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν έχουν κρυσταλλική δομή και συνεπώς δεν έχουν κόκκους αλλά ούτε όρια κόκκων το τελείωμα της επιφάνειάς τους είναι λείο. Συνεπώς, οι πιθανές εφαρμογές τους είναι πάρα πολλές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ώς MEMS [21], σε αθλητικά προϊόντα, σε αυτοκίνητα, σαν μέρη από αεροπλάνα, σε κοσμήματα, σε ιατρικά όργανα, σε μέρη υπολογιστών, σε κινητά τηλέφωνα καθώς και σε πολλές ακόμα εφαρμογές. Βέβαια, παρότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πάρα πολλές εφαρμογές το υψηλό κόστος παραγωγής τους και η δυσκολία παρασκευής τους σε μεγάλες διαστάσεις είναι βασικά προβλήματα τα οποία πρέπει να προσπεραστούν μέχρι να δούμε μαζική παραγωγή υλικών από ΜΥ. Οι ΜΥ παρασκευάζονται κυρίως με τη μέθοδο της ταχείας ψύξης όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

1.1.3 Διαδικασία ταχείας ψύξης

Η διαδικασία ταχείας ψύξης ανακαλύφθηκε την περίοδο 1959-1960 από τον Pol Duwez και τους συνεργάτες του στο Ινστιτούτο τεχνολογίας της California (Caltech) [22]. Μια ιστορική περιγραφή της ανακάλυψης των μεταλλικών υάλων έγινε από τον ίδιο τον Duwez [23]. Σε αυτή τη μέθοδο ένα υγρό μέταλλο ή κράμα ψύχεται πάρα πολύ γρήγορα με ρυθμό ψύξης περίπου 10^6 K s^{-1} . Τόσο υψηλοί ρυθμοί ψύξης επιτυγχάνονται με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

1. Μέθοδος της σταγόνας: Σε αυτή τη μέθοδο, ένα υγρό μέταλλο χωρίζεται σε μικρές σταγόνες και αυτές μπορούν να στερεοποιηθούν είτε με τη μορφή αποτυπώματος μια σταγόνας πάνω σε μια επιφάνεια (πιτσιλιά-splats) (πάνω σε υποστρώματα με καλή θερμική αγωγιμότητα) είτε μέσω ενός προσπίπτοντος ρεύματος κρύου αέρα το οποίο ψύχει τις σταγόνες.
2. Μεθοδολογία jet: Σε αυτές τις μεθόδους ένα ρεύμα από υγροποιημένο μέταλλο σταθεροποιείται και στη συνέχεια διαπερνά μιας κρύα επιφάνειας με αποτέλεσμα την στερεοποίησή του με την μορφή είτε συνεχούς σύρματος (continuous filament) είτε με τη μορφή ταινίας (Ribbon).
3. Τεχνολογία τήξης επιφανειών: Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν ταχεία τήξη μετάλλου πάνω σε υπόστρωμα ακολουθούμενη από ραγδαία στερεοποίηση η οποία επιτυγχάνεται μέσω ταχείας απαγωγής θερμότητας μέσα στο άλιωτο μέταλλο.

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές βασισμένες στα χαρακτηριστικά των παραπάνω μεθοδολογιών [24].

1.1.4 Ικανότητα σχηματισμού υάλου (Glass Forming Ability)

Για να σχηματιστεί μεταλλική υάλος θα πρέπει το υγρό μέταλλο να υποστεί ταχεία ψύξη σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υάλωσης (T_g). Ένας πολύ μεγάλος αριθμός από ΜΥ έχουν σχηματιστεί από δυαδικά, τριαδικά αλλά και ακόμα μεγαλύτερης τάξης κραματικά συστήματα. Υπήρξαν επίσης περιπτώσεις ακόμα και μονοατομικών μετάλλων, τα οποία κάτω από ταχεία ψύξη, κατάφεραν να σχηματίσουν φάση ΜΥ [25]. Αργότερα όμως, τα συγκεκριμένα μονοατομικά μέταλλα, ύστερα από προσεκτικότερη ανάλυση, βρέθηκε ότι στερεοποιήθηκαν στην υαλώδη φάση κυρίως λόγω των προσμίξεων που υπήρχαν κατά τη διάρκεια παρασκευής τους. Συνεπώς, έγινε αντιληπτό ότι δεν είναι δυνατή η παρασκευή ΜΥ από μονοατομικά μέταλλα αλλά χρειάζεται τουλάχιστον ένα μικρό ποσοστό πρόσμιξης, για να δημιουργηθεί ΜΥ. Δεν είχε βρεθεί όμως

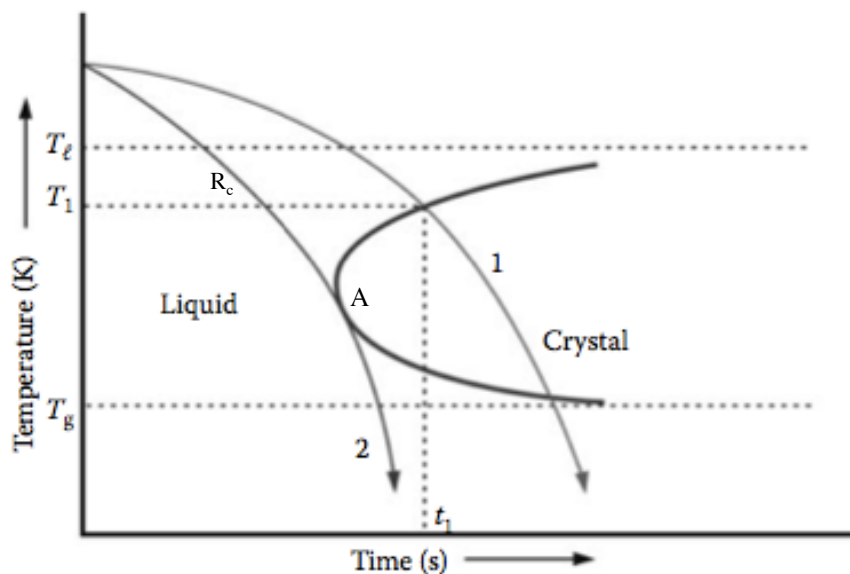
κάποιος κανόνας για τη δημιουργία μεταλλικής υάλου με αποτέλεσμα όλα τα δείγματα που παρασκευάζονταν να έχουν δημιουργηθεί τυχαία.

Για να παρασκευαστούν ΜΥ κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες και σε μεγάλα μεγέθη είναι βασικό να καταλάβουμε τους βασικούς λόγους που δημιουργούνται ΜΥ από την υγρή κατάσταση. Τις δεκαετίες του '70 και '80 έγιναν επιτυχημένες προσπάθειες για να προβλέψουν τη στοιχειομετρία καθώς και τα μέταλλα που θα οδηγούσαν στο σχηματισμό ΜΥ. Η Ικανότητα ενός μεταλλικού κράματος να μετασχηματιστεί σε μια υαλώδη κατάσταση ονομάζεται ικανότητα σχηματισμού υάλου ή Glass Forming Ability (GFA).

Υπάρχει ένας κρίσιμος ρυθμός ψύξης σχηματισμού ΜΥ. Για να γίνει πιο κατανοητή αυτή η διαδικασία παραθέτουμε το διάγραμμα μετασχηματισμού φάσης συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας (T-T) σχήμα 1.3 για ένα υποθετικό κράμα. Στον Y άξονα έχουμε την θερμοκρασία ενώ στον X άξονα έχουμε το χρόνο που απαιτείται ώστε να ξεκινήσει να σχηματίζεται κρυσταλλική φάση. Η έντονη καμπύλη που έχει σχήμα C δείχνει που ξεκινάει η κρυστάλλωση. Επειδή ο χρόνος που απαιτείται ώστε να τερματιστεί ο σχηματισμός στερεού είναι πολύ μεγάλος στον X άξονα των διαγραμμάτων T-T συνήθως έχουμε τον χρόνο σε λογαριθμική κλίμακα. Στο σχήμα 1.3 βλέπουμε ότι αν το δείγμα ψυχθεί από την υγρή κατάσταση με έναν αργό ρυθμό (1) η κρυστάλλωση θα ξεκινήσει στη θερμοκρασία T_1 και σε χρόνο t_1 και το προϊόν θα είναι κρυσταλλικό. Η ίδια κατάσταση θα υπήρχε και στην περίπτωση που ο ρυθμός ψύξης θα ήταν λίγο μεγαλύτερος. Αλλά, αν το υγρό μέταλλο ψυχθεί με ένα ρυθμό ψύξης μεγαλύτερο από τον ρυθμό ψύξης της καμπύλης 2 στο ίδιο σχήμα, που παριστάνει μια εφαιπτομένη στην μύτη της καμπύλης C (η θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει η κρυστάλλωση στον συντομότερο χρόνο, σημείο A), δεν θα συμβεί ποτέ κρυστάλλωση. Αντιθέτως, το υγρό θα παραμείνει στην υπέρ ψυχρή κατάσταση. Εάν ακολουθήσει περαιτέρω ψύξη του υπέρ ψυχρού υγρού (χωρίς να επιτραπεί η κρυστάλλωση) τότε το ιξώδες του υγρού θα συνεχίσει να αυξάνει και θα φτάσει περίπου στην τιμή 10^{12} Pa s, που είναι τυπική τιμή για τη κρυσταλλική φάση. Με άλλα λόγια το υπέρ ψυχρό υγρό έχει τώρα 'παγώσει' σε μια υαλώδη κατάσταση σε θερμοκρασίες μικρότερες από το T_g .

Ο ρυθμός ψύξης 2 που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3 αναφέρεται σαν κρίσιμος ρυθμός ψύξης και συμβολίζεται με το R_c . Αυτή η τιμή είναι πολύ σημαντική διότι αν το υγρό ψυχθεί με ρυθμό ψύξης μεγαλύτερο από αυτή την τιμή, τότε είναι πιθανό να σχηματιστεί πλήρως ένας υάλος με την παραδοχή ότι το υπέρ ψυχρό υγρό θα ψυχθεί μέχρι θερμοκρασίες μικρότερες του T_g . Αντίθετα υαλώδης φάση δε θα δημιουργηθεί αν ο ρυθμός ψύξης είναι μικρότερος από αυτή την τιμή R_c . Συνεπώς, η πιο εύκολη συνθήκη που μπορεί να σκεφτεί κάποιος για τον σχηματισμό μεταλλικής υάλου είναι ο ρυθμός ψύξης να είναι μεγαλύτερος από τον κρίσιμο ρυθμό ψύξης R_c και ταυτόχρονα σε θερμοκρασίες μικρότερες του T_g .

Η μορφή του σχήματος 1.3 καθορίζεται από την αυξανόμενη τάση του συστήματος για πυρηνοποίηση (επειδή αυξάνεται η υπέρ ψύξη) και από την μείωση της κινητικότητας των ατόμων (διότι μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος). Όπως είναι αναμενόμενο η τιμή του R_c εξαρτάται από τα κραματικά στοιχεία του συστήματος κάθε φορά καθώς επίσης και από τη σύσταση του κράματος. ΜΥ καθαρών μετάλλων δεν έχουν παρασκευαστεί διότι θα έπρεπε ο ρυθμός ψύξης να είναι τεράστιος ($>10^{10} - 10^{12}$ K s⁻¹). Αλλά για τα δυαδικά κράματα ο κρίσιμος ρυθμός ψύξης είναι σημαντικά χαμηλότερος ($10^4 - 10^6$ K s⁻¹) και καθώς ο αριθμός των συστατικών του κράματος αυξάνει η τιμή αυτή μειώνεται και σε πολλές περιπτώσεις φτάνει στο 10^2 K s⁻¹ ή και σε ακόμα χαμη-



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας-μετασχηματισμού (T - T - T) για ένα υποθετικό κράμα. Όταν ένα υγρό μέταλλο κρυώνει ξεκινώντας από θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία τήξης με ρυθμό ψύξης που φαίνεται από την καμπύλη 1 η στερεοποίηση ξεκινάει στη θερμοκρασία T_1 και σε χρόνο t_1 σχηματίζεται κρύσταλλος. Αντίθετα αν το ίδιο μέταλλο ψυχθεί με ρυθμό ψύξης που φαίνεται στην καμπύλη 2 τότε θα παραμείνει το μέταλλο σε υαλώδη κατάσταση

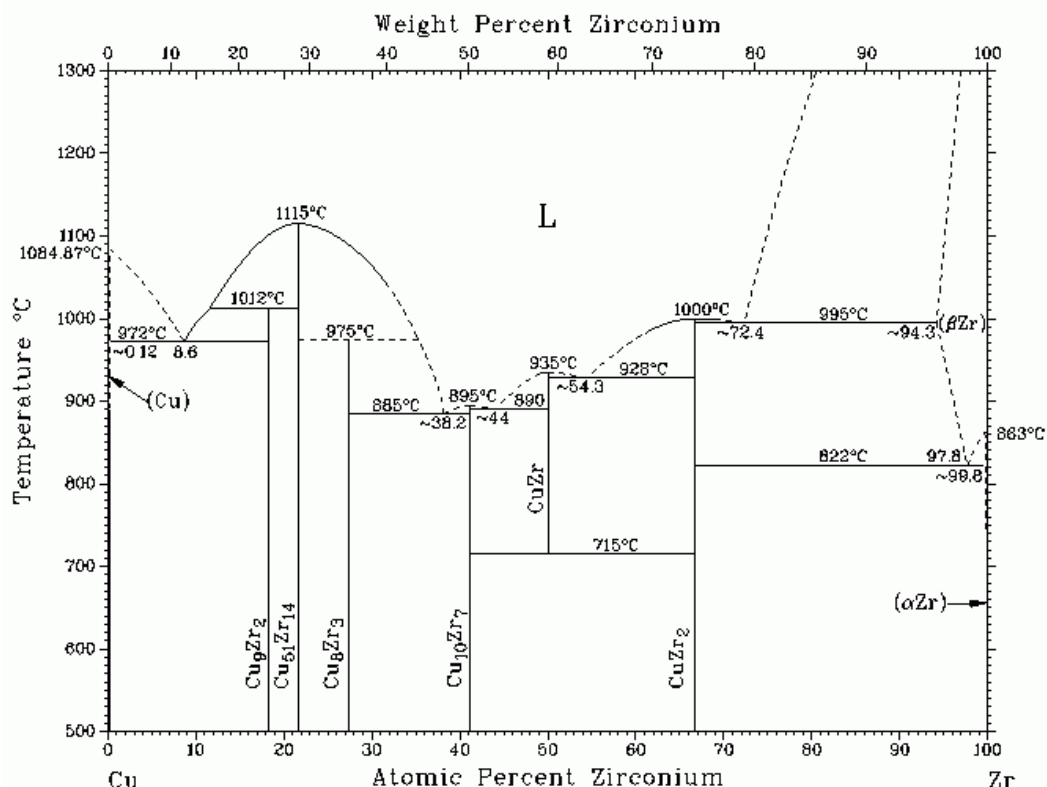
λότερες τιμές. Αφού τα BMG αποτελούνται συνήθως από πολλά συστατικά μπορούν να μεταβούν στην υαλώδη κατάσταση με σχετικά μικρούς ρυθμούς ψύξης. Χαμηλοί ρυθμοί ψύξης έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το κράμα $\text{Pd}_{37.5}\text{Cu}_{32.5}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ $R_c = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$ [26] και 0.067 K s^{-1} για το κράμα $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_{17.5}\text{Cu}_{32.5}\text{P}_{20}$ [27]. Οι ύαλοι οξειδίου ωστόσο μπορούν να δημιουργηθούν σε ακόμα χαμηλότερους ρυθμούς ψύξης έως 10^{-5} K s^{-1} .

1.1.5 Εμπειρικοί Κανόνες σε σχέση με την ικανότητα σχηματισμού υάλου

Στην προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού σχηματισμού ΜΥ θεσπίστηκαν τρεις εμπειρικοί κανόνες που καθιερώθηκαν ως αντανάκλαση πειραματικών παρατηρήσεων σχετικά με την ικανότητα σχηματισμού υάλου [28]. Αυτοί οι κανόνες είναι οι εξής:

- Απαιτήση τριών ή περισσότερων στοιχείων για τον σχηματισμό ΜΥ.
- Σημαντική διαφορά στους λόγους των ατομικών μαζών πάνω από 12% μεταξύ των τριών κύριων συνθετικών στοιχείων.
- Αρνητικές ενθαλπίες μείξης μεταξύ των τριών κυρίων συνθετικών στοιχείων.

Εκτός από τους τρεις εμπειρικούς κανόνες που έχουν καθιερωθεί για την διερεύνηση των μεταλλικών υάλων όσον αφορά το GFA, ένας ακόμα βασικός παράγοντας που επη-



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα φάσης του κράματος Cu-Zr

ρεάζει το GFA είναι ο λόγος e/a [29] όπου e είναι το σθένος ή καλύτερα το ηλεκτρονιακό φορτίο στη στάθμη Fermi και a είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το μοντέλο αυτό αντιμετωπίζει τις ΜΥ σαν να βρίσκονται στην υγρή κατάσταση [30], μια αρκετά καλή προσέγγιση, μιας και οι ΜΥ έχουν παραχθεί από την υγρή κατάσταση, μέσω ταχείας ψύξης. Έχει δειχθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο συγκεκριμένος λόγος τόσο πιο σταθερή είναι η ΜΥ [31].

1.1.6 Κριτήρια Επιλογής της Μεταλλικής Υάλλου Cu-Zr

Η ανακάλυψη δυαδικών κραμάτων ήρθε να αναθεωρήσει την υπάρχουσα ως τότε απαίτηση τριών τουλάχιστον στοιχείων για σχηματισμό ΜΥ. Τα δυαδικά κράματα προκάλεσαν αμέσως το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της απλότητας στην μελέτη τους και της εξίσου μεγάλης ικανότητας σχηματισμού ΜΥ (GFA) σε σχέση με τα πιο σύνθετα κράματα.

Σε σύγκριση με άλλα δυαδικά κράματα, οι ΜΥ CuZr παρά την σχετικά αδύναμη αλληλεπίδραση των στοιχείων τους ($\Delta H = -23 \text{ kJ/mol}$) [32], επιδεικνύουν μια τάση να περνούν στην υαλώδη κατάσταση σε ένα μεγάλο εύρος σύστασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως βάση για ένα μεγάλο αριθμό άμορφων (bulk) υλικών όπως Cu-Zr-Al, Cu-Zr-Ni, Cu-Zr-B, Cu-Zr-Ga, Cu-Zr-Al-Ni, Cu-Zr-Al-Co-Ni, Cu-Zr-

Al-Ni-Pd, Cu-Zr-Ti-Ni-Be [33] [34] κ.α. Επιπλέον, το διάγραμμα φάσης είναι γνωστό καθιστώντας περισσότερο εύκολη τη μελέτη και ανάλυσή του, σχήμα 1.4. Το συγκεκριμένο δυαδικό κράμα έχει σημαντική διαφορά στους λόγους των ατομικών μαζών 12.8% και έχει ενθαλπία μείξης αρνητική ίση με -23kJ/mol όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Το συγκεκριμένο κράμα ικανοποιεί λοιπόν τους δύο από τους τρεις εμπειρικούς κανόνες του GFA [33]. Παρότι το Cu-Zr δεν επιδεικνύει μεγάλο GFA, όταν χρησιμοποιείται σαν βάση για πιο σύνθετα κράματα, όπως τα προαναφερθέντα, τα παραγόμενα κράματα έχουν αρκετά μεγάλο GFA. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω τα τελευταία χρόνια είναι αποδεκτό ότι η μικροδομή των ΜΥ Cu-Zr παρουσιάζει μια τάξη μικρής-μεσαίας εμβέλειας, που οφείλεται στην ύπαρξη νανοσυσσωμάτων. Τα συγκεκριμένα νανοσυσσωματώματα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των ΜΥ και κυρίως στις μηχανικές τους ιδιότητες. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα μελετηθούν νανοσυσσωματώματα και παρότι έχουν από μόνα τους πολύ μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, η μελέτη τους θα γίνει με στόχο την κατανόηση του ρόλου τους στις ΜΥ.

1.2 Νανοσυσσωματώματα

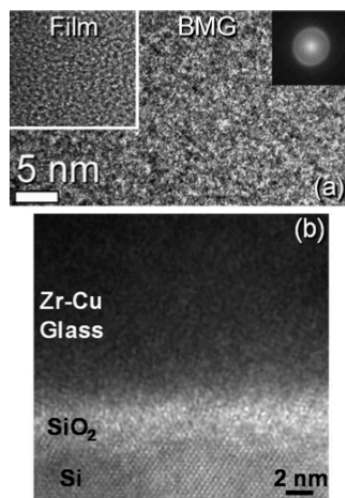
Με τον όρο Νανοσυσσωματώματα (ΝΣ) εννοούμε συσσωματώματα ατόμων με διαστάσεις στη νανοκλίμακα 10^{-9} m. Συνεπώς, με τον όρο νανοσυσσωμάτωμα μπορούμε να αναφερθούμε το πολύ σε μερικές χιλιάδες άτομα ενώ για μεγαλύτερα συστήματα θεωρούμε πως έχουμε συστήματα όγκου. Η έλλειψη περιοδικότητας καθώς επίσης και ο υψηλός λόγος επιφανείας ανά όγκο προσδίδουν στα ΝΣ ιδιότητες οι οποίες δεν συναντούνται στα συστήματα όγκου. Έχουν βρεθεί ΝΣ από πολλούς διαφορετικούς τύπους ατόμων και μελετώντας τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούμε να κατανοήσουμε την εξέλιξη διαφόρων φυσικών ποσοτήτων καθώς κινούμαστε από την ατομική κλίμακα προς τα συστήματα όγκου. Ακόμα πολλά ΝΣ έχουν βρεθεί μέσα στα συστήματα όγκου. Για παράδειγμα στις ΜΥ έχουν βρεθεί κυρίως εικοσάεδρα ΝΣ και μάλιστα αυτά θεωρούνται ως οι κύριοι δομικοί λίθοι των ΜΥ [11] [35].

1.2.1 Μέθοδος Χαρακτηρισμού-Μικροσκοπία

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την μελέτη αυτών των συστημάτων είναι η μικροσκοπία TEM ή TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας σχήμα 1.5. Είναι γνωστό ότι η μικροσκοπία μπορεί να δώσει πολύ λεπτομερείς εικόνες ακόμα και σε μικρά δείγματα, για αυτό λοιπόν θεωρείται ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στον τομέα χαρακτηρισμού ΝΣ.

Όπως όλες οι μέθοδοι χαρακτηρισμού έτσι και η μικροσκοπία έχει και κάποια μειονεκτήματα:

- Είναι πιθανό η ηλεκτρονιακή δέσμη να αλληλεπιδρά με το δείγμα
- Οι τρισδιάστατες δομές των ΝΣ απεικονίζονται στις δύο διαστάσεις
- Είναι πολύ δύσκολο να προετοιμαστεί και να μελετηθεί το δείγμα γιατί συνήθως χρειάζονται συνθήκες κενού.



Σχήμα 1.5: Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Υψηλής Ανάλυσης σε δείγματα ΜΥ που δείχνει την άμορφη δομή τους.

Χρησιμοποιώντας μικροσκοπία STM/SEM μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος καθώς και το σχήμα των ΝΣ. Από την άλλη πλευρά υπάρχει η μικροσκοπία AFM που είναι μια μηχανική μέθοδος. Η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται από μια ακίδα καταγράφοντας τις διαφορές στο ύψος του ΝΣ. Το πλεονέκτημά της έναντι της μεθόδου STM είναι πως μπορεί να εφαρμοστεί και σε μη αγώγιμα δείγματα. Το μειονέκτημά της είναι ότι σε περίπτωση που δύο ΝΣ είναι σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους θα δυσκολευτεί να τα ξεχωρίσει και επίσης είναι πολύ δύσκολο να προσδιορίσει τη διάμετρο του ΝΣ.

1.2.2 Μέθοδος Χαρακτηρισμού-Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό μεταλλικών καθώς και ημιαγώγιμων ΝΣ με συντονισμό πλασμονίων στο ορατό φάσμα και μέσω αυτής μπορούμε να βρούμε το μέγεθος καθώς και το εύρος της συσσωμάτωσης των ΝΣ. Από την άλλη πλευρά η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται συνήθως για την μελέτη της επιφανειακής δομής αυτών των ΝΣ. Ένας εύκολος τρόπος χαρακτηρισμού είναι μέσω της δέσμευσης CO από το ΝΣ γιατί το CO προσροφάται πολύ εύκολα και έχει και χαρακτηριστικές δονητικές ιδιότητες στα $1800-2100\text{ cm}^{-1}$ πάνω στο ΝΣ. Η δεσμική ενέργεια καθώς και η ηλεκτρονιακή δομή των ΝΣ μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PE όπου φως συγκεκριμένης συχνότητας διαπερνά την ακτίνα των ΝΣ και στη συνέχεια μετράται η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται.

1.2.3 Ιδιότητες

Τα ΝΣ παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον διότι είναι μια γέφυρα ανάμεσα στα συστήματα όγκου και στις μοριακές δομές. Στα συστήματα όγκου οι ιδιότητες είναι αμετάβλητες σε σχέση με το μέγεθός τους. Από την άλλη στα ΝΣ έχουν παρατηρη-

θεί μεταβολές των ιδιοτήτων τους καθώς μεταβάλλεται το μέγεθός τους. Έτσι οι ιδιότητες των υλικών αλλάζουν καθώς πλησιάζουμε την νανοκλίμακα και καθώς το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια του υλικού γίνεται αρκετά μεγάλο. Για συστήματα όγκου μεγαλύτερα του μm (10^{-6}m) το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού είναι σημαντικό αν συγκριθεί με τον αριθμό των ατόμων του υλικού. Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που έχουν τα ΝΣ οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό στην μεγάλη επιφάνειά τους.

Τα ΝΣ πολλές φορές παρουσιάζουν και απροσδόκητες οπτικές ιδιότητες επειδή είναι αρκετά μικρά και περιορίζουν τα ηλεκτρόνια τους σε μικρό χώρο με συνέπεια τη δημιουργία κβαντικών φαινομένων. Για παράδειγμα ΝΣ χρυσού φαίνονται από βαθύ κόκκινο έως μαύρο όταν βρίσκονται μέσα σε διάλυμα. Επίσης, ΝΣ κίτρινου χρυσού και γκρι Si είναι κόκκινα κάτω από την ακτινοβολία σε χρώμα. Επιπροσθέτως, ΝΣ χρυσού βρέθηκε να λιώνουν σε αρκετά μικρότερες θερμοκρασίες (300°C για ΝΣ 2.5 nm) από το σημείο τήξης του Au (1064°C) [36]. Η απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας είναι σημαντικά υψηλότερη στα υλικά που απαρτίζονται από ΝΣ. Το σχήμα καθώς και το μέγεθος των συγκεκριμένων ΝΣ παίζει μεγάλο ρόλο στο ποσοστό της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Βέβαια, δεν είναι πάντα επιθυμητές οι αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού. Για παράδειγμα στα φερομαγνητικά υλικά που είναι μικρότερα από 10 nm υπάρχει περίπτωση να αλλάξει ο προσανατολισμός της μαγνήτισής τους μόνο και μόνο από την θερμότητα σε θερμοκρασία δωματίου γεγονός που τα καθιστά ακατάλληλα για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

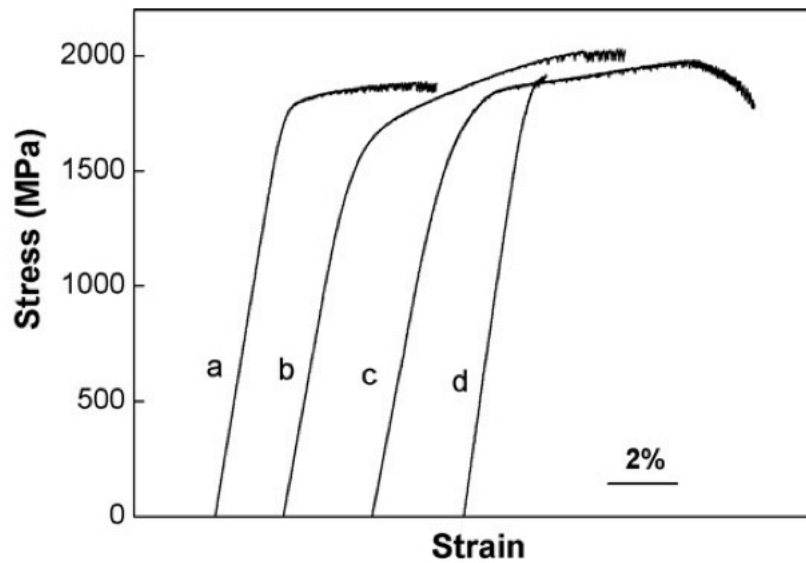
1.3 Παρούσα Κατάσταση

Τα μικρά νανοσυσσωματώματα έχουν βρεθεί στο επίκεντρο πολλών ερευνών τις τελευταίες δεκαετίες λόγω τις αναγκαιότητας κατανόησης τους σε επιστημονικό επίπεδο και της προοπτικής που παρουσιάζουν για την χρησιμοποίησή τους ως νανοτεχνολογικές διατάξεις σε διάφορα πεδία όπως:

- καταλύτες
- Στοχευμένη απορρόφηση φαρμάκων
- Οπτοηλεκτρονικές συσκευές

Τα μεταλλικά ΝΣ έχουν βρεθεί να είναι τα πιο κοινού μεγέθους νανοσυσσωματώματα στα μεταβατικά μέταλλα και παρά το γεγονός ότι έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες, κυρίως με τη θεωρία του συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου (DFT), πολλά ζητήματα σχετικά με τη δομή σταθερής κατάστασης καθώς και με τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες παραμένουν αδιευκρίνιστα.

Τα διμεταλλικά ΝΣ παρουσιάζουν ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον διότι οι ιδιότητές τους εξαρτώνται και από τη σύστασή τους και από την τοπολογία του ΝΣ. Επικεντρώνοντας στα 13 ατόμων ΝΣ $\text{Cu}_x\text{Zr}_{13-x}$ με εικοσαεδρική δομή, εκτός από τις άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, είναι σήμερα αποδεκτό ότι αποτελούν την κυρίαρχη βασική δομική μονάδα στις ΜΥ. Όντως πολλές πρόσφατες έρευνες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως καταδεικνύουν το γεγονός ότι τα κυρίαρχα δομικά χαρακτηριστικά αυτών



Σχήμα 1.6: Διάγραμμα θλίψης σε θερμοκρασία δωματίου για MY a) $Cu_{50}Zr_{50}$, b) $Cu_{48}Zr_{48}Al_4$, c) $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ και $Cu_{46.5}Zr_{46.5}Al_7$

των MY μπορούν να αποδοθούν ικανοποιητικά μελετώντας τα μικρά εικοσάεδρα που μπορεί να ακουμπάνε μεταξύ τους ή να είναι αλληλοδιεισδύοντα.

1.3.1 Αντικείμενο Μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Έχει βρεθεί ότι με την αντικατάσταση ενός ατόμου του ΝΣ με ένα τρίτο στοιχείο, για παράδειγμα Al, η MY παρουσιάζει αυξημένη πλαστικότητα (σχήμα 1.6) αλλά και μεγαλύτερο GFA [37]. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως Micro Alloying effect (MA).

Ο τρόπος με τον οποίο οι προσμίξεις μέσα στα ΝΣ επηρεάζουν τόσο πολύ τις ιδιότητες τους δεν έχει διερευνηθεί ακόμα σε βάθος.

Έχει βρεθεί ακόμα ότι μέσα στις MY υπάρχουν υπερνανοσυσσωματώματα τα οποία δημιουργούνται από την σύνδεση αυτών των μικρών ΝΣ. Δεν έχει γίνει όμως μια εκτενής μελέτη με το τί συμβαίνει σε αυτά τα διμεταλλικά ΝΣ αν βάλουμε πρόσμιξη από ένα τρίτο στοιχείο ή ακόμα και από ένα τέταρτο στοιχείο. Είναι ακόμα γνωστό ότι η διαδικασία ψύξης ενός μεταλλικού κράματος είναι πολύ σημαντική για την τελική δομή που θα έχει αυτό το υλικό. Αν ψυχθεί πολύ γρήγορα μπορεί να δημιουργηθεί MY ενώ αν η ψύξη είναι αρκετά αργή μπορεί να έχουμε κρυσταλλική δομή ως αποτέλεσμα. Η σύνδεση της διαδικασίας ψύξης με την μικροδομή της MY δεν έχει διερευνηθεί ακόμα σε βάθος. Τέλος, είναι γνωστό ότι οι MY έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες αλλά και πάλι δεν έχουν καταφέρει αυτές οι σημαντικές ιδιότητες να συσχετιστούν με τη μικροδομή των MY, τα εικοσάεδρα ΝΣ.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187(4740):869–870, 1960.
- [2] H.S Chen and D Turnbull. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, 17(8):1021 – 1031, 1969.
- [3] H.S. Chen. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12):1505–1511, 1974.
- [4] A.J. Drehman, A.L. Greer, and D. Turnbull. Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Applied Physics Letters*, 41(8):716–717, 1982.
- [5] H.W. Kui, A.L. Greer, and D. Turnbull. Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Applied Physics Letters*, 45(6):615–616, 1984.
- [6] Akihisa Inoue, Katsumasa Ohtera, Kazuhiko Kita, and Tsuyoshi Masumoto. New amorphous mg-ce-ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 27(12):2248–2251, 1988.
- [7] A. Peker and W.L. Johnson. A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}. *Applied Physics Letters*, 63(17):2342–2344, 1993.
- [8] T.G. Nieh and J. Wadsworth. Homogeneous deformation of bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 54(3):387 – 392, 2006.
- [9] A.R. Yavari. Materials science: A new order for metallic glasses. *Nature*, 439(7075):405–406, 2006.
- [10] C.A. Schuh and A.C. Lund. Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass. *Nature Materials*, 2(7):449–452, 2003.
- [11] A.a Hirata, L.J.a Kang, T.a Fujita, B.b Klumov, K.c Matsue, M.a c Kotani, A.R.a d Yavari, and M.W.a e Chen. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses. *Science*, 341(6144):376–379, 2013.
- [12] D.B. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, and K.F. Kelton. Structural aspects of metallic glasses. *MRS Bulletin*, 32(8):629–634, 2007.

- [13] D.B. Miracle. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, 3(10):697–702, 2004.
- [14] Ch.E. Lekka, A. Ibenskas, A.R. Yavari, and G.A. Evangelakis. Tensile deformation accommodation in microscopic metallic glasses via subnanocluster reconstructions. *Applied Physics Letters*, 91(21), 2007.
- [15] A.E. Lagogianni, G. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. Structural characteristics of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ - x metallic glasses by molecular dynamics simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2):658–661, 2009.
- [16] G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, N. Mattern, and G.A. Evangelakis. On the microstructure of the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ and $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ metallic glasses. *Scripta Materialia*, 62(1):33–36, 2010.
- [17] Ch.E. Lekka. Cu-zr and cu-zr-al clusters: Bonding characteristics and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(SUPPL. 1):S190–S193, 2010.
- [18] Ch.E. Lekka and G.A. Evangelakis. Bonding characteristics and strengthening of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ fundamental clusters upon small Al additions from density functional theory calculations. *Scripta Materialia*, 61(10):974–977, 2009.
- [19] G.B. Bokas, A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. On the role of icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu–Zr metallic glasses by molecular dynamics simulations and density functional theory computations. *Intermetallics*, 43(0):138 – 141, 2013.
- [20] M.H. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5):1164–1169, 1959.
- [21] F.F. Wu, Z.F. Zhang, S.X. Mao, and J. Eckert. Effect of sample size on ductility of metallic glass. *Philosophical Magazine Letters*, 89(3):178–184, 2009.
- [22] P Duwez. Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state. *Trans. ASM*, 60:607–633, 1967.
- [23] P Duwez. *Metallic glasses—Historical background in Glassy Metals I*. Springer, Berlin, Germany, 1981.
- [24] H. Jones. A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future. *Materials Science and Engineering A*, 304-306(1-2):11–19, 2001.
- [25] H.A. Davies and J.B. Hull. Amorphous nickel produced by splat quenching. *Materials Science and Engineering*, 23(2-3):193–198, 1976.
- [26] N. Nishiyama and A. Inoue. Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evaluation of glass-forming ability in Pd-Cu-Ni-P alloys. *Materials Transactions*, 43(8):1913–1917, 2002.

- [27] N. Nishiyama, K. Takenaka, and A. Inoue. Pd30 pt17.5 cu32.5 p20 alloy with low critical cooling rate of 0.067 k/s. *Applied Physics Letters*, 88(12), 2006.
- [28] Akihisa Inoue. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview). *Materials Transactions, JIM*, 36(7):866–875, 1995.
- [29] Jianbing Qiang, Qing Wang, Yingmin Wang, Huogen Huang, Jiang Wu, and Chuang Dong. Formation of e/a-constant phases in the ti–zr–ni–cu system. *Materials Science and Engineering: A*, 449–451(0):565–568, 2007.
- [30] U. Mizutani, T. Takeuchi, and H. Sato. Interpretation of the hume–rothery rule in complex electron compounds: γ -phase cu5zn8 alloy, fk-type al30mg40zn30 and mi-type al68cu7ru17si8 1/1–1/1–1/1 approximants. *Progress in Materials Science*, 49(3–4):227 – 261, 2004.
- [31] Y.M Wang, C.H Shek, J.B Qiang, C.H Wong, W.R Chen, and C Dong. The e/a factor governing the formation and stability of (zr76ni24)1–xalx bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 48(11):1525 – 1529, 2003.
- [32] V. Witusiewicz, I. Arpshofen, and F. Sommer. Thermodynamics of liquid cu-si and cu-zr alloys. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 88(11):866–872, 1997.
- [33] A. Inoue, D. Kawase, A.P. Tsai, T. Zhang, and T. Masumoto. Stability and transformation to crystalline phases of amorphous zralcu alloys with significant supercooled liquid region. *Materials Science and Engineering A*, 178(1-2):255–263, 1994.
- [34] Eckart Kneller, Yunus Khan, and Ursula Gorres. Alloy system copper-zirconium. part ii. crystallization of the glasses from cu//7//0zr//3//0 to cu//2//6zr//7//4. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 77(3):152–163, 1986.
- [35] J. Antonowicz, A. Pietnoczka, T. Drobiazg, G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. Icosahedral order in cu-zr amorphous alloys studied by means of x-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 92(15):1865–1875, 2012.
- [36] Ph. Buffat and J.-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6):2287–2298, 1976.
- [37] T.A. Baser, J. Das, J. Eckert, and M. Baricco. Glass formation and mechanical properties of (cu50zr50)100-xalx (x = 0, 4, 5, 7) bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2):146–149, 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Βασικές αρχές κβαντικής

2.1.1 Εισαγωγή

Η θεωρία του συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου είναι ένα κβαντομηχανικό μοντέλο που χρησιμοποιείται κυρίως στη φυσική και στη χημεία για να διερευνήσει την ηλεκτρονιακή δομή πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα μελετά την αλληλεπίδραση ατόμων και μορίων. Με αυτή τη θεωρία, οι ιδιότητες ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας συναρτησιακά χωρικής εξάρτησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου (DFT) είναι μια από τις περισσότερο διαδεδομένες μεθόδους στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης.

Η μέθοδος DFT έγινε πολύ δημοφιλής σε υπολογισμούς συστημάτων Στερεάς Κατάστασης από το 1970. Ωστόσο, μέχρι την δεκαετία του 1990 δεν θεωρούνταν αρκετά ακριβής μέθοδος για υπολογισμούς κβαντικής χημείας. Σε αυτή τη δεκαετία οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνταν έγιναν περισσότερο ακριβείς, με αποτέλεσμα η μέθοδος DFT να γίνει αποδεκτή σε ευρύτερο κοινό. Μάλιστα δεν ήταν λίγες οι περιπτώσεις στις οποίες τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούσαν απόλυτα με τη θεωρητική μελέτη με τη μέθοδο DFT. Το μειονέκτημα αυτών των υπολογισμών όμως ήταν η μεγάλη απαιτούμενη υπολογιστική ισχύς, η οποία ακόμα και με τα σημερινά δεδομένα (βελτίωση των επιδόσεων των υπολογιστών) είναι πολύ μεγάλη. Η συγκεκριμένη θεωρία προέρχεται από τις θεμελιώδεις αρχές της σύγχρονης φυσικής και χρησιμοποιεί λίγες προσεγγίσεις.

2.1.2 Η χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

Η βασική ποσότητα στη κβαντική μηχανική είναι η κυματοσυνάρτηση ψ . Οι ιδιότητες του συστήματος εξάγονται αν στη συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση ψ δράσει ο κατάλληλος τελεστής. Αυτό στα μαθηματικά εκφράζεται ως:

$$\hat{\psi} \cdot \psi = \ell \cdot \psi \quad (2.1)$$

Στην εξίσωση 2.1 το σύμβολο $\hat{\psi}$ είναι ένας οποιοσδήποτε τελεστής και το ℓ είναι η ιδιοτιμή του συγκεκριμένου τελεστή. Επίσης, είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε ότι το εσωτερικό γινόμενο του ψ με τον συζυγή του $|\psi \cdot \psi^*|$ μας δίνει την πυκνότητα πιθανότητας. Για λόγους απλούστευσης από εδώ και πέρα η πιθανότητα που θα έχει ένα σύστημα να βρεθεί σε κάποια περιοχή θα ισούται με το ολοκλήρωμα του $|\psi|^2$ στη συγκεκριμένη περιοχή. Για ένα εντοπισμένο σωματίδιο η πιθανότητα αυτή, εάν ολοκληρώσουμε σε όλο το χώρο, θα πρέπει να ισούται με 1. Δηλαδή η πιθανότητα το σωματίδιο αυτό να βρεθεί σε όλο το χώρο είναι μονάδα.

Ένας από τους πιο γνωστούς τελεστές στην κβαντική θεωρία είναι η Χαμιλτονιανή $\hat{H}$. Εάν δράσει ο συγκεκριμένος τελεστής $\hat{H}$ πάνω στην κυματοσυνάρτηση ψ τότε θα πάρουμε ως αποτέλεσμα την ενέργεια του συστήματος E .

$$\hat{H} \cdot \psi = E \cdot \psi \quad (2.2)$$

Η εξίσωση 2.2 ονομάζεται εξίσωση Schrödinger και είναι μια από τις βασικότερες εξισώσεις στην σύγχρονη φυσική. Ο τελεστής $\hat{H}$ περιλαμβάνει πέντε συνεισφορές στην τελική ολική ενέργεια του συστήματος (ή μορίου). Περιλαμβάνει:

- Την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Την κινητική ενέργεια των πυρήνων
- Τις ελκτικές δυνάμεις ηλεκτρονίου-πυρήνα
- Τις απωστικές δυνάμεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου
- Τις απωστικές δυνάμεις πυρήνα-πυρήνα

Ο τελεστής της χαμιλτονιανής λοιπόν είναι ο εξής:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.3)$$

Στην εξίσωση 2.3 τα i και j τρέχουν πάνω στα ηλεκτρόνια ενώ τα k και l τρέχουν πάνω στους πυρήνες. $\hbar$ είναι η σταθερά του Planck διαιρεμένη με το 2π , m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, m_k είναι η μάζα του πυρήνα k , ∇^2 είναι ο τελεστής του Laplace, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, Z είναι ο ατομικός αριθμός και r_{ab} είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων a και b . Η κυματοσυνάρτηση ψ είναι συνάρτηση 3n συντεταγμένων και αν δουλεύουμε στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων τότε θα έχουμε την Λαπλασιανή της μορφής:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.4)$$

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε ότι η χαμιλτονιανή 2.3 αποτελείται από όρους κινητικής ενέργειας και όρους δυναμικής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα οι όροι της δυναμικής ενέργειας (τελευταίοι 3 στην εξίσωση 2.3) εμφανίζονται ακριβώς με την ίδια μορφή που είναι γνωστοί και από την κλασική μηχανική. Ωστόσο, η κινητική

ενέργεια ενός κβαντομηχανικού σωματιδίου δεν εκφράζεται ως $\frac{|p|^2}{2m}$ όπως στην κλασική θεώρηση αλλά βρίσκεται ως η ιδιοτιμή του τελεστή της κινητικής ενέργειας:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad (2.5)$$

Γενικά, η εξίσωση 2.2 έχει πολλές αποδεκτές λύσεις ιδιοκαταστάσεων ψ για κάθε μόριο και κάθε μια από αυτές τις ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας E . Συνεπώς, υπάρχει ένα σύνολο από ψ_i με ιδιοενέργειες E_i . Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτές οι συναρτήσεις είναι ορθοκανονικές δηλαδή:

$$\int \psi_i \cdot \psi_j d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

όπου δ_{ij} είναι το δ του Kronecker

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{όταν το } i = j \\ 0 & \text{όταν το } i \neq j \end{cases}$$

Εάν τώρα στην εξίσωση του Schrödinger 2.2 για ένα συγκεκριμένο ψ_i πολλαπλασιάσουμε από τα αριστερά με ψ_j και ολοκληρώσουμε βρίσκουμε:

$$\int \psi_j \hat{H} \psi_i d\vec{r} = \int \psi_j E_i \psi_i d\vec{r} \quad (2.7)$$

Επειδή η ενέργεια E_i είναι πραγματικός σταθερός αριθμός βγαίνει έξω από το ολοκλήρωμα και τελικά η εξίσωση 2.7 γίνεται:

$$\int \psi_j \hat{H} \psi_i d\vec{r} = E_i \delta_{ij} \quad (2.8)$$

2.1.3 Η Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger είναι πολύ δύσκολο να γίνει λόγω της συσχετισμένης κίνησης των σωματιδίων. Όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.3 η $\hat{H}$ περιλαμβάνει ελκτικούς και απωστικούς όρους (κατά ζεύγη σωματιδίων) που σημαίνει ότι κανένα σωματίδιο δεν κινείται ανεξάρτητα από κάποιο άλλο. Για να απλοποιήσουμε αυτό το πρόβλημα λοιπόν, χρησιμοποιούμε την προσέγγιση Born-Oppenheimer [1].

Οι πυρήνες από το μοριακό σύστημα κινούνται πολύ πιο αργά από τα ηλεκτρόνια (οι μάζες των νετρονίων και πρωτονίων είναι περίπου 1800 φορές μεγαλύτερες από τη μάζα των ηλεκτρονίων, στην εξίσωση 2.3 βλέπουμε ότι οι κινητικοί όροι του τελεστή της $\hat{H}$ εξαρτώνται από την μάζα). Συνεπώς, μπορούμε να θεωρήσουμε τους πυρήνες ακίνητους κατά τη διάρκεια κίνησης των ηλεκτρονίων (Δηλαδή καθώς αλλάζει το $\mathbf{r}$, θεωρούμε ότι το $\mathbf{R}$ είναι αμετάβλητο) και η κυματοσυνάρτηση μπορεί να λυθεί μόνο για τα ηλεκτρόνια για σταθερό $\mathbf{R}=\mathbf{R}_a$. Το $\mathbf{R}_a$ είναι μια σταθερή τιμή συνεπώς, η κυματοσυνάρτηση έχει παραμετρική εξάρτηση από το $\mathbf{R}$ κατά τη διάρκεια κίνησης των ηλεκτρονίων. Άρα από το τελεστή της Χαμιλτονιανής μπορούμε να απαλείψουμε τον κινητικό όρο των πυρήνων. Η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από τις θέσεις των πυρήνων καθώς και από τις θέσεις των ηλεκτρονίων $\mathbf{R}$ και $\mathbf{r}$ αντίστοιχα. Τέλος, η απωστική

ενέργεια των πυρήνων μπορεί να θεωρηθεί απλά σαν μια σταθερά (εξωτερικό δυναμικό) η οποία εξαρτάται μόνο από την γεωμετρία του συστήματος. Συνεπώς, μπορούμε να ξαναγράψουμε την εξίσωση της χαμιλτονιανής ως:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.9)$$

Αρα από τη λύση της εξίσωσης 2.9 βρίσκω την κυματοσυνάρτηση του συστήματος καθώς επίσης και την ενέργεια του συστήματος η οποία θα αποτελείται από δύο όρους το εξωτερικό δυναμικό E_{nuc} και την ενέργεια των ηλεκτρονίων E_{ele} .

$$E_{nuc} = \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.10)$$

Σε αυτό το σημείο ως κυματοσυνάρτηση ψ θεωρούμε την κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων που εξαρτάται από τις καρτεσιανές συντεταγμένες του κάθε ηλεκτρονίου καθώς και από τους προσανατολισμούς του spin δηλαδή:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R_a) \quad (2.11)$$

Η τιμή της ενέργειας που θα βρούμε από τη λύση της χρόνο-ανεξάρτητης εξίσωσης του *Schrödinger* ονομάζεται ενέργεια θεμελιώδους καταστάσεως.

2.1.4 Το θεώρημα μεταβολών

Η κβαντική θεωρία προβλέπει ότι αν κάποιος γνωρίζει την κυματοσυνάρτηση ενός οποιουδήποτε μορίου μπορεί να υπολογίσει οποιαδήποτε φυσική ποσότητα επιθυμεί απλά και μόνο δρώντας πάνω στην κυματοσυνάρτηση το κατάλληλο τελεστή 2.1. Συνεπώς, θα μπορούσαμε να γνωρίζουμε επακριβώς την ενέργεια ή οποιαδήποτε άλλη φυσική ποσότητα ενός συστήματος. Δυστυχώς όμως καμία από τις παραπάνω εξισώσεις δεν είναι ικανή να μας προσφέρει το ορθοκανονικό σύνολο των μοριακών κυματοσυναρτήσεων. Ας θεωρήσουμε ότι μπορούμε να διαλέξουμε μια συνάρτηση Φ , που είναι όντως μια αποδεκτή συνάρτηση του συστήματος και μπορεί να δράσει πάνω της η $\hat{\mathcal{H}}$. Αφού ορίσαμε ότι όλες οι ορθοκανονικές κυματοσυναρτήσεις ψ_i είναι γνωστές (πιθανώς άπειρες), η συνάρτηση Φ πρέπει να είναι γραμμικός συνδυασμός των ψ_i :

$$\Phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (2.12)$$

φυσικά ακόμα δε γνωρίζουμε τις ξεχωριστές κυματοσυναρτήσεις ψ_i οπότε δεν γνωρίζουμε ούτε τους συντελεστές c_i . Ωστόσο, λόγω της συνθήκης κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης Φ έχουμε περιορισμό των συγκεκριμένων συντελεστών. Πιο συγκεκριμένα:

$$\begin{aligned}
\int \Phi^2 d\vec{r} = 1 &= \int \sum_i c_i \psi_i \sum_j c_j \psi_j d\vec{r} \\
&= \sum_{ij} c_i c_j \int \psi_i \psi_j d\vec{r} \\
&= \sum_{ij} c_i c_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i c_i^2
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να βρούμε την ενέργεια που σχετίζεται με την συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση Φ :

$$\begin{aligned}
\int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r} &= \int \left(\sum_i c_i \psi_i \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\vec{r} \\
&= \sum_{ij} c_i c_j \int \psi_i \hat{H} \psi_j d\vec{r} \\
&= \sum_{ij} c_i c_j E_j \delta_{ij} \\
&= \sum_i c_i^2 E_i
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Συνεπώς, η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης Φ προσδιορίζεται από όλους τους συντελεστές c_i (οι οποίοι μας δείχνουν πώς συνδυάζονται οι ορθοκανονικές συναρτήσεις ψ_i ώστε να φτιαχτεί η Φ). Παρόλο ότι δε γνωρίζουμε καμία τιμή για αυτές τις ποσότητες, αυτό που είναι σίγουρο είναι ότι πρέπει να υπάρχει ένα όριο στη μικρότερη τιμή της ενέργειας που μπορούμε να βρούμε. Αυτή η ενέργεια είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης E_0 . Εάν συνδυάσουμε τις εξισώσεις 2.13 και 2.14 βρίσκουμε:

$$\begin{aligned}
\int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r} &= \sum_i c_i^2 (E_i) = \\
&= \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) + \sum_i c_i^2 E_0 \Rightarrow \\
\Rightarrow \int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r} &= \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) + E_0 \sum_i c_i^2 \Rightarrow \\
\Rightarrow \int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r} - E_0 \sum_i c_i^2 &= \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \geq 0 \\
\Rightarrow \int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r} - E_0 \int \Phi^2 d\vec{r} &\geq 0 \Rightarrow \\
\Rightarrow \frac{\int \Phi \hat{H} \Phi d\vec{r}}{\int \Phi^2 d\vec{r}} &\geq E_0
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Η εξίσωση 2.15 είναι πάρα πολύ σημαντική. Εάν ψάχνουμε την καλύτερη κυματοσυνάρτηση για να ορίσουμε τη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος, τότε μπορούμε να κρίνουμε την ποιότητα της κυματοσυνάρτησης κοιτώντας τις σχετικές ενέργειες. Όσο χαμηλότερη ενέργεια έχουμε, τόσο καλύτερη κυματοσυνάρτηση έχουμε επιλέξει. Συνεπώς, για να βρούμε την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης θα πρέπει να παραγωγίσουμε το αριστερό μέλος της 2.15 και να βρούμε που υπάρχει ελάχιστο. Αυτή θα θεωρήσουμε και την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης.

2.1.5 Η Προσέγγιση Hartree-Fock

Ακόμα και μετά την προσέγγιση Born-Oppenheimer όμως είναι πολύ δύσκολο να ευρεθεί η κυματοσυνάρτηση για όλα τα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, το επόμενο βήμα είναι να προσπαθήσουμε να διαχωρίσουμε την κυματοσυνάρτηση όλων των ηλεκτρονίων σε ένα υποσύνολο το οποίο όμως ταυτόχρονα να προσφέρει μια λογική προσέγγιση της πραγματικής κυματοσυνάρτησης. Ο Hartree ήταν ο πρώτος που θεώρησε ότι αντί να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger για n ηλεκτρόνια μπορούμε να λύσουμε n εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα μέσο δυναμικό αλληλεπίδρασης. Μέσα σε αυτό το δυναμικό υπάρχει η συνεισφορά των ιόντων καθώς και η συνεισφορά όλων των υπολοίπων ηλεκτρονίων του συστήματος (U_H).

Όμως, στην προσέγγιση Hartree δεν περιλαμβάνονται κάποιες σημαντικές ιδιότητες των κυματοσυναρτήσεων. Εάν δύο ηλεκτρόνια ίδιου spin αλλάξουν μεταξύ τους θέση, τότε η κυματοσυνάρτηση ψ πρέπει να αλλάξει πρόσημο. Αυτή η ιδιότητα είναι γνωστή ως ιδιότητα ανταλλαγής και προέρχεται από την αρχή του Pauli. Επιπλέον, κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται από την κίνηση κάθε ενός από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια του συστήματος. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται ιδιότητα συσχετισμού.

Σύμφωνα με την προσέγγιση Hartree-Fock αυτό επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση της κυματοσυνάρτησης N ηλεκτρονίων από ένα αντισυμμετρικό γινόμενο N κυματοσυναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου $\psi_{el_i}(\vec{r}_i)$. Αυτό το γινόμενο είναι γνωστό ως διακρίνουσα Slater [2]:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{el_1}(\vec{r}_1) & \psi_{el_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{el_n}(\vec{r}_1) \\ \psi_{el_1}(\vec{r}_2) & \psi_{el_2}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{el_n}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{el_1}(\vec{r}_n) & \psi_{el_2}(\vec{r}_n) & \dots & \psi_{el_n}(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

όπου το N είναι ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Αυτός ο πίνακας έχει την επιθυμητή ιδιότητα, καθώς το να αλλάξουμε τις θέσεις δύο ηλεκτρονίων είναι ακριβώς ίδιο με το να ανταλλάξουμε τις συγκεκριμένες στήλες στην παραπάνω σχέση το οποίο έχει συνέπεια να αλλάζει το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης. Η ολική ενέργεια του

συστήματος χρησιμοποιώντας την Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση είναι η εξής

$$\begin{aligned}
E^{HF} &= \langle \psi^{HF} | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \psi^{HF} \rangle \\
&= \sum_i \langle \psi_{el_i} | \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\vec{r}) | \psi_{el_i} \rangle \\
&\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \langle \psi_{el_i} \psi_{el_j} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_{el_i} \psi_{el_j} \rangle \\
&\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \langle \psi_{el_i} \psi_{el_j} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \psi_{el_j} \psi_{el_i} \rangle
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Από εδώ και πέρα την κυματοσυνάρτηση του ενός ηλεκτρονίου θα την συμβολίζουμε με ϕ_i . Τελικά, η εξίσωση HF έχει την εξής μορφή:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) + V_i^{HF}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.17}$$

Ο πρώτος όρος της Χαμιλτονιανής είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος όρος είναι η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-πυρήνα, ο τρίτος όρος είναι η δυναμική ενέργεια ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου Hartree και ο τελευταίος όρος είναι ο όρος της ανταλλαγής. Αυτός ο όρος περιγράφει το φαινόμενο της ανταλλαγής της θέσης των ηλεκτρονίων.

2.2 Συναρτησιακό Πυκνότητας Φορτίου DFT

2.2.1 Από την κυματοσυνάρτηση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ ισούται με:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \phi_i^2 \tag{2.18}$$

Στην εξίσωση 2.18 το άθροισμα τρέχει πάνω σε κάθε μια ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση οπότε ο όρος μέσα στον αθροιστή είναι η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να βρίσκεται στη θέση $\vec{r}$. Ο παράγοντας 2 στη σχέση σχετίζεται με τη στροφορμή των ηλεκτρονίων και την απαγορευτική αρχή του Pauli. Όπως γίνεται αντιληπτό η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου είναι συνάρτηση μόνο 3 συντεταγμένων σε αντίθεση με την κυματοσυνάρτηση που είναι συνάρτηση 3N συντεταγμένων, παρόλα αυτά μπορεί να μας βοηθήσει να βρούμε αρκετές ιδιότητες που μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα πείραμα. Επίσης, ένα ακόμα θετικό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας φορτίου είναι ότι μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Συνεπώς, αν καταφέρναμε για τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος, να αντικαταστήσουμε την κυματοσυνάρτηση με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου, τότε θα απλοποιούσαμε σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα μας γιατί αντί να έχουμε μια συνάρτηση 3N μεταβλητών έχουμε μια συνάρτηση μόνο 3 μεταβλητών.

2.2.2 Μοντέλο Thomas-Fermi

Οι πρώτες προσπάθειες για να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα αντί της κυματοσυνάρτησης για τη μελέτη ατομικών και μοριακών συστημάτων είναι αρκετά παλιά. Για την ακρίβεια το 1927 οι Thomas και Fermi έκαναν τις πρώτες απόπειρες. Η προσέγγισή τους θα αναφερθεί μόνο για ιστορικούς λόγους. Η ενέργεια όπως είδαμε στα προηγούμενα κεφάλαια μπορεί να χωριστεί σε δυναμικούς και κινητικούς όρους. Για να καταφέρουν να χρησιμοποιήσουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σαν την κύρια μεταβλητή τους, η απλούστερη προσέγγιση που μπορούσαν να κάνουν είναι να θεωρήσουν το σύστημα ως κλασικό και σε αυτή την περίπτωση οι όροι της δυναμικής ενέργειας μπορούν να προσδιοριστούν ως εξής. Ο ελκτικός όρος των πυρήνων με την πυκνότητα φορτίου:

$$V_{ne}[n(\vec{r})] = \sum_k \int \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Ο απωστικός όρος της δυναμικής ενέργειας θα ισούται με:

$$V_{ee}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.20)$$

όπου το $\vec{r}_1$ και $\vec{r}_2$ είναι μεταβλητές ολοκλήρωσης που καλύπτουν όλο το χώρο. Ο προσδιορισμός της κινητικής ενέργειας συναρτήσει της πυκνότητας φορτίου είναι δυσκολότερος. Τελικά, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση *Jelium* απέδειξαν μέσω της στατιστικής μηχανικής ότι η κινητική ενέργεια του συστήματος μπορεί να γραφεί σαν συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου με τον εξής τρόπο:

$$T[n(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} \quad (2.21)$$

Σημειώνουμε ότι και οι τρεις αυτές εξισώσεις γράφτηκαν συναρτήσει της $n(\vec{r})$ όπου η n είναι όμως συνάρτηση μόνο 3 καρτεσιανών συντεταγμένων. Μια συνάρτηση που έχει ως μεταβλητή και πάλι μια συνάρτηση ονομάζεται συναρτησιακό. Αυτή ήταν η πρώτη προσπάθεια για να δημιουργηθεί η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου. Η ενέργεια λοιπόν υπολογιζόταν χωρίς να αναφέρεται καθόλου η κυματοσυνάρτηση. Αυτή η προσέγγιση βέβαια με τα σημερινά δεδομένα είναι πολύ ανακριβής και όπως φαίνεται δεν περιλαμβάνει ούτε τους όρους συσχετισμού και αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων για αυτό και τη σημερινή εποχή έχει μόνο ιστορική σημασία.

2.2.3 Θεωρία Hohenberg-Kohn

Η θεωρία που εισήλθε αρχικά από τους Hohenberg και Kohn περιλαμβάνει τις θεωρητικές βάσεις της μεθοδολογίας του DFT. Μπορούμε να συνοψίσουμε την θεωρία αυτή σε τρεις δηλώσεις:

1. Η αναμενόμενη τιμή, οποιασδήποτε πειραματικής τιμής, της θεμελιώδους κατάστασης είναι ένα μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας θεμελιώδους κατάστασης. Για παράδειγμα, η θεμελιώδης κατάσταση της συνολικής ενέργειας του συστήματος μπορεί πάντα να γραφτεί ως $E[n(\vec{r})]$.

2. (Το θεώρημα μεταβολών): Η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος $E[n(\vec{r})]$. Αυτή η δήλωση, μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους καταστάσεως απλά και μόνο δοκιμάζοντας όλες τις πιθανές πυκνότητες και διαλέγοντας αυτή την οποία μας δίνει την χαμηλότερη ενέργεια.
3. Για την τρίτη δήλωση χρειάζεται να ξαναγράψουμε την έκφραση για την ολική ενέργεια. Ο όρος του συναρτησιακού της ενέργειας που σχετίζεται με το εξωτερικό δυναμικό μπορεί να γραφεί μόνος του ενώ οι υπόλοιποι όροι συνοψίζονται σε ένα νέο συναρτησιακό $F[n(\vec{r})]$, το καθολικό συναρτησιακό. Το νέο αυτό συναρτησιακό περιλαμβάνει τους όρους της κινητικής ενέργειας και της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Συνεπώς, το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος μπορεί να γραφτεί ως:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Το συναρτησιακό $F[n(\vec{r})]$ είναι καθολικό, δηλαδή δεν εξαρτάται από το εξωτερικό δυναμικό. Έτσι, ο μαθηματικός τύπος του συναρτησιακού $F[n(\vec{r})]$ θα είναι ο ίδιος ανεξάρτητα από το σύστημα.

Για να συνεχίσουμε παρακάτω, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη θεωρία των Kohn-Sham [3] και να ξαναγράψουμε το καθολικό συναρτησιακό ως:

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.23)$$

Ο πρώτος όρος, είναι η κινητική ενέργεια ενός υποθετικού μη αλληλεπιδρώντος ηλεκτρονιακού αερίου με την ίδια πυκνότητα, ενώ ο δεύτερος όρος είναι ο κλασικός όρος αλληλεπίδρασης Coulomb. Το συναρτησιακό $E_{xc}[n(\vec{r})]$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού. Όλα τα φαινόμενα των πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων περιλαμβάνονται σε αυτό το συναρτησιακό. Για να έχει νόημα ο όρος της κινητικής ενέργειας θα πρέπει η πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ να είναι η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης.

Θεωρητικά, είναι πιθανό να υπολογίσουμε την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.22 καθώς και το θεώρημα μεταβολών (Δεύτερη συνθήκη Hohenberg-Kohn). Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει πρώτα να γνωρίζουμε τα συναρτησιακά $E_{xc}[n(\vec{r})]$ και $T[n(\vec{r})]$ που είναι οι δύο τελευταίοι άγνωστοι στο συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος.

Σχετικά, με την ενέργεια συσχετισμού και ανταλλαγής έχουν αναπτυχθεί πολλές προσεγγίσεις. Ωστόσο, δεν είναι εύκολο να βρούμε την ακριβή συνάρτηση διότι αυτό το συναρτησιακό αφορά στη καρδιά του προβλήματος της αλληλεπίδρασης των πολλών σωματιδίων. Την μεγαλύτερη έκπληξη την προκαλεί το γεγονός, ότι η κινητική ενέργεια του ενός σωματιδίου δεν έχει καταφέρει ακόμα να γραφτεί με μια ακριβή αναλυτική μορφή συναρτήσει της πυκνότητας φορτίου. Αυτός είναι και ο λόγος που τελικά δε χρησιμοποιείται η έκφραση της ολικής ενέργειας απευθείας στη μέθοδο των μεταβολών. Συνεπώς, για την επίλυση του προβλήματος βασιζόμαστε στη μέθοδο των Kohn-Sham.

2.2.4 Εξισώσεις Kohn-Sham

Η βασική ιδέα της θεωρίας των Kohn-Sham είναι να μετασχηματίσουμε το πρόβλημα των πολλών σωματιδίων σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων τα οποία θα έχουν την ίδια πυκνότητα φορτίου θεμελιώδους κατάστασης ακριβώς όπως και το αρχικό σύστημα των πολλών σωματιδίων. Έτσι, χρησιμοποιούμε τη μέθοδο μεταβολών στο συναρτησιακό της ενέργειας των πολλών σωματιδίων 2.22:

$$\begin{aligned} \delta E[n(\vec{r})] &= 0 \\ \mu = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} &= V_{ext} + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \end{aligned} \quad (2.24)$$

όπου μ είναι ο συντελεστής Lagrange και αντιστοιχεί στην απαίτηση ο αριθμός των σωματιδίων να είναι ακέραιος αριθμός. Το μ είναι το χημικό δυναμικό. Τώρα ξανά κάνουμε την ίδια διαδικασία αλλά αυτή τη φορά για το συναρτησιακό της ενέργειας ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων κινούμενα σε ένα εξωτερικό δυναμικό, V_{eff} :

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + \int d^3r V_{eff}(\vec{r})n(\vec{r}) \\ \mu = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Μπορούμε να δούμε ότι η εξίσωση 2.24 μπορεί να γραφτεί με τη μορφή της εξίσωσης 2.25 αν:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.26)$$

Συνεπώς, το V_{eff} είναι ένα ενεργό εξωτερικό δυναμικό στο οποίο κινούνται τα μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Ο τελευταίος όρος της εξίσωσης 2.26 είναι ο όρος ανταλλαγής και συσχετισμού.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.27)$$

Η χρήση του συγκεκριμένου δυναμικού μας επιτρέπει να μετασχηματίσουμε την εξίσωση των πολλών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων σε ένα σύστημα απλών εξισώσεων του ενός σωματιδίου. Τελικά, η Χαμιλτονιανή του ενεργού δυναμικού είναι ίση με:

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Η χρήση της συγκεκριμένης Χαμιλτονιανής μας οδηγεί σε ένα πλήθος συσχετισμένων εξισώσεων που ονομάζονται εξισώσεις Kohn-Sham (KS).

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Οι λύσεις ϵ_i και $\phi_i(\vec{r})$ ονομάζονται ιδιοτιμές Kohn-Sham και ιδιοσυναρτήσεις Kohn-Sham ή τροχιακά. Η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης βρίσκεται από τη σχέση:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

Γνωρίζοντας, την λύση της εξίσωσης 2.29 ο κινητικός όρος T μπορεί να υπολογιστεί ακριβώς αν πολλαπλασιάσουμε την εξίσωση 2.29 με τη $\phi_i^*(\vec{r})$ από τα αριστερά και αθροίσουμε πάνω σε όλα τα i . Οπότε, θα πάρουμε:

$$T = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) = \sum_i \epsilon_i - \int d^3r V_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.31)$$

και έτσι το πρόβλημα του υπολογισμού της τιμής του συναρτησιακού $T[n(\vec{r})]$ λύθηκε. Μόνο με τη χρήση της προσέγγισης των Kohn-Sham μπορεί κάποιος να υπολογίσει τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης στα συστήματα των πολλών σωματιδίων με αρκετή ακρίβεια.

Συνοψίζοντας, όλα τα παραπάνω η ολική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r V_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r}) + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.32)$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω εξίσωση, αντίθετα από αυτό που πιστεύει κάποιος το άθροισμα των Kohn-Sham ιδιοτιμών δεν ισούται με την ολική ενέργεια του συστήματος.

2.2.5 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας φορτίου-LDA

Ο όρος συσχετισμού και ανταλλαγής E_{xc} στο συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος δεν έχει συζητηθεί ακόμα. Από τη στιγμή που δε μπορούμε να υπολογίσουμε με ακρίβεια αυτό τον όρο της ενέργειας, δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι ότι η ενέργεια που θα βρούμε από την ελαχιστοποίηση θα είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Επιπροσθέτως, η πραγματική πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης δεν θα ελαχιστοποιεί απαραίτητα το συναρτησιακό της ενέργειας. Ωστόσο, θα εφαρμόσουμε την μέθοδο μεταβολών και θα θεωρήσουμε την πυκνότητα που θα πάρουμε σαν την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης.

Ο όρος LDA (προσέγγιση τοπικής πυκνότητας) χρησιμοποιήθηκε αρχικά προσδιορίζοντας οποιαδήποτε προσέγγιση συναρτησιακού πυκνότητας όπου ο όρος της ενέργειας συσχετισμού και ανταλλαγής μπορούσε να υπολογιστεί μόνο από την τιμή της πυκνότητας φορτίου σε αυτό σημείο. Θεωρητικά, η μόνη απαίτηση ήταν η πυκνότητα φορτίου να έχει μια μοναδική τιμή σε κάθε σημείο. Στη συνέχεια όμως αυτός ο όρος συνδέθηκε περισσότερο με το συναρτησιακό συσχετισμού και ανταλλαγής.

Με τη προσέγγιση τοπικής πυκνότητας φορτίου αντικαθίσταται η πραγματική τιμή του όρου της ενέργειας συσχετισμού και ανταλλαγής E_{xc} με το παρακάτω συναρτησιακό της πυκνότητας φορτίου.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.33)$$

όπου $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ είναι η ενέργεια συσχετισμού και ανταλλαγής κάθε σωματιδίου ενός ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου το οποίο έχει πυκνότητα $n(\vec{r})$. Η συγκεκριμένη ενέργεια είναι σταθμισμένη με την πιθανότητα να έχουμε όντως ένα φορτίο $n(\vec{r})$ στη συγκεκριμένη θέση στο χώρο. Το ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο είναι το μοναδικό σύστημα που γνωρίζουμε επακριβώς τον τύπο της ενέργειας συσχετισμού και ανταλλαγής και για αυτό και αυτή η προσέγγιση είναι τόσο δημοφιλής. Το δυναμικό συσχετισμού και ανταλλαγής βρίσκεται από την εξίσωση 2.27. Πολλές εκφράσεις για τον προσδιορισμό του $\epsilon(n)$ έχουν αναπτυχθεί [4–8].

Μπορούμε να γράψουμε το $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ σαν:

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})] \quad (2.34)$$

η ενέργεια ανταλλαγής $\epsilon_x[n(\vec{r})]$ έχει αποδειχθεί από τους Bloch και Dirac στα τέλη της δεκαετίας του 1920 ότι ισούται με:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3n(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.35)$$

Αυτό το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής καλείται συνήθως ως Slater ανταλλαγής και συμβολίζεται με S. Μια τέτοια αναλυτική έκφραση όμως, δεν υπάρχει για τον όρο του συσχετισμού. Για αυτό και έχουν γίνει όλες οι παραπάνω προσπάθειες ώστε να προσεγγιστεί με τη μεγαλύτερη ακρίβεια. Για να υπολογιστεί αυτό το συναρτησιακό έπρεπε να οριστεί μια ακτίνα σφαίρας, μέσα στην οποία υπάρχει ακριβώς ένα ηλεκτρόνιο. Αυτή η ακτίνα βρέθηκε να ισούται με:

$$r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi n(\vec{r})}\right)^{1/3} \quad (2.36)$$

Αφού ορίστηκε αυτή η ακτίνα βρέθηκε ότι ο όρος του συσχετισμού ισούται με:

$$\begin{aligned} E_c(r_s) = & \frac{A}{2} \left[\ln \frac{r_s}{r_s + b\sqrt{r_s} + c} + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b} \right. \\ & - \frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c} \left[\ln \left[\frac{(\sqrt{r_s} - x_0)^2}{r_s + b\sqrt{r_s} + c} \right] \right. \\ & \left. \left. + \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

Επειδή, η μέθοδος LDA εξάγεται από την υπόθεση ότι έχουμε ένα ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο, κάποιος θα περίμενε να μην είναι ιδιαίτερα ακριβής προσέγγιση για όλα τα πραγματικά συστήματα. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι αυτή η μέθοδος είναι αρκετά ακριβής ακόμα και για συστήματα με μεγάλη ανομοιογένεια στην πυκνότητα φορτίου τους. Ο λόγος είναι ότι αφού η συγκεκριμένη προσέγγιση πρέπει να ικανοποιεί τη συνθήκη της διατήρησης του φορτίου, τότε είναι λογικό τα οποιαδήποτε σφάλματα να αλληλοαναιρούνται συστηματικά.

Φυσικά, και η συγκεκριμένη προσέγγιση έχει μερικά συστηματικά σφάλματα. Για παράδειγμα είναι γνωστό ότι με την LDA έχουμε υπέρ εκτίμηση των δεσμών, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε μικρές πλεγματικές σταθερές και μεγάλα μέτρα υδροστατικής πίεσης. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφέρουμε ότι όλα τα συναρτησιακά που

χρησιμοποιούνται, είναι συναρτησιακά της πυκνότητας φορτίου με στροφορμή, ώστε να περιλαμβάνουν και τον βαθμό ελευθερίας της στροφορμής. Τα συναρτησιακά της πυκνότητας φορτίου με στροφορμή, ουσιαστικά περιλαμβάνουν δύο όρους της πυκνότητας φορτίου μια με στροφορμή πάνω και μια με στροφορμή κάτω. Έτσι η μέθοδος αυτή ονομάζεται LSDA.

2.2.6 Προσέγγιση Γενικευμένης Παραγώγου-GGA

Λόγω των συστηματικών σφαλμάτων στην LDA έγινε μια προσπάθεια να επεκταθεί η συγκεκριμένη θεωρία και να περιλαμβάνει εκτός από την τοπική τιμή της πυκνότητας φορτίου και την παράγωγο της πυκνότητας φορτίου σε κάθε σημείο στο χώρο. Έτσι, μπήκε ένας ακόμα όρος στην ενέργεια συσχετισμού και ανταλλαγής, ο όρος της παραγώγου του $n[\vec{r}]$. Τα περισσότερα διορθωμένα συναρτησιακά απλά περιλαμβάνουν έναν ακόμα όρο στο συναρτησιακό της LDA.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = E_{xc}^{LSDA}[n(\vec{r})] + \Delta E_{xc}[n(\vec{r})] \left[\frac{|\nabla n(\vec{r})|}{n^{4/3}(\vec{r})} \right] \quad (2.38)$$

Το πρώτο ευρέως γνωστό συναρτησιακό το έφτιαξε ο Becke [9] και είναι γνωστό ως 'B'. Στη συνέχεια, πολλά καινούρια συναρτησιακά δημιουργήθηκαν:

- 'FT97' [10]
- 'PW91' [11]
- 'CAM(A) και CAM(B)' [12]
- 'LG' [13]
- 'PBE' [14]

Τα επόμενα χρόνια, ξεκίνησαν να δημιουργούνται υβριδικά συναρτησιακά τα οποία έδιναν ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό της ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης αλλά στους υπολογισμούς μας δεν τα χρησιμοποιήσαμε οπότε δε θα αναφερθούμε σε αυτά.

2.2.7 Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών-LCAO

Οι εξισώσεις Kohn-Sham που είδαμε παραπάνω 2.29 είναι ένα σύστημα περίπλοκων συνδεδεμένων εξισώσεων, που για την επίλυσή τους πρέπει να χρησιμοποιήσουμε έναν υπολογιστικά αποδοτικό τρόπο. Από την επίλυση αυτών των εξισώσεων βρίσκουμε τα μοριακά τροχιακά της θεμελιώδους καταστάσεως που σχετίζονται με το V_{xc} . Θεωρητικά, ένας καθαρά αριθμητικός υπολογισμός για την επίλυση αυτών των εξισώσεων είναι εφικτός. Ωστόσο, οι καθαρά αριθμητικοί υπολογισμοί είναι πολύ απαιτητικοί και συνεπώς δεν ενδείκνυνται για υπολογισμούς ρουτίνας. Για αυτό το λόγο, η πλειονότητα των υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου με χρήση εξισώσεων Kohn-Sham, χρησιμοποιούν το γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών που είναι επέκταση των μοριακών τροχιακών KS. Την εισαγωγή αυτής της μεθόδου την

έκανε ο Roothaan το 1951, στο πλαίσιο της μεθόδου Hartree-Fock [15]. Στην προσέγγιση LCAO εισάγουμε ένα σύνολο από L προκαθορισμένες συναρτήσεις βάσεις η_μ και επεκτείνουμε γραμμικά τα KS τροχιακά σαν:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (2.39)$$

Εάν το σύνολο των συναρτήσεων η_{mu} ήταν ολοκληρωμένο, δηλαδή το $L=\infty$, κάθε συνάρτηση ϕ_i θα μπορούσε να περιγραφεί πλήρως από την εξίσωση 2.39. Βέβαια, στην πραγματικότητα το L δεν είναι άπειρο και έτσι είναι πολύ σημαντικό να διαλέξουμε σωστές συναρτήσεις βάσης, έτσι ώστε ο γραμμικός συνδυασμός αυτών των εξισώσεων να παριστάνει ικανοποιητικά τα KS τροχιακά. Ο λόγος που κάνουμε αυτή την προσέγγιση είναι διότι απλοποιούμε το πρόβλημα βελτιστοποίησης, από ένα μη γραμμικό πρόβλημα σε ένα γραμμικό με μοναδικές μεταβλητές τους συντελεστές $c_{\mu i}$. Όταν ανακαλύφθηκε η μέθοδος LCAO, ως συναρτήσεις βάσης χρησιμοποιούνταν τα ατομικά τροχιακά από το άτομο του H για αρχικές συνθήκες. Τη σημερινή εποχή, χρησιμοποιούνται συναρτήσεις βάσης που επιλέχθηκαν με πιο πραγματικά κριτήρια.

Ένα άλλο σύνολο συναρτήσεων που είναι πολύ διάσημο αυτή την εποχή είναι τα αριθμητικά ατομικά τροχιακά (Numerical Atomic Orbitals-NAO). Αυτές οι συναρτήσεις είναι αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων KS για ένα απομονωμένο άτομο. Εάν τοποθετήσουμε την εξίσωση 2.39 στην εξίσωση 2.29 έχουμε:

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r}) \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu(\vec{r}_1) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}] \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu(\vec{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu(\vec{r}_1) \quad (2.40)$$

Εάν στη συνέχεια, πολλαπλασιάσουμε με η_ν από τα αριστερά και ολοκληρώσουμε σε όλο το χώρο θα πάρουμε:

$$\sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}_1) \hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r}_1) c_{\mu i} \eta_\mu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \int \eta_\nu(\vec{r}_1) \eta_\mu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \text{ για } 1 \leq i \leq L \quad (2.41)$$

Τα ολοκληρώματα και στα δύο μέλη της εξίσωσης ορίζουν δύο πίνακες. Στην αριστερή πλευρά έχουμε:

$$F_{\mu\nu} = \int \eta_\nu(\vec{r}_1) \hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r}) \eta_\mu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.42)$$

Ενώ στην δεξιά πλευρά έχουμε:

$$S_{\mu\nu} = \int \eta_\nu(\vec{r}_1) \eta_\mu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.43)$$

και οι δύο πίνακες είναι $L \cdot L$ διαστάσεων και είναι και οι δύο συμμετρικοί πίνακες. Φτιάχνοντας τώρα δύο ακόμα πίνακες για τις ιδιοτιμές καθώς και για τα c έχουμε:

$$C = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1L} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{L1} & c_{L2} & \dots & c_{LL} \end{vmatrix}$$

$$\epsilon = \begin{vmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_L \end{vmatrix}$$

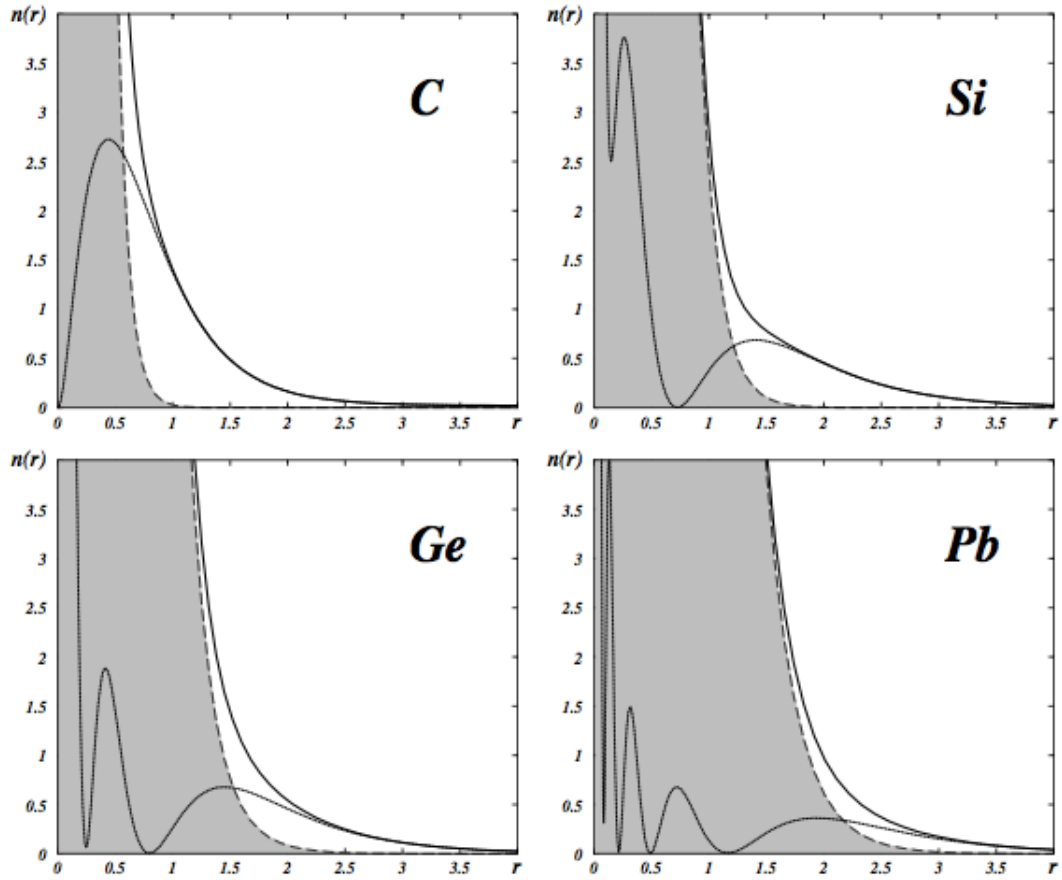
Οπότε μπορούμε να ξαναγράψουμε την εξίσωση 2.41 σαν μια εξίσωση πινάκων ως:

$$F_{\mu\nu}C = S_{\mu\nu}C\epsilon \quad (2.44)$$

Έτσι, μέσα από τη χρήση της LCAO έχουμε μετατρέψει το μη γραμμικό πρόβλημα, που απαιτούσε την επίλυση συζευγμένων εξισώσεων (με παραγώγους και ολοκληρώματα), σε ένα γραμμικό πρόβλημα που μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση γραμμικής άλγεβρας και μπορεί σχετικά εύκολα να επιλυθεί.

2.2.8 Το δυναμικό του Ιόντος

Μέχρι τώρα έχουμε δει πώς μπορούμε να μετατρέψουμε την πολλών σωματιδίων εξίσωση του Schrödinger σε ένα σύνολο εξισώσεων ενός ηλεκτρονίου που να εξαρτώνται από την πυκνότητα φορτίου. Αυτό το σύνολο εξισώσεων μπορεί να επιλυθεί αν χρησιμοποιήσουμε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όταν τοποθετήσουμε τα άτομα στο στερεό τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν σε δεσμούς, οπότε μπορούμε να δώσουμε έμφαση στα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων. Όταν λύνουμε τις εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου χρειάζεται να προσδιορίσουμε το δυναμικό του ιόντος. Ο διαχωρισμός της ατομικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, στους όρους της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σθένους και ηλεκτρονιακής πυκνότητας εσωτερικών ηλεκτρονίων φαίνεται στην σχήμα 2.1 για τέσσερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Είναι φανερό από αυτή την εικόνα, ότι η συνεισφορά των ηλεκτρονίων σθένους στην ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι μηδενική στην περιοχή του πυρήνα και από εκεί και μετά είναι η κυρίαρχη. Εξαιτίας, αυτής της διαφοράς μεταξύ των εσωτερικών ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων σθένους, δημιουργήθηκε μια πολύ αποτελεσματική προσέγγιση, με σκοπό τον διαχωρισμό των εσωτερικών ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόνια σθένους. Αυτή η προσέγγιση είναι γνωστή ως μέθοδος ψευδοδυναμικού (pseudopotential method). Χρησιμοποιούμε το ψευδοδυναμικό γιατί θέλουμε να αντικαταστήσουμε τα περίπλοκα φαινόμενα της κίνησης των εσωτερικών ηλεκτρονίων του ατόμου με ένα ενεργό δυναμικό ή ψευδοδυναμικό, που περιλαμβάνει ένα τροποποιημένο όρο για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια αντί για την αλληλεπίδραση Coulomb. Οι Phillips και Kleinman πρώτοι δημιούργησαν τις θεωρητικές βάσεις της συγκεκριμένης μεθόδου [16]. Τελικά, με αυτή τη προσέγγιση



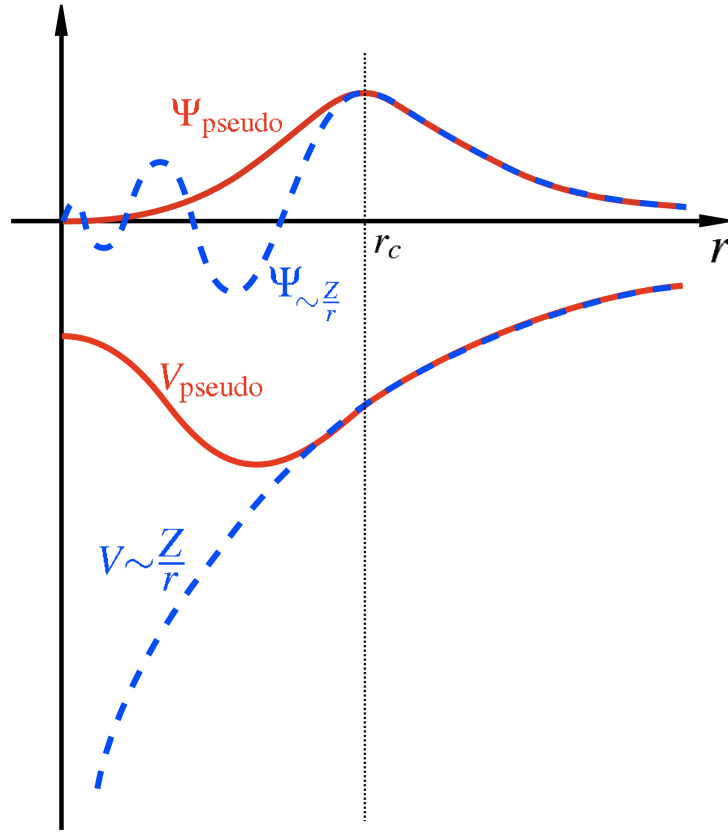
Σχήμα 2.1: Πυκνότητα ηλεκτρονίων συναρτήσει της ακτινικής απόστασης από τον πυρήνα σε $\text{\AA}$, για τέσσερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα C ($Z=6$), Si ($Z=14$), Ge ($Z=32$) και Pb ($Z=82$). Σε κάθε περίπτωση, η διακεκομμένη γραμμή με την σκιαγραφημένη περιοχή παριστάνει την πυκνότητα φορτίου των εσωτερικών ηλεκτρονίων, ενώ με συνεχόμενη γραμμή παριστάνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων σθένους καθώς και η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων (εσωτερικά+σθένους).

θεωρούμε τα εσωτερικά ηλεκτρόνια "παγωμένα" και σαν ένα σωματίδιο μαζί με τον πυρήνα.

Για να δημιουργήσουμε το ψευδοδυναμικό για ένα συγκεκριμένο άτομο το θεωρούμε ως απομονωμένο και λύνουμε τις παραπάνω εξισώσεις του ενός ηλεκτρονίου για όλα τα ηλεκτρόνια θεωρώντας εξωτερικό δυναμικό, το δυναμικό του πυρήνα. Στη συνέχεια ξεχωρίζουμε τις δύο κυματοσυναρτήσεις για τα ηλεκτρόνια σθένους και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Με ϕ^v προσδιορίζουμε τα ηλεκτρόνια σθένους και με ϕ^c τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Αυτές πρέπει να υπακούσουν στην εξίσωση του Schrödinger οπότε:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r})\phi^v(\vec{r}) &= \epsilon^v \phi^v(\vec{r}) \\ \hat{\mathcal{H}}_{eff}(\vec{r})\phi^c(\vec{r}) &= \epsilon^c \phi^c(\vec{r})\end{aligned}\tag{2.45}$$

Οι λόγοι που χρησιμοποιούμε αυτή την προσέγγιση είναι οι εξής:



Σχήμα 2.2: Σύγκριση μιας κυματοσυνάρτησης κάτω από την επίδραση ενός δυναμικού *Coulomb* (μπλε) και ενός ψευδοδυναμικού (κόκκινο). Η πραγματική και η ψευδό κυματοσυνάρτηση καθώς και τα δυναμικά ταιριάζουν όπως φαίνεται πάνω από μια συγκεκριμένη ακτίνα r_c

- Η μείωση του μεγέθους της βάσης
- Η μείωση του αριθμού των ηλεκτρονίων
- Συνεπώς, πιο εύκολη λύση του προβλήματος μας

Τώρα δημιουργούμε ένα ψευδο-σθένους τροχιακό x_v συνδυάζοντας τα εσωτερικά τροχιακά με τα τροχιακά σθένους ϕ_v [16].

$$x_v = \phi_v + \sum_c a_{cv} \phi_c \text{ με } a_{cv} = \langle \phi_c | x_v \rangle \quad (2.46)$$

Εφαρμόζοντας, την Χαμιλτονιανή πάνω σε αυτή την κυματοσυνάρτηση και μετά από μερικές πράξεις μπορούμε να βρούμε ότι το ψευδοδυναμικό ισούται με:

$$V^{ps} = V^{sp} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\phi^c \rangle \langle \phi^c| \quad (2.47)$$

Όπου V^{sp} είναι το δυναμικό του ενός σωματιδίου και V^{ps} το ψευδοδυναμικό. ϵ_c είναι οι ιδιοτιμές για το δυναμικό των εσωτερικών ηλεκτρονίων και ϵ_v είναι οι ιδιοτιμές για τα ηλεκτρόνια σθένους.

Άρα τελικά, καταλήγουμε να δημιουργήσουμε ένα δυναμικό και μια κυματοσυνάρτηση που από μια κρίσιμη r και μετά ακολουθούν επακριβώς τις τιμές που αναμέναμε για τα ηλεκτρόνια σθένους, ενώ για τιμές μικρότερες από την r_c δημιουργούμε μια μέση τιμή της κυματοσυνάρτησης των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε τα κβαντικά φαινόμενα που είναι υπεύθυνα για αυτή την αυξομείωση του δυναμικού κοντά στον πυρήνα σχήμα 2.2.

Για να απλοποιηθεί η λύση του προβλήματος οι Kleinman-Bylander [17] έδειξαν ότι το ψευδοδυναμικό μπορεί να έχει την μορφή:

$$V^{KB} = V^{sp} + \sum_c \frac{|\delta V^{ps} \phi^c \rangle \langle \phi^c \delta V^{ps}|}{\langle \phi^c | \delta V^{ps} | \phi^c \rangle} \quad (2.48)$$

2.3 Μοριακή Δυναμική

Η τεχνική της προσομοίωσης με Μοριακή Δυναμική (MD) εμφανίστηκε στα μέσα της δεκαετίας του 60. Υπάρχουν πολλές εργασίες [18–22] που περιγράφουν πολύ καλά τη συγκεκριμένη μέθοδο και αφού στη παρούσα διδακτορική διατριβή οι υπολογισμοί με MD ήταν κυρίως υποστηρικτικού τύπου, δε θα κάνουμε εδώ μια πλήρη παρουσίαση των λεπτομερειών της μεθόδου. Αντίθετα, θα δώσουμε μια αναπαράσταση της μεθόδου MD, καθώς και μερικές βασικές αρχές της τεχνικής, για την απλή περίπτωση της προσομοίωσης στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο.

Το σύστημα θεωρείται κλασσικό (δεν συμπεριλαμβάνονται τα κβαντικά φαινόμενα στους υπολογισμούς), επομένως οι προσομοιώσεις έχουν νόημα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία Debye του υλικού και για φαινόμενα τα οποία δεν είναι ταχύτερα από 10^{-16} sec. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις εφαρμόζουν Νευτώνεια μηχανική για N σωματίδια που περιέχονται σε ένα ιδεατό κουτί όγκου V και το οποίο συνήθως επαναλαμβάνεται περιοδικά έτσι ώστε να προσομοιώνεται ένα άπειρο σύστημα. Υπάρχουν λοιπόν $3N$ συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις τις οποίες καλούμαστε να λύσουμε αριθμητικά:

$$\vec{F}_i = m \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.49)$$

Για την επίλυσή τους χρειαζόμαστε $6N$ αρχικές συνθήκες και ως τέτοιες παίρνουμε, τις $3N$ πλεγματικές θέσεις των ατόμων καθώς και τις $3N$ αρχικές ταχύτητες, οι οποίες επιλέγονται από τυχαία κατανομή Maxweel-Boltzmann, κατά τέτοιο τρόπο ώστε η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας να αντιστοιχούν στην θερμοκρασία στην οποία θέλουμε να κάνουμε την προσομοίωση. Ως βήμα ολοκλήρωσης επιλέγουμε ένα βήμα το οποίο θα είναι περίπου εκατό φορές μικρότερο από το αντίστροφο της μέγιστης συχνότητας ταλάντωσης των ατόμων, εκτίμηση της οποίας είναι η μέγιστη συχνότητα ταλάντωσης φωνονίων του υπό μελέτη υλικού.

Από τις διαδοχικές ολοκληρώσεις των εξισώσεων κίνησης προκύπτει η τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων, δηλαδή οι θέσεις και οι ταχύτητες των ατόμων για τη χρονική διάρκεια στην οποία έγινε η προσομοίωση. Η επεξεργασία των ποσοτήτων

αυτών με τη βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής μας επιτρέπει τον υπολογισμό θερμοδυναμικών μεγεθών ισορροπίας καθώς και πολλών χρήσιμων δυναμικών ποσοτήτων, όπως θα δούμε παρακάτω.

Στο σχήμα που παρουσιάσαμε οι δυνάμεις προέρχονται γενικά από ένα ενδο-ατομικό δυναμικό αλληλεπίδρασης, το οποίο είναι στη πραγματικότητα το κλειδί της ποιότητας της προσομοίωσης. Στην επόμενη παράγραφο θα κάνουμε μία ανασκόπηση των πλέον καθιερωμένων προσεγγίσεων που σχετίζονται με την εκλογή αυτού του δυναμικού.

Η μέθοδος που περιγράψαμε αναφέρεται σε προσομοιώσεις στο μικρο-κανονικό στατιστικό σύνολο, είναι όμως σχετικά εύκολο να επεκταθεί και σε άλλα στατιστικά σύνολα. Αυτό μπορεί να γίνει θεωρώντας μία υποθετική μεταβλητή για το χρόνο, s , για να προσομοιώσουμε ένα σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία, ή για τον όγκο q_i , εάν ενδιαφερόμαστε να προσομοιώσουμε ένα σύστημα υπό σταθερό όγκο. Υπάρχουν διάφορα σχήματα για προσομοιώσεις αυτού του τύπου, για κάποια από αυτά δίνουμε τις Χαμιλτονιανές που αντιστοιχούν στα διαφορετικά στατιστικά σύνολα, καθώς επίσης και τις εξισώσεις κίνησης που εξάγονται από αυτές. Η Χαμιλτονιανή στο μικρο-κανονικό σύνολο (NVE) είναι:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \phi(r_{ij}) \quad (2.50)$$

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT) θεωρώντας τις ανοιγμένες μεταβλητές

$$r'_i = r_i, P'_i = P_i/s \text{ και } t' = \int \frac{dt}{s} \quad (2.51)$$

έχουμε τη Χαμιλτονιανή:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \frac{P_i^2}{2m_i s^2} + \phi(r_{ij}) + \frac{P_s^2}{2Q} + (g+1)K_B T \ln s \quad (2.52)$$

Το LAMMPS χρησιμοποιεί τη συγκεκριμένη Χαμιλτονιανή που την εισήγαγαν οι Nose-Hoover [23].

Στο κανονικό ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPH) (Andersen) θεωρώντας τις ανοιγμένες μεταβλητές

$$r'_i = r_i V^{1/3} \text{ και } P'_i = \frac{P_i}{V^{1/3}} \quad (2.53)$$

έχουμε τη Χαμιλτονιανή:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m_i V^{2/3}} + \phi(r_{ij}) + \frac{P_V^2}{2W} + P_{ext} V \quad (2.54)$$

Στο κανονικό ισόθερμο και ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT) θεωρώντας τις ανοιγμένες μεταβλητές

$$r'_i = r_i V^{1/3}, t' = \int \frac{dt}{s} \text{ και } P'_i = \frac{P_i}{s V^{1/3}} \quad (2.55)$$

καταλήγουμε στη γενικότερη περίπτωση με Χαμιλτονιανή:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \frac{\vec{P}_i^2}{2s^2 m_i V^{2/3}} + \phi(r_{ij}) + \frac{P_s^2}{2Q} + gK_B T \ln s + \frac{P_V^2}{2W} + P_{ext} V \quad (2.56)$$

Σε αυτές τις σχέσεις, Φ αναπαριστά το ενδο-ατομικό δυναμικό αλληλεπίδρασης, V τον όγκο του συστήματος, ενώ P_i και r_i τις ορμές και τις θέσεις του σωματίου i , αντίστοιχα. Οι μεταβλητές P' και r' είναι εικονικές μεταβλητές που σχετίζονται με τις σταθερές Q και W , που με τη σειρά τους παίζουν το ρόλο των ψευδο-μαζών του θερμοστάτη του σχήματος Nose και του εμβόλου Andersen αντίστοιχα. Αυτές οι υποθετικές μάζες καθορίζουν τη δυναμική των πρόσθετων μεταβλητών, και οι τιμές τους πρέπει να επιλέγονται κατάλληλα (έτσι ώστε κάποιες φυσικές ποσότητες να αναπαράγονται ικανοποιητικά) ώστε να εξασφαλίζεται η σύζευξή τους με το σύστημα. Τέλος, g είναι οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος και K_B η σταθερά του Boltzmann. Στη γενική περίπτωση (NPT) οι εξισώσεις κίνησης είναι:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt'^2} = -\frac{1}{mV^{1/3}} \frac{\nabla \Phi}{\nabla \vec{r}_{ij}'} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} \frac{d\vec{r}_i}{dt'} - \frac{2}{3} V \frac{dV}{dt'} \frac{d\vec{r}_i}{dt'} \quad (2.57)$$

$$\frac{d^2 s}{dt'^2} = \frac{s}{Q} V^{2/3} \sum_i^N m_i \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt'} \right)^2 - \frac{gK_B T s}{Q} + \frac{1}{s} \left(\frac{ds}{dt'} \right)^2 \quad (2.58)$$

$$\frac{d^2 V}{dt'^2} = -\frac{s^2}{3WV^{1/3}} \sum_i^N m_i \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt'} \right)^2 - \frac{s^2}{3WV} + \frac{1}{s} \sum_i^N \vec{r}_i' \frac{\nabla \Phi}{\nabla \vec{r}_i'} + \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} \frac{dV}{dt'} - P_{ext} \frac{s^2}{W} \quad (2.59)$$

όπου P_{ext} και T στις παραπάνω σχέσεις αντιπροσωπεύουν την εξωτερική πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα.

2.3.1 Ο αλγόριθμος Verlet με ταχύτητες

Για την επίλυση των εξισώσεων στη Μοριακή δυναμική το Lammmps χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο Verlet [20, 24] που υπολογίζει και τις ταχύτητες. Για την εύρεση της επόμενης θέσης των ατόμων χρησιμοποιούμε την εξίσωση:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + (1/2)a(t)\delta t^2 \quad (2.60)$$

όπου $r(t)$ είναι οι θέσεις των ατόμων για τη χρονική στιγμή t , $v(t)$ είναι οι ταχύτητες των ατόμων για τη χρονική στιγμή t και τέλος $a(t)$ είναι η επιτάχυνση των σωματιδίων για τη χρονική στιγμή t . Για τον υπολογισμό των ταχυτήτων η σχέση που χρησιμοποιούμε είναι η εξής:

$$v(t + \delta t) = v(t) + (1/2)a(t)\delta t \quad (2.61)$$

Για να υπολογιστεί η επιτάχυνση των σωματιδίων σε κάθε νέα χρονική στιγμή χρησιμοποιείται:

$$a(t + \delta t) = -(1/m)\nabla V(r(t + \delta t)) \quad (2.62)$$

όπου $V(r(t + \delta t))$ είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής. Με τις παραπάνω σχέσεις λοιπόν μπορούμε να υπολογίσουμε τη τροχιά του συστήματος καθώς επίσης και της ταχύτητες των σωματιδίων για κάθε χρονική στιγμή.

2.3.2 Δυναμικά αλληλεπίδρασης

Για να λυθούν οι παραπάνω εξισώσεις θα πρέπει να γνωρίζουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης για το σύστημα που θέλουμε να μελετήσουμε. Έχουν αναπτυχθεί πολλά διαφορετικά είδη δυναμικών αλληλεπίδρασης. Το πιο γνωστό από αυτά τα δυναμικά είναι το δυναμικό Lennard-Jones, που θεωρεί ότι η δυναμική ενέργεια ανάμεσα σε δύο άτομα είναι της μορφής:

$$V_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.63)$$

όπου R_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και σ είναι δύο παράμετροι που προσδιορίζουν τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά των δυναμικών. Η συνολική δυναμική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί από το άθροισμα των επιμέρους δυναμικών αλληλεπίδρασης για κάθε ζεύγος ατόμων. Το συγκεκριμένο δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι δυναμικό που αφορά ζεύγη ατόμων για αυτό δεν είναι ιδιαίτερα ακριβές ιδιαίτερα για προσομοιώσεις που αφορούν μεταλλικά υλικά.

Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορα πιο προηγμένα δυναμικά όπως το δυναμικό EAM. Το δυναμικό EAM είναι πιο προηγμένο διότι είναι δυναμικό πολλών σωματιδίων. Η δυναμική ενέργεια υπολογίζεται μέσα από τη σχέση [?]:

$$V_l = F_\alpha \left(\sum_{l \neq J} \rho_\beta(R_{lJ}) \right) + (1/2) \sum_{l \neq J} \Phi_{\alpha\beta}(R_{lJ}) \quad (2.64)$$

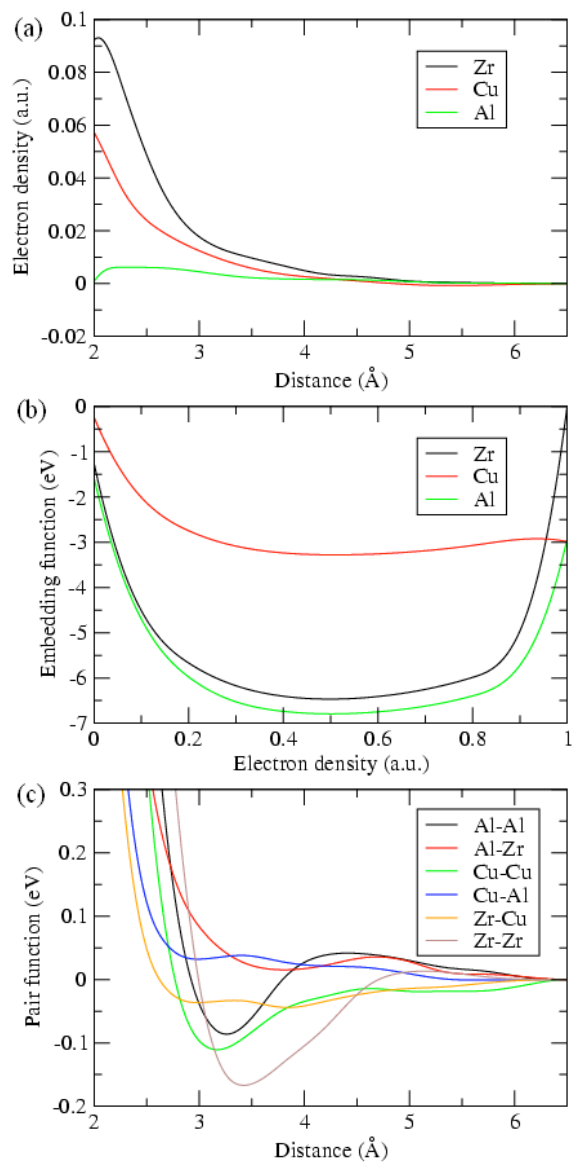
όπου τα α και β είναι τα είδη των ατόμων του κεντρικού (embedded) ατόμου l και του γειτονικού ατόμου J αντίστοιχα. ρ_β είναι η πυκνότητα καταστάσεων του β και F_α είναι η συνάρτηση του ενσωματωμένου ατόμου α . Με $\Phi_{\alpha\beta}$ συμβολίζεται η το δυναμικό μεταξύ του ζεύγους ατόμων α και β . Η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται από το άθροισμα των δυναμικών ενεργειών για όλα τα άτομα. Έχει βρεθεί ότι με το συγκεκριμένο δυναμικό μπορούν να υπολογισθούν ικανοποιητικά τα μεταλλικά υλικά. Όλες οι παραπάνω συναρτήσεις φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:

Ένα ακόμα δυναμικό πολλών σωματιδίων είναι και το δυναμικό TBSMA. Για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας με χρήση του συγκεκριμένου δυναμικού γίνεται χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

$$V_i = E_\beta^i + E_R^i \quad (2.65)$$

$$E_\beta^i = - \left[\sum_{i \neq j} c^2 \text{Exp} \left[-2q \left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right] \right]^{1/2} \quad (2.66)$$

$$E_R^i = \sum_{i \neq j} (1/2) \cdot \epsilon \cdot \text{Exp} \left[-p \left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right] \quad (2.67)$$



Σχήμα 2.3: Συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή του δυναμικού EAM.

Στις παραπάνω εκφράσεις όπου E_{β}^i και E_R^i είναι το δυναμικό των πολλών σωματιδίων και η απωστική ενέργεια μεταξύ δύο σωματιδίων αντίστοιχα. R_0 είναι η απόσταση των πρώτων γειτόνων και τα c , ϵ , p , q είναι παράμετροι. Στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά TBSMA καθώς και EAM.

2.4 Μέθοδος

2.4.1 Λογισμικό Siesta

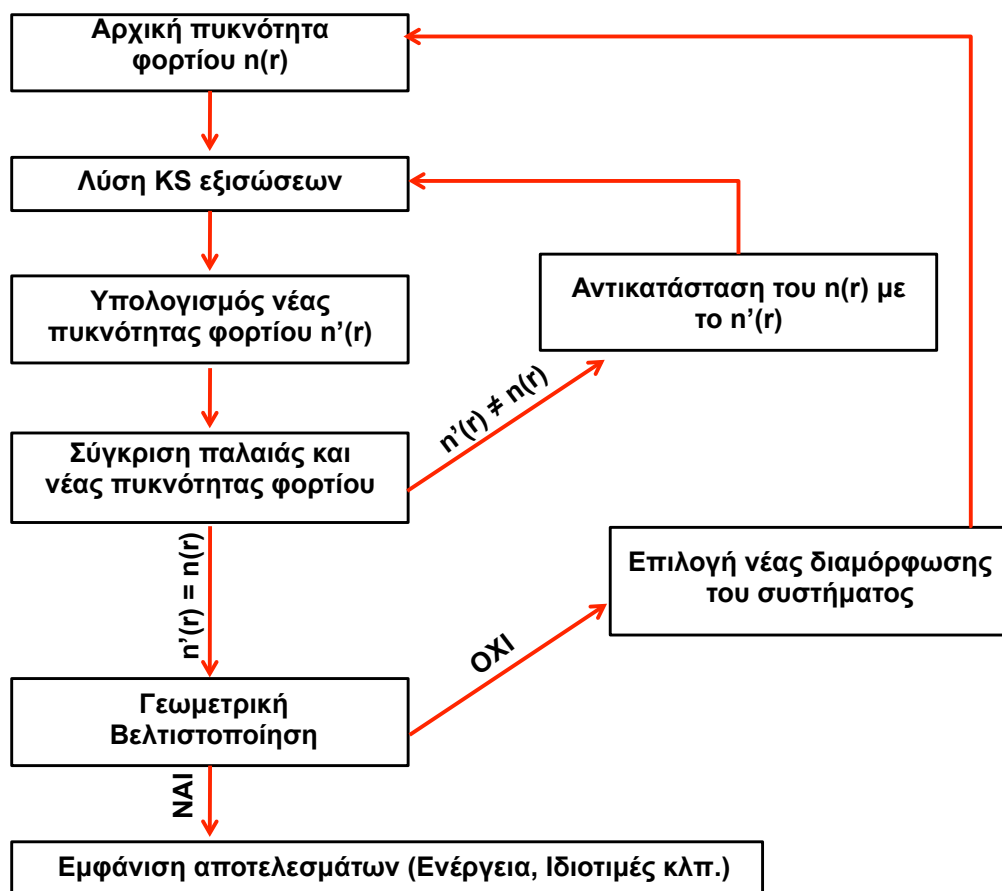
Στη παρούσα διδακτορική διατριβή, για τους υπολογισμούς πρώτων αρχών χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό “SIESTA” [25]. Το SIESTA πραγματοποιεί υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής καθώς και υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής από Πρώτες Αρχές σε μόρια και στερεά υλικά. Ένα θετικό του συγκεκριμένου πακέτου είναι ότι ανάλογα με τις ανάγκες του χρήστη, μπορεί να κάνει πιο ακριβείς υπολογισμούς σε βάρος του υπολογιστικού χρόνου ή γρηγορότερους υπολογισμούς με συνέπεια όμως την μείωση της ακρίβειας των υπολογισμών, ανάλογα με τις προσεγγίσεις που θα χρησιμοποιηθούν. Τα κύρια χαρακτηριστικά του SIESTA είναι:

- Χρησιμοποιεί τη μέθοδο Kohn-Sham με συναρτησιακά πυκνότητας φορτίου και λύνει τις εξισώσεις με αυτοσυνεπή τρόπο όπως θα περιγραφεί λίγο παρακάτω.
- Χρησιμοποιεί σαν μεθόδους είτε την LDA είτε την GGA. Στις τελευταίες εκδόσεις μπορεί να χρησιμοποιήσει και συναρτησιακά για τις αλληλεπιδράσεις Van-der Waals.
- Χρησιμοποιεί ψευδοδυναμικά στην Kleinman-Bylander μορφή [17]
- Χρησιμοποιεί ως βάση γραμμικό συνδυασμό αριθμητικών ατομικών τροχιακών
- Προβάλλει την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση και την πυκνότητα φορτίου στον ευθύ χώρο για να υπολογίσει τα δυναμικά Hartree και ανταλλαγής-συσχετισμού.

Για τον υπολογισμό του δυναμικού συσχετισμού και ανταλλαγής επιλέχθηκε η μέθοδος LDA. Τέλος, τα συστήματα θεωρούνται εφυσυχασμένα όταν οι συνολικές δυνάμεις των ατόμων είναι μικρότερες από 0.04 eV/Å. Οι κυματοσυναρτήσεις που υπάρχουν στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή αναπαραστάθηκαν γραφικά με τη χρήση του λογισμικού XCrySDen [26].

2.4.2 Μέθοδος Αυτοσυνεπούς Επίλυσης

Η διαδικασία του αυτοσυνεπούς κύκλου έχει ως εξής: αρχικά θεωρούμε μια πυκνότητα φορτίου $n(\vec{r})$ ανάλογα με τη βάση που έχουμε χρησιμοποιήσει. Στη συνέχεια επιλύουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham για τη συγκεκριμένη πυκνότητα φορτίου. Από την λύση των εξισώσεων Kohn-Sham βρίσκουμε την νέα πυκνότητα φορτίου την οποία την συγκρίνουμε με την προηγούμενη τιμή που είχαμε. Αν η διαφορά της αρχικής πυκνότητας φορτίου με την καινούρια είναι μικρή τότε αρχίζουμε να μετακινούμε τα άτομα από τις θέσεις ισορροπίας τους και μετράμε τις δυνάμεις στο σύστημα. Αν οι δυνάμεις του



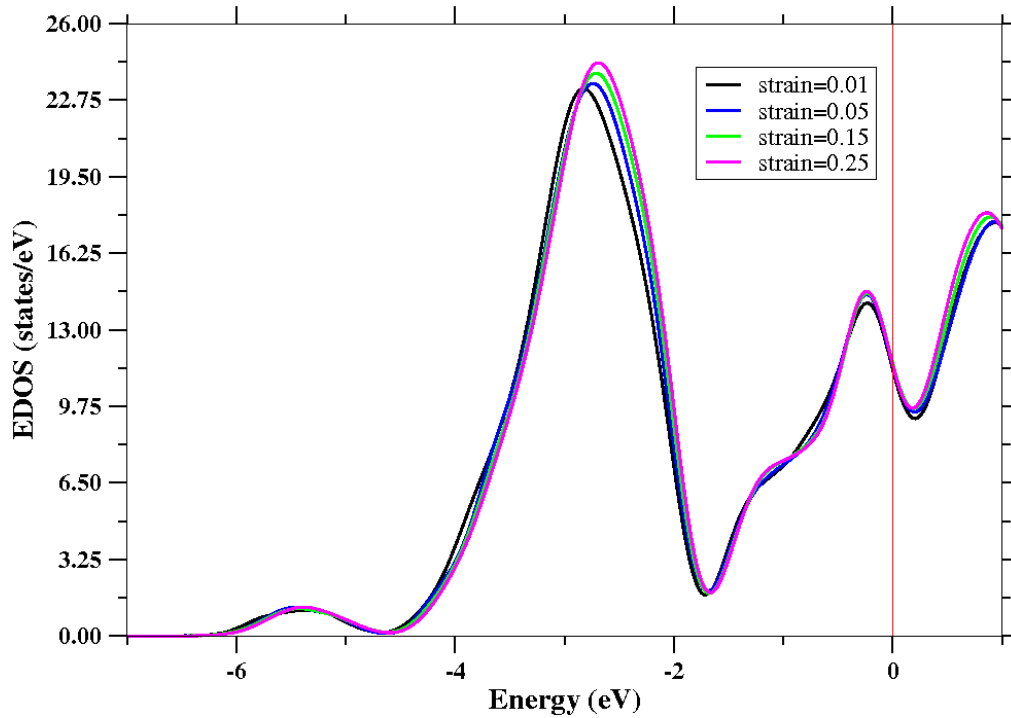
Σχήμα 2.4: Στη συγκεκριμένη εικόνα παρουσιάζεται το λογικό διάγραμμα που εφαρμόζεται για τον αυτοσυνεπή κύκλο.

συστήματος είναι κάτω από ένα cutoff $0.04 \text{ eV/\AA}$ τότε θεωρούμε ότι το πρόβλημα λύθηκε και υπολογίζουμε τις υπόλοιπες ποσότητες (Ενέργειες, Δυνάμεις, Ιδιοτιμές, κ.τ.λ.) αν όχι ανανεώνουμε την τιμή της πυκνότητας και ξανά κάνουμε τον ίδιο κύκλο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται αυτοσυνεπής κύκλος και το λογικό διάγραμμα φαίνεται στο σχήμα 2.4.

2.4.3 Υπολογισμός ατομικών φορτίων

Τα ατομικά φορτία είναι πολύ σημαντικές ποσότητες, που περιγράφουν την ιοντικότητα των ιόντων. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογισμού των ατομικών φορτίων. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Μέθοδοι, που βασίζονται στον υπολογισμό των ατομικών φορτίων από της ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις. Μια από τις πρώτες και πιο γνωστές μεθόδους είναι γνωστή ως μέθοδος ανάλυσης πληθυσμού Mulliken (Mulliken Population



Σχήμα 2.5: Στη συγκεκριμένη εικόνα παρουσιάζεται η Ηλεκτρονική Πυκνότητα φορτίου (EDOS). Η ενέργεια Fermi είναι μετατοπισμένη στο 0.

Analysis) [27]. Αυτή η μέθοδος είναι πολύ ευαίσθητη στην επιλογή της βάσης που χρησιμοποιείται στο DFT γιατί ο υπολογισμός των ατομικών φορτίων γίνεται από τις συναρτήσεις που βρίσκονται στη βάση.

- Μέθοδοι, που βασίζονται στο διαχωρισμό της πυκνότητας φορτίου. Οι πιο γνωστές είναι η μέθοδος Voronoi, Hirschfield και Bader [28].

Ο κώδικας SIESTA χρησιμοποιεί την μέθοδο Mulliken Population Analysis) για να υπολογίσει τα ατομικά φορτία.

2.4.4 Πυκνότητα Ηλεκτρονικών Καταστάσεων

Για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των συστημάτων μας υπολογίζουμε και χρησιμοποιούμε την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) 2.5.

Στον Y άξονα υπάρχει ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων ενώ στον X άξονα βρίσκονται όλες οι ιδιοτιμές της ενέργειας. Συνεπώς, μέσω της EDOS μπορούμε να βρούμε πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν ανά συγκεκριμένη τιμή της ενέργειας, ενώ η ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου ανά άτομο μας δείχνει πάλι την κατανομή των ηλεκτρονίων στις ιδιοτιμές της ενέργειας αλλά για κάθε είδος ατόμου ξεχωριστά. Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου για ένα σύστημα $Cu_{50}Zr_{50}$ με 200 άτομα. Εάν υπάρχει συνεισφορά ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi τότε το σύστημα θεωρείται μεταλλικό, αλλιώς μπορούμε να προσδιορίσουμε και το ενεργειακό χάσμα

για το σύστημά μας μετρώντας την ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην τελευταία κατειλημμένη και την πρώτη μη κατειλημμένη κατάσταση. Οι καταστάσεις που βρίσκονται σε ενέργειες χαμηλότερες από την ενέργεια FERMI βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους (valence) ενώ αυτές που βρίσκονται σε μεγαλύτερες ενέργειες ανήκουν στη στοιβάδα αγωγιμότητας.

Τα συστήματα που θα μελετηθούν στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής θα είναι όλα μεταλλικά και θα ασχοληθούμε μόνο με τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους.

2.4.5 Λογισμικό LAMMPS

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή για τους υπολογισμούς κλασικής μοριακής δυναμικής (MD) χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [29], [30]. Το LAMMPS είναι ένα λογισμικό προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ανοιχτού πηγαίου κώδικα (open-source software) που παρέχεται δωρεάν από τα εργαστήρια Sandia (Sandia National Laboratories). Για την εκκίνηση της προσομοίωσης το LAMMPS δέχεται δύο αρχεία εισόδου (input files). Το πρώτο περιέχει μία αρχική διαμόρφωση του συστήματος, δηλαδή τις θέσεις των ατόμων. Υπάρχει επίσης, η δυνατότητα να μη χρησιμοποιηθεί το συγκεκριμένο αρχείο και οι θέσεις των ατόμων να δημιουργηθούν αυτόματα από το LAMMPS ανάλογα με την κρυσταλλική δομή που θα επιλέξουμε να δημιουργήσουμε. Στους υπολογισμούς για την παρούσα διδακτορική διατριβή κατασκευαζόταν μια αρχική κρυσταλλική δομή B2 και στη συνέχεια ακολουθούσε επεξεργασία των θέσεων των ατόμων. Το δεύτερο αρχείο εισόδου περιέχει όλες τις παραμέτρους της προσομοίωσης. Σε αυτό το αρχείο ορίζονται με ακρίβεια τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων, η θερμοκρασία του συστήματος, γίνεται ο καθορισμός του χρονικού βήματος (timestep) της προσομοίωσης και ο αριθμός των βημάτων (simulation steps) και των στιγμιotypών (snapshots) των τροχιών του συστήματος που θα εξαχθούν κατά τη διάρκειά της.

Αφού δημιουργηθεί η κρυσταλλική δομή, ανακατεύονται τα άτομα στο σύστημα και στη συνέχεια το σύστημα οδηγείται στην υγρή κατάσταση, με μεγαλύτερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία τήξης του συστήματος ($T > T_m$). Έπειτα, ακολουθεί ψύξη στη θερμοκρασία δωματίου και καταγραφή των τροχιών ανά 100 K. Το τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης είναι οι θέσεις των ατόμων καθώς και ορισμένες θερμοδυναμικές ποσότητες. Έστερα, από αυτή τη διαδικασία έχει δημιουργηθεί η ΜΥ και ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [2] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [4] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [5] L. Hedin. New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139(3A):A796–A823, 1965.
- [6] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, 1981.
- [7] U. Von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629–1642, 1972.
- [8] N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [9] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *Journal of Chemical Physics*, 107(20):8554–8560, 1997.
- [10] M. Filatov and W. Thiel. A nonlocal correlation energy density functional from a coulomb hole model. *International Journal of Quantum Chemistry*, 62(6):603–616, 1997.
- [11] J.P. Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 172(1-2):1–6, 1991.
- [12] G.J. Laming, V. Termath, and N.C. Handy. A general purpose exchange-correlation energy functional. *The Journal of Chemical Physics*, 99(11):8765–8773, 1993.

- [13] D.J. Lacks and R.G. Gordon. Pair interactions of rare-gas atoms as a test of exchange-energy-density functionals in regions of large density gradients. *Physical Review A*, 47(6):4681–4690, 1993.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [15] C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2):69–89, 1951.
- [16] J.C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287–294, 1959.
- [17] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [18] B.J. Alder and T.E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959.
- [19] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, and G.H. Vineyard. Dynamics of radiation damage. *Physical Review*, 120(4):1229–1253, 1960.
- [20] L. Verlet. Computer ”experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [21] D. Levesque, L. Verlet, and J. K urkij arvi. Computer ”experiments” on classical fluids. iv. transport properties and time-correlation functions of the lennard-jones liquid near its triple point. *Physical Review A*, 7(5):1690–1700, 1973.
- [22] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J.C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3):327–341, 1977.
- [23] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985.
- [24] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982. cited By (since 1996)1264.
- [25] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordej  n, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, 2002.
- [26] A. Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2):155–168, 2003.
- [27] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.

- [28] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354–360, 2006.
- [29] <http://lammps.sandia.gov>.
- [30] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποτελέσματα

3.1 Ο ρόλος των εικοσαεδρικών ΝΣ στην στερεοποίηση και στην μηχανική συμπεριφορά διμεταλλικών υάλων Cu-Zr από υπολογισμούς Συναρτησιακού Πυκνότητας Φορτίου και Μοριακής Δυναμικής

3.1.1 Εισαγωγή

Υπολογισμοί Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιήθηκαν για την στερεοποίηση και την μηχανική παραμόρφωση διμεταλλικών υάλων Cu-Zr με χρήση της μεθόδου εμπεδωμένου ατόμου (EAM) και με τη χρήση της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης (TBSMA). Η μέθοδος (EAM) χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία της ψύξης ενώ η (TBSMA) κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού. Δύο άμορφα συστήματα μελετήθηκαν $Cu_{65}Zr_{35}$ και $Cu_{50}Zr_{50}$, ξεκινώντας από ένα κυβικό κελί με περιοδικές συνθήκες και με αριθμό ατόμων 78608 και 128000 αντίστοιχα με δομή B2, στην οποία οι θέσεις των ατόμων άλλαχθηκαν τυχαία και στη συνέχεια τα συστήματα έλιωσαν σε θερμοκρασία 2000K. Στη συνέχεια, τα συστήματα ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμούς ψύξης 2.5K/ps και 10K/ps, αντίστοιχα. Κάθε 100 K ακολουθούσε ισορροπία του συστήματος για περίπου 15 ps. Στη θερμοκρασία δωματίου το δείγμα ισορρόπησε για 0.5 ns. Το βήμα ολοκλήρωσης και στις δύο περιπτώσεις ήταν 5fs. Για την διαδικασία του εφελκυσμού της ΜΥ η στοιχειομετρία που μελετήθηκε ήταν $Cu_{50}Zr_{50}$ και εφαρμόστηκε ρυθμός παραμόρφωσης της τάξης 10^9 (sec^{-1}) στην μια διεύθυνση ενώ στις άλλες δύο εφαρμόστηκε λόγος του Poisson 0.34. Η συγκεκριμένη στοιχειομετρία επιλέχθηκε με σκοπό να εξαλειφθεί η πιθανότητα τα αποτελέσματα να επηρεάζονταν από οποιαδήποτε ατομική προτίμηση (για παράδειγμα διαφορετικός συντελεστής διάχυσης των ατόμων).

Από την ανάλυση της τροχιάς προσδιορίστηκαν και εξήχθησαν τα εικοσαεδρικά ΝΣ (μέσα από την ΜΥ) και στη συνέχεια ακολούθησαν υπολογισμοί DFT με σκοπό την εύρεση των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών καθώς και τη φύση των δεσμών στα συγκεκριμένα ΝΣ. Οι υπολογισμοί DFT έγιναν σε περίπου 10000 εικοσαεδρικά ΝΣ και τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν είναι οι μέσες τιμές από όλους τους υπολο-

γισμούς αυτών των ΝΣ. Για την εύρεση τους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης κοινών γειτόνων (CNA) από τους Andersen-Honeycutt [1]. Μόνο τα εικοσαεδρικά ΝΣ που ήταν πολύ κοντά στο πρότυπο εικοσαέδρο μελετήθηκαν στους υπολογισμούς DFT.

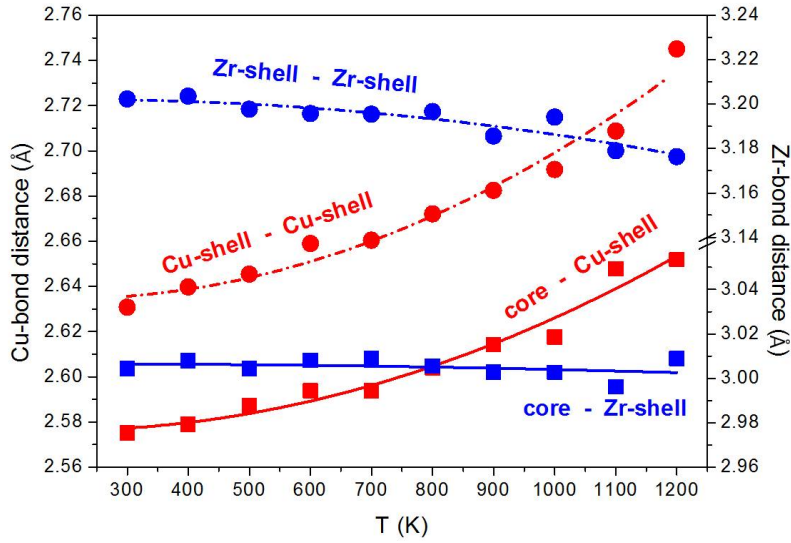
Το σύστημα που μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της ταχείας ψύξης ήταν $Cu_{65}Zr_{35}$. Η συγκεκριμένη στοιχειομετρία επιλέχθηκε διότι το κράμα Cu-Zr έχει ευτηκτικό σημείο σε αυτή τη στοιχειομετρία και επίσης έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει καλό GFA. Στη συνέχεια βρέθηκαν όλα τα εικοσαεδρικά ΝΣ κατά τη διάρκεια της ψύξης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε ανά 100 K.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατανόηση του ρόλου που παίζουν τα εικοσαεδρικά ΝΣ κατά τη διάρκεια της ψύξης μιας ΜΥ και κατά τη διάρκεια μηχανικής παραμόρφωσης της ΜΥ.

3.1.2 Αποτελέσματα

Από την ανάλυση των τροχιών (MD) βρέθηκε ότι κατά την ψύξη της ΜΥ το πλήθος των εικοσαεδρικών ΝΣ αυξάνει μέσα στην ΜΥ, σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες [2–4] ενώ οι μέσες ατομικές αποστάσεις στα εικοσαεδρικά ΝΣ μειώνονταν. Τα συγκεκριμένα ΝΣ βρέθηκαν να έχουν κυρίως άτομα Cu στο κέντρο τους και η στοιχειομετρία τους ήταν κυρίως Cu_7Zr_6 , Cu_8Zr_5 και Cu_9Zr_4 , με το ΝΣ Cu_8Zr_5 να είναι η κυρίαρχη δομή, στην ΜΥ $Cu_{65}Zr_{35}$ [3]. Ακολούθησε περισσότερη ανάλυση σχετικά με το μήκος των δεσμών των συγκεκριμένων ΝΣ και βρέθηκε, ότι το μήκος των δεσμών που δημιουργεί το κεντρικό άτομο του ΝΣ με τα άτομα του Cu που βρίσκονται στο φλοιό του, μειώνεται, ενώ από την άλλη πλευρά το μήκος των δεσμών Zr-Zr του φλοιού καθώς επίσης και κεντρικού ατόμου με τα Zr του φλοιού παραμένει σχεδόν αμετάβλητο κατά τη διάρκεια της ψύξης της ΜΥ 3.1. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα ΝΣ παραμορφώνονται όχι μόνο από τις γεωμετρικές διαφορές των ατόμων τους (Το Zr έχει σχεδόν δύο φορές το μέγεθος του Cu [5]) αλλά επίσης λόγω των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, για αυτό και ο ρόλος της ηλεκτρονιακής δομής είναι πολύ σημαντικός σε αυτές τις διαδικασίες.

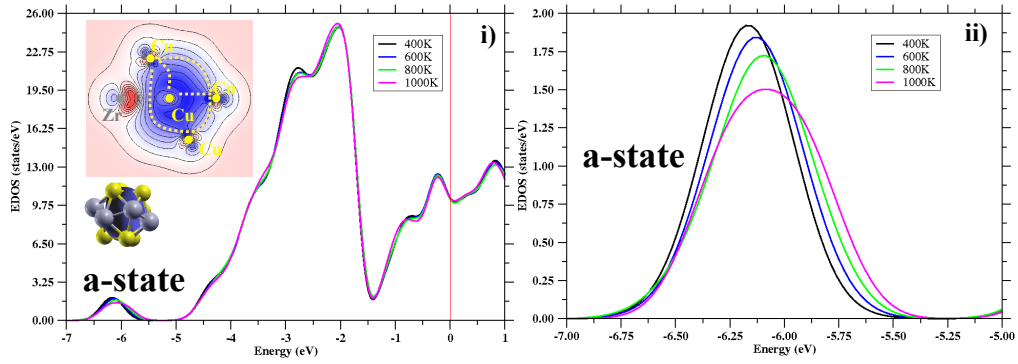
Για την καλύτερη κατανόηση των συγκεκριμένων φαινομένων και την κατανόηση της φύσης των δεσμών μεταξύ των ατόμων των ΝΣ, υπολογίστηκε η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου για όλα τα ΝΣ που βρέθηκαν μέσα στην ΜΥ κατά τη διάρκεια της ψύξης. Μελετήθηκαν κυρίως τα εικοσαεδρικά ΝΣ με στοιχειομετρία Cu_8Zr_5 γιατί ήταν η κυρίαρχη στοιχειομετρία εικοσαεδρικών ΝΣ που βρέθηκε. Σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες βρέθηκε, ότι η πυκνότητα φορτίου στην περιοχή από -4eV έως -2eV οφείλεται στους υβριδισμούς d-d ηλεκτρονίων των ατόμων του Cu που βρίσκονται στο κέλυφος του ΝΣ. Η καταστάσεις που βρίσκονται σε χαμηλότερες ενέργειες προέρχονται από ισχυρούς δεσμούς s-s ηλεκτρονίων σ-τύπου (στην α κατάσταση) και επίσης από δεσμούς s-d μεταξύ του κεντρικού ατόμου του Cu και των Cu που βρίσκονται στο φλοιό του ΝΣ σχήμα 3.2 i). Μια κοντινή εικόνα που δείχνει την εξέλιξη της EDOS στην α κατάσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας T φαίνεται στο σχήμα 3.2 ii). Φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια ψύξης μιας ΜΥ η α κατάσταση γίνεται περισσότερο εντοπισμένη και μετακινείται εμφανώς προς όλο και χαμηλότερες ιδιοτιμές της ενέργειας, δείχνοντας μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή επικάλυψη (των s-s τροχιακών), ισχυρότερους δεσμούς ανάμεσα στους Cu με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων των Cu. Παρόμοια αποτελέσματα (που δεν είναι το ίδιο εμφανή), βρέθηκαν για ενέργειες κοντά



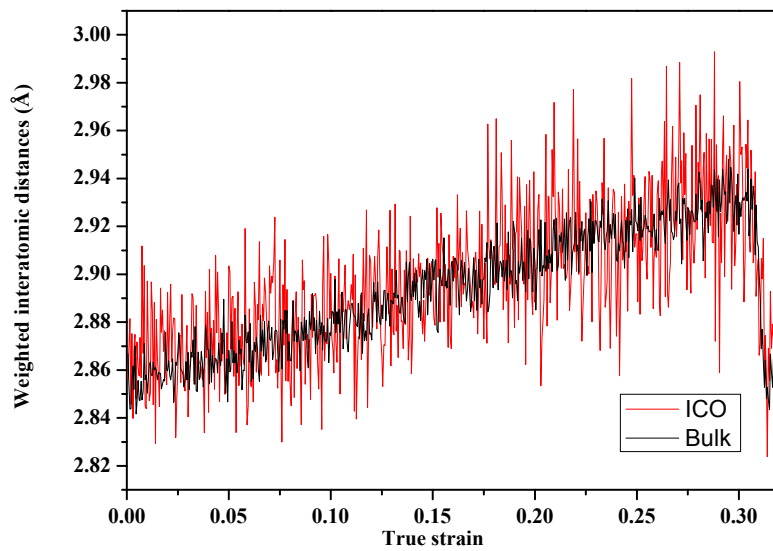
Σχήμα 3.1: Αποστάσεις ανάμεσα στα κεντρικά άτομα με τα άτομα του φλοιού και ανάμεσα στα άτομα του φλοιού για μια ΜΥ $Cu_{65}Zr_{35}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T κατά τη διάρκεια ψύξης.

στα -4.5eV , οι οποίες και πάλι οφείλονται στους δεσμούς των Cu μεταξύ τους αλλά αυτή τη φορά οι υβριδισμοί είναι ανάμεσα σε s-d ηλεκτρόνια. Αυτή η κορυφή μετακινείται και πάλι προς χαμηλότερες ενέργειες καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος. Σημειώνεται ότι αυτές οι αλλαγές είναι υπεύθυνες για την αλλαγή του σχήματος καθώς και του μεγέθους των ΝΣ. Σε υψηλότερες ενέργειες κοντά στην ενέργεια Fermi, δεν εμφανίζονται διαφορές κατά τη διάρκεια ψύξης της ΜΥ. Οι δεσμοί σε αυτές τις ενέργειες γίνονται κυρίως μεταξύ των ατόμων του Zr που βρίσκονται στο κέλυφος του ΝΣ και επειδή δεν υπάρχουν διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες δεν υπάρχει και ουσιαστική αλλαγή στις αποστάσεις μεταξύ των συγκεκριμένων ατόμων 3.1.

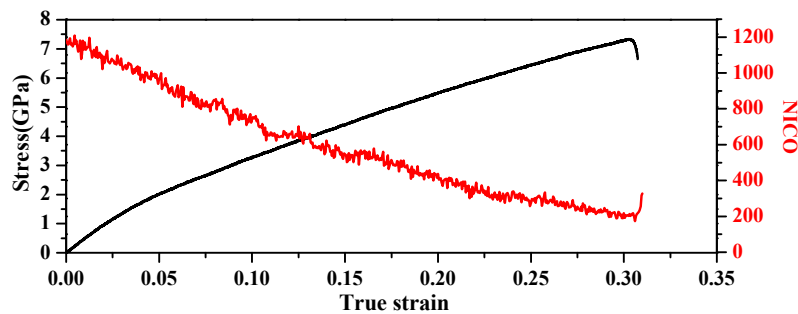
Έπειτα μελετήθηκαν οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί που παίζουν ρόλο κατά τη διάρκεια της μηχανικής παραμόρφωσης και οι πιθανές αλλαγές της EDOS που θα επέλθουν λόγω της επιβολής της μηχανικής παραμόρφωσης. Μελετήθηκε η ΜΥ $Cu_{50}Zr_{50}$ και υπολογίσθηκαν οι ηλεκτρονικές πυκνότητες από όλα τα ΝΣ που βρέθηκαν με τη μέθοδο CNA κατά τη διάρκεια εφελκυσμού του συστήματος μέχρι παραμόρφωση της τάξης του 40%. Η πλειονότητα των εικοσαεδρικών ΝΣ βρέθηκε να έχει στο κέντρο τους άτομα Cu ακριβώς όπως στην περίπτωση της ΜΥ $Cu_{65}Zr_{35}$. Τα περισσότερα εικοσαεδρικά ΝΣ είχαν στοιχειομετρία Cu_8Zr_5 ακριβώς αντίστοιχα με το σύστημα που μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της ψύξης. Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά των εικοσαεδρικών ΝΣ αναμένεται να ισχύουν και στα δωδεκαεδρικά ΝΣ (Rhombic Dodecahedra), που υπάρχουν σε αυτή τη στοιχειομετρία. Παρόλα αυτά το πλήθος τους είναι πολύ μικρό σε σχέση με τα εικοσαεδρικά ΝΣ και έτσι δε θα μελετηθούν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή. Η καμπύλη εφελκυσμού (strain-stress) καθώς και η εξέλιξη του πλήθους των εικοσαεδρικών ΝΣ συναρτήσει της παραμόρφωσης παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4. Στην ελαστική περιοχή (μέχρι παραμόρφωση 2.5%) ο αριθμός των εικοσαεδρικών ΝΣ παραμένει σταθερός, σε συμφωνία με προηγούμενους υπολογισμούς [6], ενώ στην πλα-



Σχήμα 3.2: i) Μέση EDOS για τα εικοσαεδρικά $N\Sigma Cu_8Zr_5$ και ii) κοντινή προοπτική της a κατάστασης σε μερικές αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες T . Η κόκκινη κάθετη γραμμή αναφέρεται στην ενέργεια Fermi και έχει μετατοπιστεί στο 0 για λόγους αναφοράς



Σχήμα 3.3: Μέσες ατομικές αποστάσεις των εικοσαεδρικών $N\Sigma$ και αποστάσεις του συστήματος όγκου (Από την RDF) κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού της $MY Cu_{50}Zr_{50}$.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα εφελκυσμού για την MY $Cu_{50}Zr_{50}$ μαζί με την εξέλιξη του πλήθους των εικοσαεδρικών ΝΣ

στική περιοχή υπάρχει μια συνεχής μείωση του πλήθους των εικοσαεδρικών ΝΣ μέχρι το σημείο της κατάρρευσης περίπου 32% παραμόρφωση. Οι τέλεια εικοσαεδρικές δομές που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού αποτελούνταν από το 10% των συνολικών ατόμων του συστήματος και προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι τα αποτελέσματα είναι αντιπροσωπευτικά ολόκληρου του συστήματος υπό τον εφελκυσμό, μετρήθηκαν οι μέσες ατομικές αποστάσεις των συγκεκριμένων ΝΣ και συγκρίθηκαν με τη μέση απόσταση των πρώτων γειτόνων που εξάχθηκε από την RDF του συστήματος ως προς την παραμόρφωση, σχήμα 3.3. Όπως, φαίνεται από το συγκεκριμένο σχήμα αυτές οι δύο ποσότητες είναι σχεδόν ταυτόσημες κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα, στην ελαστική περιοχή και οι δύο ποσότητες παραμένουν σταθερές (όσες εικοσαεδρικές δομές δημιουργούνται άλλες τόσες καταστρέφονται [6], ενώ στην πλαστική περιοχή και οι δύο αυτές ποσότητες αυξάνουν συνεχώς με τον ίδιο ρυθμό. Η συμπεριφορά τους παραμένει παρόμοια ακόμα και στην κατάρρευση του συστήματος, όπου υπάρχει μια ραγδαία μείωση και των δύο αυτών ποσοτήτων. Συμπερασματικά, μελετώντας ένα 10% των ατόμων του συστήματος μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη συμπεριφορά ολόκληρης της ΜΥ.

Για την περαιτέρω κατανόηση του ρόλου των μικροσκοπικών αλλαγών κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού, μελετήθηκαν επίσης οι εικοσαεδρικές δομές οι οποίες ήταν λίγο παραμορφωμένες σε σχέση με το τέλειο εικοσαεδρικό ΝΣ. Παραμορφωμένα ΝΣ θεωρήθηκαν αυτά τα οποία δεν εντοπίστηκαν με το CNA στο συγκεκριμένο στιγμιότυπο αλλά είχαν βρεθεί στο αμέσως προηγούμενο. Η συμπεριφορά των συγκεκριμένων ΝΣ ήταν ακριβώς η ίδια με τη συμπεριφορά των τέλειων εικοσαεδρικών ΝΣ που βρέθηκαν μέσα στη ΜΥ, με διαφορά ότι η α κατάσταση στην πυκνότητα ηλεκτρονιακής κατάστασης βρέθηκε να είναι λίγο μετατοπισμένη προς υψηλότερες ενέργειες, συγκρινόμενη με την α κατάσταση στα τέλεια εικοσαεδρικά ΝΣ, υποδεικνύοντας πιο ασταθή συστήματα.

3.1.3 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα μοριακής δυναμικής καθώς και υπολογισμοί με τη χρήση του συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου για την εξερεύνηση των μικροσκοπικών αλλαγών (προερχόμενες από τις εικοσαεδρικές δομές) και των αλλαγών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων κατά τη διάρκεια ψύξης

και εφελκυσμού ΜΥ με στοιχειομετρίες $Cu_{65}Zr_{35}$ και $Cu_{50}Zr_{50}$, αντίστοιχα. Κατά την ταχεία ψύξη της ΜΥ και μέχρι τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης βρέθηκε ότι, το πλήθος των εικοσαεδρικών ΝΣ αυξάνει συνεχώς, ενώ η μέση ατομική απόσταση των ατόμων που αποτελούν το ΝΣ μειώνεται, ακολουθώντας ακριβώς την πορεία της πρώτης κορυφής της RDF του συστήματος. Επίσης, βρέθηκε ότι οι συγκεκριμένες αλλαγές οφείλονται κυρίως στους δεσμούς ανάμεσα στο κεντρικό άτομο του Cu και στα άτομα των Cu που υπάρχουν στο φλοιό του ΝΣ, αντίθετα οι αποστάσεις Zr-Zr του φλοιού καθώς και του κεντρικού ατόμου με τα άτομα των Zr του φλοιού παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες κατά την διάρκεια της ψύξης της ΜΥ. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων που υπολογίστηκε με τη χρήση συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου έδειξε ότι αυτές οι ανομοιογενείς αλλαγές στα ΝΣ προέρχονται από τους ισχυρούς υβριδισμούς s-s/d ηλεκτρονίων μεταξύ του κεντρικού ατόμου Cu και των Cu του κελύφους (a κατάσταση). Η συγκεκριμένη κορυφή μετακινείται συνεχώς σε όλο και χαμηλότερες ενέργειες καταδεικνύοντας ότι τα ΝΣ που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ψύξης είναι όλο και περισσότερο ευσταθή με ισχυρότερους δεσμούς. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια μηχανικής παραμόρφωσης (εφελκυσμός), το πλήθος των εικοσαεδρικών ΝΣ, η μέση ατομική απόσταση και τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά των ΝΣ παρέμεναν αμετάβλητα μέσα στην ελαστική περιοχή, ενώ στην πλαστική περιοχή το πλήθος των ΝΣ μειωνόταν, η μέση ατομική απόσταση αυξανόταν αντίστοιχα με την αύξηση της απόστασης της πρώτης κορυφής της RDF ολόκληρου του συστήματος και υπήρχε μετατόπιση της a κατάστασης σε όλο και υψηλότερες ενέργειες και συνεπώς όλο και περισσότερο ασταθή ΝΣ. Συνεπώς, με την μελέτη των εικοσαεδρικών ΝΣ μπορούν να εξαχθούν πολύ ασφαλή συμπεράσματα για την συμπεριφορά ολόκληρου του συστήματος, γεγονός που φαίνεται και μόνο από την μελέτη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων.

3.2 Επίδραση στοιχειομετρίας στα Εικοσαεδρικά ΝΣ με προσμίξεις (Y=Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)

3.2.1 Εισαγωγή

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της στοιχειομετρίας καθώς και των προσμίξεων, στα εικοσαεδρικά ΝΣ CuZr που είναι γνωστό ότι αποτελούν τις δομικές λίθους για τις ΜΥ. Μελετήσαμε όλα τα διμεταλλικά συστήματα Cu_xZr_{13-x} με $x=1-13$. Επίσης, ερευνήθηκαν τα τριμεταλλικά ΝΣ $Cu_xZr_{12-x}Y$ με $x=1-12$ και $Y=(Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)$. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα επικεντρωθούμε, εκτός από τα ΝΣ καθαρών στοιχείων $Cu_{12}Y$ και $Zr_{12}Y$ που θα παρουσιασθούν για λόγους αναφοράς, στα ΝΣ με στοιχειομετρίες Cu_8Zr_4Y και Cu_4Zr_8Y . Η επιλογή των συγκεκριμένων ΝΣ έγινε διότι από υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής έχει βρεθεί, ότι στις ΜΥ με αυξημένη ικανότητα σχηματισμού υάλου (GFA), π.χ $Cu_{65}Zr_{35}$ και $Cu_{35}Zr_{65}$, ο μεγαλύτερος αριθμός ΝΣ είναι Cu_8Zr_5 και Cu_5Zr_8 εικοσαεδρικά ΝΣ.

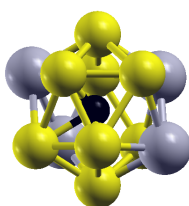
Αρχικά δημιουργήθηκε ένα τέλειο εικοσαεδρικό ΝΣ χρησιμοποιώντας ως καρτεσιανές συντεταγμένες τις εξής: $(0, \pm 1, \pm \phi)$, $(\pm 1, \pm \phi, 0)$, $(\pm \phi, 0, \pm 1)$. Όπου $\phi = (1 + \sqrt{5})/2$ είναι ο χρυσός αριθμός. Η αρχική απόσταση μεταξύ των ατόμων του εικοσαεδρικού ΝΣ επιλέχθηκε να είναι ίση με 2.7 Å. Όλοι οι υπολογισμοί συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου που γίνονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή πάνω σε εικοσαεδρικά ΝΣ έχουν σαν αρχικές θέσεις των ατόμων τις συγκεκριμένες τέλειες θέσεις. Τα στοιχεία των προσμίξεων επιλέχθηκαν ώστε τα ηλεκτρόνια σθένους τους να είναι s, p και d τύπου. Πιο συγκεκριμένα, το Be και το Mg έχουν s ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, το Al, Si και P έχουν p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και τέλος το Nb και Ag έχουν d ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους. Σε όλες τις περιπτώσεις τα ΝΣ θεωρήθηκαν σαν πλήρως εφησυχασμένα όταν οι δυνάμεις ήταν μικρότερες από 0.04eV/Å. Οι δομές που μελετήθηκαν φαίνονται στο σχήμα 3.5, για την περίπτωση προσμίξεων Be ενώ αντίστοιχη δομή μελετήθηκε και για όλες τις άλλες προσμίξεις. Όπως φαίνεται από τη συγκεκριμένη εικόνα, η θέση των προσμίξεων ήταν πάντα στο κέντρο του ΝΣ. Η θέση των ατόμων και πώς αυτή επηρεάζει τις ιδιότητες των ΝΣ, δεν είναι το ζητούμενο στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η επίδραση των προσμίξεων στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των εικοσαεδρικών ΝΣ καθώς και η επίδραση της στοιχειομετρίας στις συγκεκριμένες ιδιότητες.

3.2.2 Αποτελέσματα

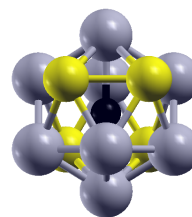
Το πρώτο αποτέλεσμα των υπολογισμών, αφορά στις αποστάσεις των ατόμων του φλοιού, στα εικοσαεδρικά ΝΣ, από τα άτομα των προσμίξεων. Καθώς αυξάνει ο αριθμός των Zr μέσα στο ΝΣ, η απόσταση των ατόμων του φλοιού σε σχέση με το κέντρο του ΝΣ αυξάνει σε όλες τις περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό έχει άμεση επίδραση στην ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει μια μετατόπιση των πρώτων κορυφών (κυρίως της a state) της PDOS προς υψηλότερες ενέργειες καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των Zr. Η συγκεκριμένη κορυφή βρέθηκε ότι οφείλεται στους υβριδισμούς των ατόμων του φλοιού με το κεντρικό άτομο, συνεπώς αφού αυτή η απόσταση μεγαλώνει καθώς προστίθενται Zr στα ΝΣ είναι λογικό να υπάρχει μικρότερη αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών στην συγκεκριμένη ενέργεια και άρα



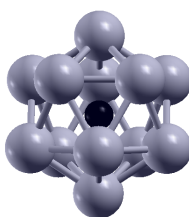
(I) $Cu_{12}Be$



(II) Cu_8Zr_4Be



(III) Cu_4Zr_8Be



(IV) $Zr_{12}Be$

Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση εικοσάεδρων $N\Sigma$ με πρόσμιξη Be . Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr και τέλος οι σφαίρες με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be

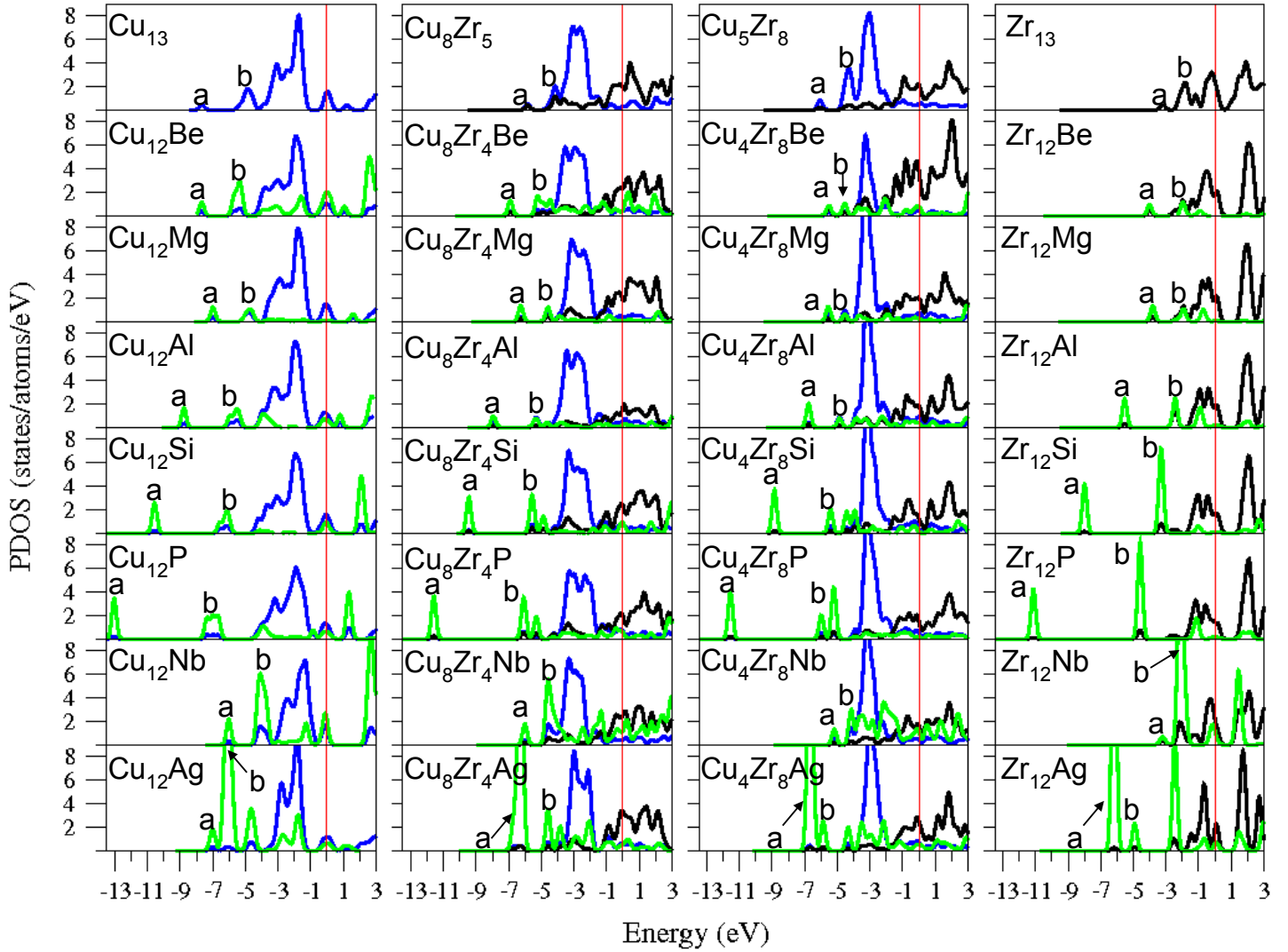
Πίνακας 3.1: Μέση απόσταση (in Å) από το κεντρικό άτομο στους Cu, και στα Zr του κελύφους (d_{Cu} και d_{Zr} αντίστοιχα).

Dopant Y	Cu ₁₂ Y	Cu ₈ Zr ₄ Y		Cu ₄ Zr ₈ Y		Zr ₁₂ Y
	d_{Cu}	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{Zr}
Be	2.37	2.50	2.65	2.63	2.57	2.70
Mg	2.45	2.58	2.69	2.63	2.68	2.76
Al	2.41	2.60	2.62	2.63	2.65	2.74
Si	2.41	2.58	2.56	2.63	2.61	2.72
P	2.42	2.60	2.47	2.67	2.59	2.70
Nb	2.47	2.59	2.66	2.63	2.69	2.78
Ag	2.57	2.59	2.68	2.62	2.69	2.77

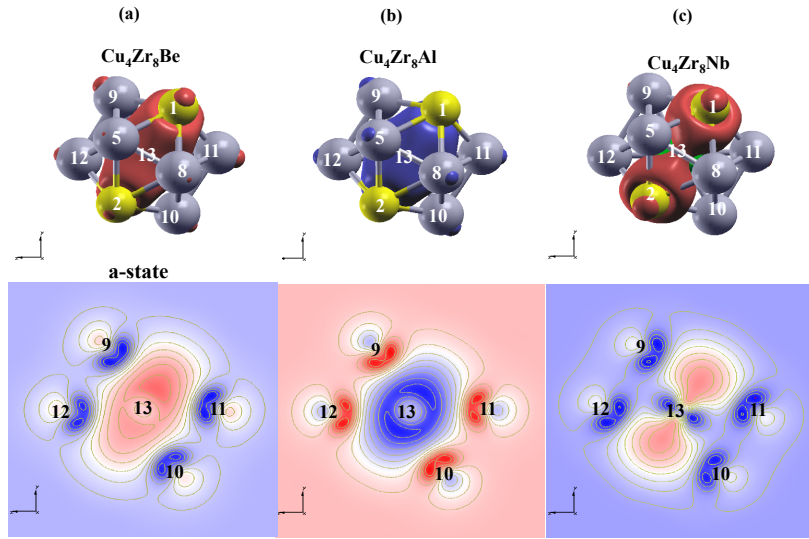
πιο ασθενείς δεσμοί. Το μοριακό τροχιακό για τη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας φαίνεται στο σχήμα 3.7. Αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι ότι σε αυτή την ιδιοτιμή της ενέργειας και όλα τα άτομα συνεισφέρουν s ηλεκτρόνια και οι δεσμοί είναι s-s κυρίως ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τα άτομα του φλοιού. Επίσης, τα άτομα του Cu έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά σε αυτή την ιδιοτιμή της ενέργειας.

Ακόμα, από το σχήμα 3.6 που φαίνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα φορτίου για τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να βγουν κάποια συμπεράσματα. Όλα τα ΝΣ έχουν μεταλλικό χαρακτήρα και μάλιστα στην ενέργεια Fermi η κυρίαρχη συμπεριφορά προέρχεται από τα άτομα Zr. Από την άλλη μεριά τα άτομα Cu συνεισφέρουν κυρίως σε χαμηλότερες ενέργειες (περίπου -2eV) και σε αυτή την ενέργεια είναι οι υβριδισμοί Cu-Cu. Τέλος, οι δύο χαμηλότερες κορυφές, αυτές που αναφέρονται ως a και b καταστάσεις (a-b states) προέρχονται από δεσμούς των ατόμων του φλοιού με τις προσμίξεις που βρίσκονται στο κέντρο του ΝΣ. Για την καθαρή περίπτωση (πρώτη σειρά στο σχήμα 3.6), πηγαίνοντας προς το ΝΣ Zr₁₃, η μερική ηλεκτρονική πυκνότητα (PDOS) μικραίνει και μετακινείται επίσης, προς όλο και μεγαλύτερες ενέργειες π.χ η a-state μετακινείται από το -7.68 eV στην περίπτωση του Cu₁₃ στα -3.21eV στην περίπτωση του ΝΣ Zr₁₃.

Οι αλλαγές που γίνονται στην PDOS λόγω της πρόσμιξης του ΝΣ με ένα άτομο με s ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα (Be και Mg δεύτερη και τρίτη γραμμή στο σχήμα 3.6), είναι εμφανείς μόνο στην a και b κατάσταση και προέρχονται από τους δεσμούς των ατόμων της πρόσμιξης με τα υπόλοιπα άτομα του ΝΣ που βρίσκονται στο φλοιό. Η κατάσταση όμως αλλάζει όταν τα άτομα της πρόσμιξης έχουν p τύπου ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους τους (Al, Si και P τέταρτη, πέμπτη και έκτη γραμμή). Υπάρχει σημαντική αύξηση του ύψους των κορυφών (a και b state) και ταυτόχρονη μετακίνησή τους προς ακόμα χαμηλότερες ενέργειες. Ταυτόχρονα οι αποστάσεις των συγκεκριμένων συστημάτων μειώνονται όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1. Το συγκεκριμένο φαινόμενο εξαρτάται από τον πληθυσμό των p ηλεκτρονίων της πρόσμιξης και είναι πιο εμφανές στην καθαρή περίπτωση Zr. Λιγότερες αλλαγές υπάρχουν καθώς στα ΝΣ εισάγονται άτομο με d ηλεκτρόνια σθένους όπως Nb και Ag οι δύο τελευταίες γραμμές στο σχήμα 3.6. Συνεπώς, όταν υπάρχουν προσμίξεις σε αυτά τα εικοσαεδρικά ΝΣ, κυρίως με p τύπου εξωτερικά ηλεκτρόνια, βρίσκονται χαμηλότερες κορυφές στην PDOS με συνέπεια την ενίσχυση των συγκεκριμένων συστημάτων.



Σχήμα 3.6: Ηλεκτρονική Πυκνότητα φορτίου για τα εικοσάεδρα $N\Sigma$ με προσμίξεις Y . Με μπλέ γραμμή παριστάνεται η συνεισφορά των Cu , με μαύρο των Zr και τέλος με πράσινο του Y . Η ενέργεια $Fermi$ έχει μετατοπιστεί στο 0 και φαίνεται με κόκκινη γραμμή.



Σχήμα 3.7: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων N_5 με πρόσμιξη Be , Al και Nb στην a -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr , οι σφαίρες με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be , οι σφαίρες με ροζ χρώμα στα άτομα Al και τέλος οι σφαίρες με πράσινο χρώμα στα άτομα Nb

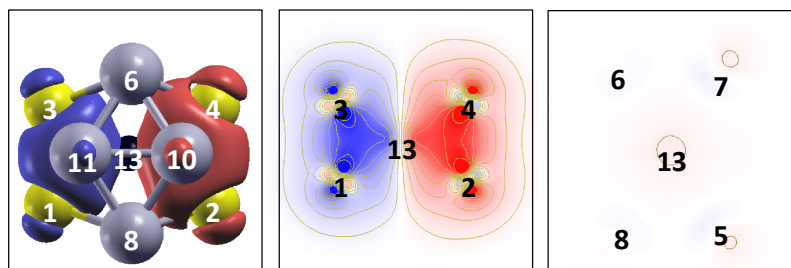
Σημαντικά αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν από την μελέτη των PDOS κοντά στην ενέργεια Fermi. Για παράδειγμα, στην περίπτωση Cu_8Zr_5 , φαίνεται ένα πλατό στα αριστερά της ενέργειας Fermi, πολύ κοντά στο ψευδο-χάσμα που υπάρχει σχεδόν πάνω στην ενέργεια Fermi, υποδηλώνοντας σταθερότητα. Περίπου, η ίδια συμπεριφορά υπάρχει και στις περιπτώσεις των προσμίξεων Be και Mg (s τύπου στοιχεία). Μόνο στην περίπτωση Mg υπάρχει μια μείωση των καταστάσεων στην ενέργεια Fermi. Οι δεσμοί σε αυτή την περιοχή ενεργειών γίνεται σχεδόν αποκλειστικά μεταξύ των ατόμων του φλοιού του N_5 . Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων της πρόσμιξης με τα άτομα του φλοιού είναι σχεδόν μηδαμινή. Με την πρόσμιξη ατόμων p τύπου η ενέργεια Fermi βρίσκεται σε κορυφή της PDOS, δείχνοντας ότι τα συστήματα αυτά είναι μη σταθερές δομές, λόγω του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια δεν επαρκούν ώστε να δημιουργηθεί δεσμός σε αυτές τις ενέργειες. Έτσι, τα συγκεκριμένα N_5 έχουν την τάση να δημιουργήσουν παραμορφωμένες δομές και άρα υαλώδεις καταστάσεις. Όπως και στις παραπάνω περιπτώσεις κοντά στην ενέργεια Fermi οι κυρίαρχες συνεισφορές οφείλονται στους δεσμούς των ατόμων του κελύφους μεταξύ τους. Αντίθετα με τις παραπάνω περιπτώσεις, όταν έχουμε άτομα με d τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα (όπως Nb και Ag) τότε οι αλληλεπιδράσεις κελύφους με το κεντρικό άτομο της πρόσμιξης έχουν μεγάλη συνεισφορά στις ενέργειες κοντά στην E_F . Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει μεγαλύτερη συνεισφορά ηλεκτρονίων κοντά στην ενέργεια Fermi γεγονός που δείχνει καλό GFA και μεγάλη πλαστικότητα και στις δύο περιπτώσεις. Με την πρόσμιξη Nb το σύστημα φαίνεται να είναι πιο σταθερό διότι η E_F βρίσκεται πάνω σε ελάχιστο. Αντίθετα, στην περίπτωση της πρόσμιξης Ag η E_F βρίσκεται πάνω σε κορυφή η οποία βρίσκεται δεξιά του ψευδο-χάσματος, με συνέπεια το σύστημα να είναι επιρρεπές σε αντιστρεπτές

δομικές αλλαγές. Αυτά τα φαινόμενα είναι περισσότερο εμφανή στα ΝΣ με μεγαλύτερη συγκέντρωση Zr διότι η d ζώνη του Zr είναι ασυμπλήρωτη σε αντίθεση με την d ζώνη του Cu που είναι συμπληρωμένη.

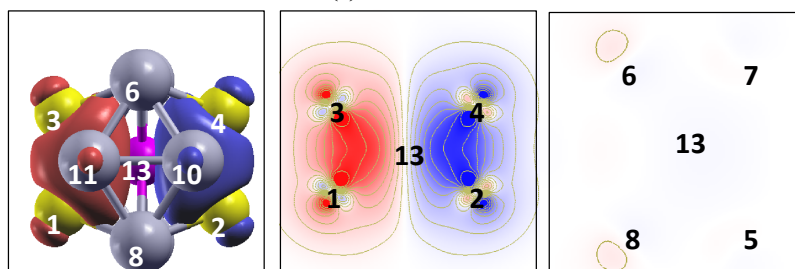
Στο σχήμα 3.7 φαίνονται οι υβριδισμοί που υπάρχουν στην χαμηλότερη ενέργεια (a κατάσταση). Για παράδειγμα στην συγκεκριμένη εικόνα φαίνονται οι κυματοσυναρτήσεις για τα συστήματα Cu_4Zr_8Be , Cu_4Zr_8Al και Cu_4Zr_8Nb καθώς επίσης και οι ισοδυναμικές επιφάνειες στη συγκεκριμένη ενέργεια που δείχνουν τους δεσμούς που δημιουργούνται ανάμεσα στα άτομα του ΝΣ. Οι συγκεκριμένες ισοδυναμικές επιφάνειες έχουν επιλεγεί έτσι ώστε να περνάνε από το κεντρικό άτομο της πρόσμιξης κάθε φορά. Στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας λοιπόν, στην περίπτωση του ΝΣ με Be οι δεσμοί είναι s-d. Ίδιου τύπου δεσμοί υπάρχουν και στο ΝΣ με πρόσμιξη Mg. Όταν το άτομο της πρόσμιξης έχει p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα τότε ο υβριδισμός που δημιουργείται είναι και πάλι ανάμεσα στα s ηλεκτρόνια της πρόσμιξης και στα d ηλεκτρόνια των ατόμων του φλοιού. Αντίθετα, στην περίπτωση που η πρόσμιξη έχει d τύπου ηλεκτρόνια σθένους, ο υβριδισμός είναι d-d ανάμεσα στο άτομο της πρόσμιξης και στα άτομα της εξωτερικής στοιβάδας. Αυτοί οι d-d υβριδισμοί οδηγούν σε ασθενέστερους δεσμούς στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τα άτομα του φλοιού συνεισφέρουν και αυτά s ηλεκτρόνια σε αυτή την κατάσταση και υπάρχουν και εδώ δεσμοί s-s ανάμεσα στο κεντρικό άτομο της πρόσμιξης και στα άτομα του κελύφους. Στα συστήματα Cu_8Zr_4Y με $Y=(Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)$ η συμπεριφορά στην a κατάσταση είναι ακριβώς η ίδια που βρέθηκε και στα συστήματα Cu_4Zr_8Y .

Η b κατάσταση είναι η δεύτερη χαρακτηριστική ενεργειακή ζώνη που υπάρχουν υβριδισμοί ανάμεσα στο κεντρικό άτομο της πρόσμιξης και στα άτομα του φλοιού. Η κυματοσυνάρτηση σε αυτή την ενέργεια παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Βρέθηκε ότι, στην περίπτωση που στη συγκεκριμένη ενέργεια υπάρχει συνεισφορά από p ηλεκτρόνιο τότε δημιουργείται μια χαρακτηριστική κυματοσυνάρτηση ανεξαρτήτως στοιχειομετρίας. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς (FoB) στη συγκεκριμένη ενέργεια όπως φαίνεται στην εικόνα 3.8 και στα άλλα δύο επίπεδα δημιουργούνται κατευθυντικοί δεσμοί p-d ανάμεσα στο κεντρικό άτομο της πρόσμιξης και στα άτομα του κελύφους του ΝΣ. Αυτό φαίνεται καθαρά και από τα ισοδυναμικά επίπεδα που περιλαμβάνουν και το άτομο της πρόσμιξης. Το ενδιαφέρον είναι ότι αυτά τα συγκεκριμένα επίπεδα, στα οποία δε δημιουργούνται δεσμοί, μπορούν να ειπωθούν ως ανάλογα των επιπέδων ολίσθησης στα κρυσταλλικά υλικά. Ως γνωστόν οι ΜΥ είναι ψαθυρά υλικά. Συνεπώς, με την εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων είναι δυνατή η δημιουργία FoB επιπέδων με συνέπεια μέσα από αυτό το επίπεδο να είναι πολύ πιο εύκολο να απορροφηθεί η μηχανική παραμόρφωση και το υλικό να αποκτήσει μεγαλύτερη πλαστικότητα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι πολύ σημαντικό, διότι δίνει μια μικροσκοπική εξήγηση, της αύξησης της πλαστικότητας στην ΜΥ Cu-Zr με μικρή περιεκτικότητα Al, που έχει βρεθεί πειραματικά [7–9].

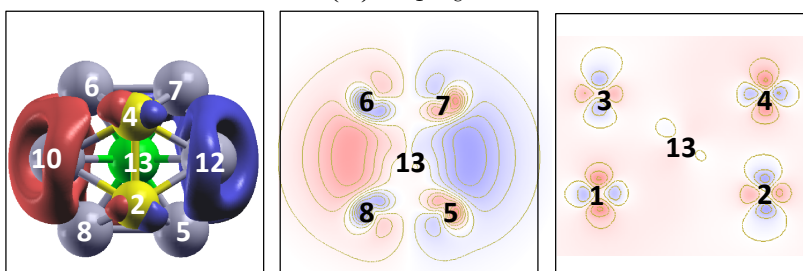
Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου στις περιπτώσεις που η πρόσμιξη έχει s τύπου ηλεκτρόνια έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες φορτίου για τις p τύπου προσμίξεις. Συνεπώς, η ίδια ανάλυση έγινε και για τα ΝΣ Cu_4Zr_8Y με $Y=Be, Mg$. Παρά το γεγονός ότι στην εξωτερική τους στοιβάδα, τα άτομα της πρόσμιξης έχουν s ηλεκτρόνια, βρέθηκε παρόμοια συμπεριφορά με τα ΝΣ που είχαν προσμίξεις με p τύπου ηλεκτρόνια στη εξωτερική τους στοιβάδα. Περαιτέρω έρευνα σε αυτά



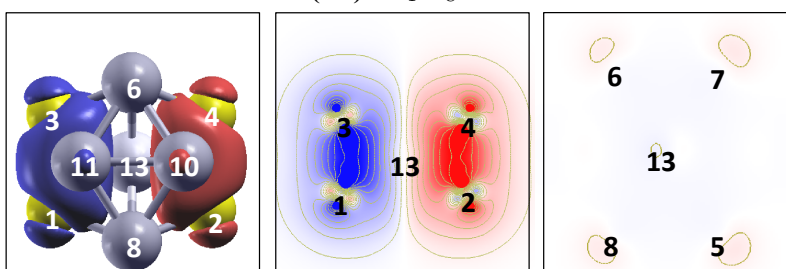
(I) Cu_4Zr_8Be



(II) Cu_4Zr_8Al



(III) Cu_4Zr_8Nb



(IV) Cu_4Zr_8Ag

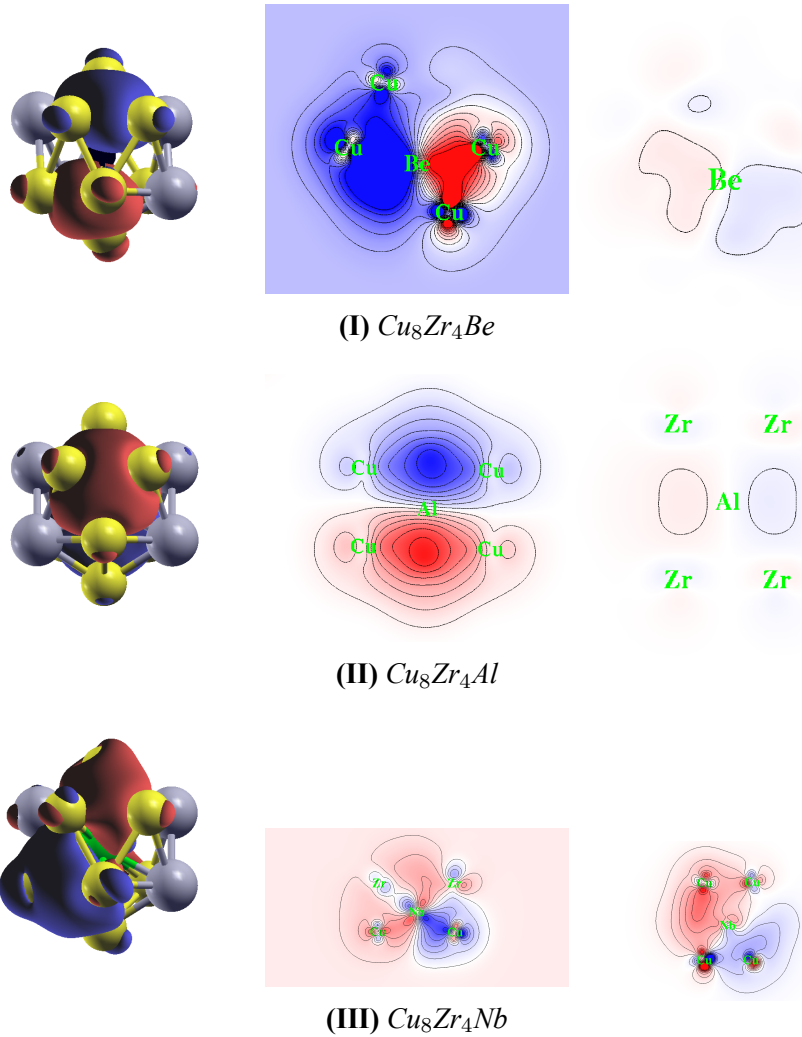
Σχήμα 3.8: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων ΝΣ Cu_4Zr_8Y με προσμίξη $Y=(Be, Al, Nb$ και $Ag)$ στην b -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr , με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be , με ροζ χρώμα στα άτομα Al , με πράσινο χρώμα στα άτομα Nb και με γκρι στα άτομα Ag

τα ΝΣ Cu_4Zr_8Y έδειξε ότι η συνεισφορά του ατόμου της πρόσμιξης σε αυτή την ενέργεια γίνεται και πάλι με p ηλεκτρόνια λόγω μεταφοράς φορτίου από τα s ηλεκτρόνια της πρόσμιξης στα p ηλεκτρόνια. Έτσι ξανά δημιουργείται FoB επίπεδο όπως και στις παραπάνω περιπτώσεις. Συνεπώς, φαίνεται ότι η ύπαρξη επιπέδου χωρίς δεσμούς (σε συγκεκριμένη ενέργεια) οφείλεται στη συμμετρία των εικοσαέδρων ΝΣ καθώς επίσης και στην κατευθυντικότητα του p ηλεκτρονίου, σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο κέλυφος του ΝΣ και έχουν σφαιρική συμμετρία (s και d ηλεκτρόνια). Αυτό σημαίνει ότι παρόμοια αποτελέσματα μπορούν να υπάρξουν και για άλλα άτομα το οποία δε θα έχουν p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, με την προϋπόθεση ότι η ηλεκτρονιακή τους δομή θα αλλάξει κατάλληλα όταν βρεθούν μέσα στο ΝΣ όπως στην περίπτωση του Mg και του Be μέσα στα ΝΣ Cu_4Zr_8Y . Οντως, ίδια συμπεριφορά βρέθηκε και για την περίπτωση που η πρόσμιξη ήταν άτομο Ag με d ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Στο σχήμα 3.8IV φαίνεται το επίπεδο χωρίς δεσμούς που δημιουργείται λόγω μεταφοράς φορτίου από τα $4d$ ηλεκτρόνια του Ag στα $5p$ ηλεκτρόνια του. Αξίζει να αναφερθεί ότι όταν η πρόσμιξη είναι άτομο Nb τότε στην b κατάσταση μαζί με την συνεισφορά των p ηλεκτρονίων του Nb υπάρχει και συνεισφορά από τα d του ηλεκτρόνια, οπότε δεν είναι εφικτή η δημιουργία επιπέδου χωρίς δεσμούς. Παρόλα αυτά σε υψηλότερες ενέργειες, -2.18eV , υπάρχει μεγαλύτερη συνεισφορά από p ηλεκτρόνια και έτσι δημιουργείται εκ νέου ένα FoB 3.8III.

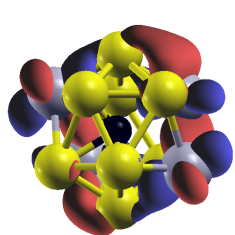
Τέλος, στα συστήματα Cu_8Zr_4Y η συμπεριφορά είναι παρόμοια. Οι Cu όπως ειπώθηκε παραπάνω συνεισφέρουν σε χαμηλές ενέργειες και έχουν κάποια συνεισφορά στην a και b κατάσταση. Συνεπώς σε αυτά τα συστήματα αναμένεται να υπάρχουν πιο ισχυροί δεσμοί σε αυτές τις ενέργειες διότι το σύστημα έχει περισσότερα άτομα Cu. Όταν τα άτομα των προσμίξεων έχουν εξαρχής p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα τότε τα FoB επίπεδα συνεχίζουν να υπάρχουν. Στην περίπτωση που το άτομο της πρόσμιξης είναι Be ή Ag τότε συνεχίζει να υπάρχει μεταφορά φορτίου από τα s ηλεκτρόνια του Be στα p ηλεκτρόνια του Be και από τα d ηλεκτρόνια του Ag στα p ηλεκτρόνια του Ag αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά όμως όταν το άτομο της πρόσμιξης είναι Mg δεν βρέθηκε καμία μεταφορά φορτίου προς τα p ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να μη δημιουργείται κάποιο επίπεδο χωρίς δεσμούς σε καμία ιδιοτιμή της ενέργειας. Τέλος, στην περίπτωση που η πρόσμιξη στο ΝΣ είναι Nb δεν βρέθηκε και πάλι μεταφορά φορτίου προς τη p στοιβάδα του Nb με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ούτε εδώ FoB επίπεδο ούτε σε υψηλότερες ενέργειες. Φαίνεται ότι καθώς αυξάνει το πλήθος των Cu στα συστήματα, δημιουργούνται όλο και περισσότεροι δεσμοί στις χαμηλές ενέργειες μεταξύ των ατόμων των προσμίξεων και στα άτομα του Cu που βρίσκονται στο φλοιό του ΝΣ 3.9. Στις υπόλοιπες ενέργειες οι ισοδυναμικές επιφάνειες δεν παρουσίασαν κάποιο ενδιαφέρον.

Σε υψηλότερες ενέργειες η συγκέντρωση φορτίου μεταφέρεται προς το φλοιό του ΝΣ και στο κέντρο του δεν υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση φορτίου. Οι κυματοσυναρτήσεις στην υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση φαίνονται στο σχήμα 3.10. Οι κύριοι υβριδισμοί σε αυτή την κατάσταση είναι μεταξύ των ατόμων του Zr στο φλοιό του ΝΣ.

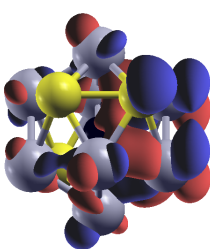
Από τον πίνακα των ενεργειών 3.2 φαίνεται ότι καθώς αυξάνει το πλήθος των Zr στο σύστημα η ενέργεια δεσμού μεγαλώνει. Τέλος, φαίνονται και οι τιμές της ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή για τα συγκεκριμένα συστήματα στον πίνακα 3.3. Για να υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης η ηλεκτρονιακή μαγνητική διπολική ροπή ενός ιόντος



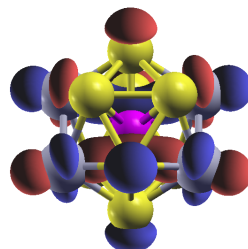
Σχήμα 3.9: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων $N\Sigma Cu_8Zr_4Y$ με πρόσμιξη $Y=(Be, Al, Nb$ και $Ag)$ στην b -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr , με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be , με ροζ χρώμα στα άτομα Al , με πράσινο χρώμα στα άτομα Nb και με γκρι στα άτομα Ag . Η δεύτερη και η τρίτη στήλη παρουσιάζουν ισοδυναμικά επίπεδα που δείχνουν τους δεσμούς στις κυματοσυναρτήσεις.



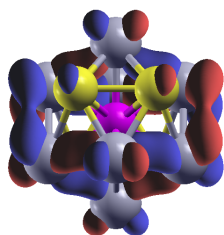
(I) Cu_8Zr_4Be



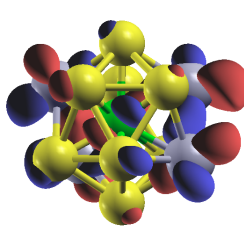
(II) Cu_4Zr_8Be



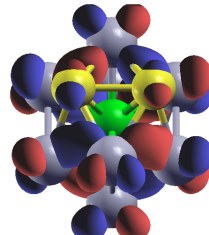
(III) Cu_8Zr_4Al



(IV) Cu_4Zr_8Al



(V) Cu_8Zr_4Nb



(VI) Cu_4Zr_8Nb

Σχήμα 3.10: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων $N\Sigma$ με προσμίξεις $Y=(Be, Al$ και $Nb)$ στην ενέργεια $Fermi$. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr , με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be , με ροζ χρώμα στα άτομα Al και τέλος με πράσινο χρώμα στα άτομα Nb

Πίνακας 3.2: Ενέργεια δεσμού ανά άτομο (σε eV) για τα εικοσάεδρα ΝΣ $Cu_{12}Y$, Cu_8Zr_4Y , Cu_4Zr_8Y και $Zr_{12}Y$ αντίστοιχα).

Dopant Y	$Cu_{12}Y$	Cu_8Zr_4Y	Cu_4Zr_8Y	$Zr_{12}Y$
Be	-3.60	-4.88	-6.16	-7.53
Mg	-4.21	-4.53	-5.80	-7.21
Al	-3.68	-4.88	-6.22	-7.68
Si	-3.59	-4.92	-6.35	-7.81
P	-3.57	-4.96	-6.39	-7.86
Nb	-4.05	-5.10	-6.43	-7.82
Ag	-3.35	-4.64	-6.00	-7.43

Πίνακας 3.3: Ηλεκτρονική μαγνητική διπολική ροπή ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$) για τα εικοσάεδρα ΝΣ $Cu_{12}Y$, Cu_8Zr_4Y , Cu_4Zr_8Y και $Zr_{12}Y$ αντίστοιχα).

Dopant Y	$Cu_{12}Y$	Cu_8Zr_4Y	Cu_4Zr_8Y	$Zr_{12}Y$
Be	1.98	0.00	2.65	1.96
Mg	1.81	0.00	0.59	1.87
Al	0.92	0.95	0.78	2.84
Si	1.99	0.00	0.00	3.99
P	0.93	0.87	0.90	4.97
Nb	0.91	0.95	0.86	4.99
Ag	4.64	0.97	0.89	0.00

Fe^{+2} είναι της τάξης $4 \mu_B$ γεγονός που δείχνει ότι τα μόνο συστήματα που ίσως έχουν κάποιες μαγνητικές ιδιότητες είναι τα $Zr_{12}Si$, $Zr_{12}P$, $Zr_{12}Nb$ και $Cu_{12}Ag$.

3.2.3 Συμπεράσματα

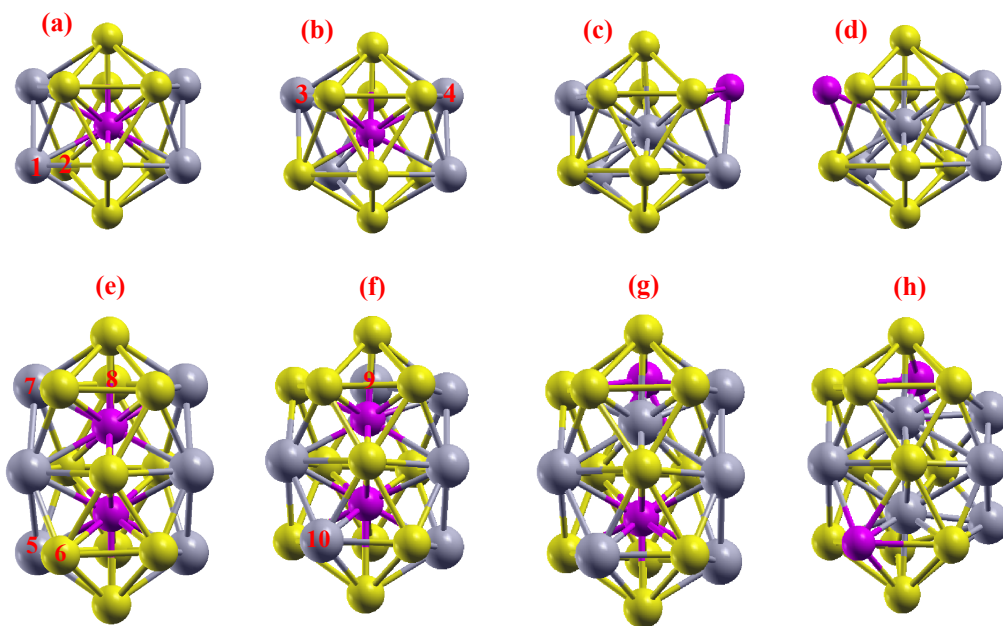
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αποτελέσματα σχετικά με τη φύση των δεσμών στα εικοσαεδρικά ΝΣ $Cu_xZr_{12-x}Y$ με προσμίξεις $Y=Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag$. Βρέθηκε ότι οι προσμίξεις δημιουργούν κυρίως ισχυρούς κατευθυντικούς δεσμούς στις χαμηλές ενέργειες. Επίσης, όταν το άτομο της πρόσμιξης έχει p τύπου ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα τότε δημιουργείται ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς στις χαμηλές ενέργειες, που μπορεί να ιδωθεί ως ένα επίπεδο ολίσθησης αντίστοιχο των κρυσταλλικών στερεών, και μέσα από αυτό το επίπεδο θα είναι πολύ πιο εύκολο να απορροφηθεί η μηχανική παραμόρφωση και το υλικό να αποκτήσει πλαστικότητα. Βρέθηκε ακόμα ότι παρόμοια επίπεδα μπορούν να υπάρξουν και στην περίπτωση των προσμίξεων με s και d τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα. Σε αυτές τις περιπτώσεις βρέθηκε ότι είναι πιθανή η μεταφορά φορτίου από τα s στα p και από τα d στα p ηλεκτρόνια της πρόσμιξης, ανάλογα με το περιβάλλον και την στοιχειομετρία του ΝΣ. Αυτά τα αποτελέσματα διαφωτίζουν το ρόλο που παίζει ένα μικρό ποσοστό πρόσμιξης στις ιδιότητες των ΜΥ και μπορούν να βοηθήσουν ώστε να παρασκευαστούν ΜΥ με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, όπως αυξημένη πλαστικότητα.

3.3 Επίδραση της διάταξης των ατόμων στα εικοσαεδρικά ΝΣ καθώς και στα υπερ-νανοσυσσωματώματα

3.3.1 Εισαγωγή

Μελετήθηκαν οι εικοσαεδρικές δομές Cu_8Zr_4Y και $Cu_{11}Zr_6Y_2$ υπερ νανοσυσσωματώματα με $Y=(Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)$ σε πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις. Η συγκεκριμένη στοιχειομετρία επιλέχθηκε με βάση αποτελέσματα από Μοριακή Δυναμική σε συστήματα MY $Cu_{65}Zr_{35}$ που έδειξαν ότι τα εικοσαεδρικά ΝΣ Cu_8Zr_5 ήταν η πλειοψηφία των ΝΣ μέσα στην MY . Τα άτομα των προσμίξεων διαλέχθηκαν για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Με βάση τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας.

Στην περίπτωση του εικοσαεδρικού ΝΣ Cu_8Zr_4Y μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές διαμορφώσεις σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση εικοσαεδρικών ΝΣ Cu_8Zr_4Al με προσμίξεις Al : (a) για ένα συμμετρικό ΝΣ, (b) για ένα μη συμμετρικό ΝΣ, (c) για ένα ΝΣ με την πρόσμιξη στο κέλυφος του ΝΣ και (d) για ένα ΝΣ με την πρόσμιξη σε μια διαφορετική θέση στο κέλυφος. Επίσης, φαίνονται τα υπέρ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6Al_2$ όπου το (e) είναι ένα συμμετρικό υπέρ ΝΣ, (f) ένα μη συμμετρικό ΝΣ με τα άτομα της πρόσμιξης να είναι τοποθετημένα στο κέντρο, (g) ένα μη συμμετρικό υπέρ ΝΣ με το ένα άτομο της πρόσμιξης στο κέντρο ενώ το άλλο στο φλοιό και τέλος (h) ένα υπέρ ΝΣ που έχει και τα δύο άτομα της πρόσμιξης στο φλοιό. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr και τέλος οι σφαίρες με ροζ χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Al . Αντίστοιχες δομές υπάρχουν και για τις υπόλοιπες προσμίξεις.

1. Η πρόσμιξη Y είναι τοποθετημένη στο κέντρο του ΝΣ και τα τέσσερα άτομα Zr βρίσκονται στο κέλυφος με τέτοιο τρόπο ώστε η τελική δομή του ΝΣ να παρουσιάζει συμμετρία D_{2h} σχήμα 3.11 (a)
2. Η πρόσμιξη Y είναι ξανά τοποθετημένη στο κέντρο αλλά αυτή τη φορά έχει αλλαχθεί η θέση ενός ατόμου Cu με ένα άτομο Zr (άτομο 1 και 2) με αποτέλεσμα η τελική δομή να μην παρουσιάζει καμία συμμετρία σχήμα 3.11 (b)
3. Οι δύο τελευταίες δομές είναι και αυτές συμμετρικές, αλλά έχει αλλαχθεί το άτομο της πρόσμιξης με ένα άτομο από το φλοιό του ΝΣ (άτομο 3) σχήμα 3.11 (c)
4. και άτομο 4 σχήμα 3.11 (d)

Για το υπέρ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6Y_2$ μελετήθηκαν και πάλι τέσσερις διαφορετικές διαμορφώσεις. Πιο συγκεκριμένα:

1. Για το πρώτο υπέρ ΝΣ χρησιμοποιήθηκε δύο φορές το συμμετρικό ΝΣ (a) αλληλοσυνδεδεμένα μεταξύ τους και έτσι δημιουργήθηκε ένα υπέρ ΝΣ με C_s συμμετρία σχήμα 3.11 (e)
2. Το δεύτερο υπέρ ΝΣ δημιουργήθηκε από το (e) αλλάζοντας απλά τη θέση δύο ζευγών ατόμων του φλοιού, τα άτομα του Zr (5, 7) αντικαταστάθηκαν από τα άτομα του Cu (6, 8) σχήμα 3.11 (f)
3. Το τρίτο υπέρ ΝΣ δημιουργήθηκε από το (f) αλλάζοντας ένα άτομο Zr (το άτομο 9) από τον φλοιό του υπέρ ΝΣ με ένα άτομο της πρόσμιξης σχήμα 3.11 (g)
4. Τέλος, για το τέταρτο υπέρ ΝΣ αλλάξαμε ένα ακόμα άτομο Zr (το άτομο 10) από τον φλοιό με το δεύτερο άτομο της πρόσμιξης σχήμα 3.11 (h)

Τα τρία τελευταία υπέρ ΝΣ δεν παρουσιάζουν οποιαδήποτε συμμετρία. Σκοπός της εργασίας σε αυτό το κεφάλαιο είναι η κατανόηση του ρόλου που παίζει η τοπολογία, των ΝΣ και υπέρ ΝΣ, στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, καθώς επίσης και πώς επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες από τις προσμίξεις και από τις θέσεις των προσμίξεων μέσα σε αυτά τα ΝΣ. Για τη δημιουργία του αρχικού υπέρ ΝΣ χρησιμοποιήθηκαν δύο τέλεια εικοσαεδρικά ΝΣ τα οποία τα ενώσαμε μεταξύ τους ώστε να δημιουργηθεί ένα υπέρ ΝΣ 19 ατόμων. Όλοι οι υπολογισμοί πάνω σε υπέρ ΝΣ έγιναν με τις συγκεκριμένες αρχικές θέσεις των ατόμων.

3.3.2 Αποτελέσματα

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι μέσες αποστάσεις d_{Cu} , d_{Zr} και d_X από το κεντρικό άτομο στα άτομα του Cu, Zr και στο άτομο της πρόσμιξης που βρίσκονται στο φλοιό του ΝΣ κάθε φορά [10]. Οι ενέργειες δεσμού ανά άτομο παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5. Μπορεί να φανεί ότι με την εξαίρεση του ΝΣ με πρόσμιξη Be, οι αποστάσεις d_{Cu} παραμένουν σχεδόν σταθερές για κάθε είδος εικοσαεδρικού ΝΣ, ανεξάρτητα από το στοιχείο της πρόσμιξης. Στην περίπτωση του Be η απόσταση d_{Cu} στην μη συμμετρική εικοσαεδρική δομή (b) είναι μικρή διότι το κεντρικό άτομο της πρόσμιξης έχει

εφησυχάσει σε θέση, εκτός κέντρου του εικοσαεδρικού ΝΣ, προς την πλευρά του ΝΣ που υπάρχουν περισσότερα άτομα Cu. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το Be προτιμάει να κάνει δεσμούς με τα άτομα του Cu, από ότι με τα άτομα του Zr. Με την εξαίρεση των ΝΣ με πρόσμιξη Nb, σε όλα τα άλλα ΝΣ βρέθηκε ότι οι ενεργειακά προτιμητέες δομές είναι αυτές που έχουν το άτομο της πρόσμιξης στο κέλυφος του ΝΣ, δηλαδή οι δομές (c) και (d). Από την άλλη πλευρά τα συμμετρικά ΝΣ (a) παρουσιάζουν την υψηλότερη ενέργεια και άρα χαρακτηρίζονται ως τα λιγότερο ευσταθή. Στις περιπτώσεις όπου τα άτομα της πρόσμιξης έχουν στην εξωτερική τους στοιβάδα p τύπου ηλεκτρόνια (Al, Si και P), η μέση απόσταση των ατόμων Zr, που βρίσκονται στο κέλυφος του ΝΣ, με τα άτομα της πρόσμιξης μειώνεται συνεχώς καθώς αυξάνουμε το πλήθος των p ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα του ατόμου της πρόσμιξης, και ταυτόχρονα η ενέργεια δεσμού μειώνεται, υποδεικνύοντας ισχυρότερους δεσμούς.

Από την μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου (PDOS) των συγκεκριμένων εικοσαεδρικών δομών προκύπτουν μερικά χαρακτηριστικά στοιχεία, σχήμα 3.12. Όλα τα ΝΣ έχουν μεταλλικό χαρακτήρα και η βασική συνεισφορά ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi προέρχεται από τα άτομα του Zr. Επιπροσθέτως, από τα φορτία Mulliken βρέθηκε ότι η υψηλότερη και πιο πλατιά κορυφή χαμηλότερα από την ενέργεια Fermi οφείλεται κυρίως στους υβριδισμούς Cu-Cu από τα άτομα του κελύφους του ΝΣ. Οι δύο χαμηλότερες κορυφές που ονομάζονται (a και b καταστάσεις) προέρχονται από τους δεσμούς ανάμεσα στα κεντρικά άτομα με τα άτομα του φλοιού και οφείλονται κυρίως στα s ηλεκτρόνια των συγκεκριμένων ατόμων. Ακόμα οι κύριες συνεισφορές των ατόμων των προσμίξεων εμφανίζονται σε αυτές τις χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις. Στα περισσότερα συμμετρικά ΝΣ και κοντά στην ενέργεια Fermi βρέθηκε συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη του ελεύθερου ηλεκτρονίου, ενώ στις περιπτώσεις που το άτομο της πρόσμιξης βρίσκεται στο φλοιό του ΝΣ (c) και (d), εμφανίζεται ψεύδο-χάσμα κοντά στην ενέργεια Fermi, υποδηλώνοντας μεγαλύτερη σταθερότητα. Επιπλέον, μεγαλύτερη συνεισφορά ηλεκτρονίων κοντά στην ενέργεια Fermi βρέθηκε για τα ΝΣ με τη συμμετρική δομή (a) σε σχέση με τις υπόλοιπες νανοδομές, που οδηγεί και πάλι στο ίδιο συμπέρασμα, οι σταθερότερες δομές είναι αυτές με τα άτομα της πρόσμιξης στο κέλυφος του ΝΣ, ενώ οι πιο ασταθείς είναι οι δομές με τη συμμετρική δομή (a). Τέλος, στις περιπτώσεις των προσμίξεων με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα (Al, Si και P) η μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου, δείχνει ότι οι κορυφές που οφείλονται στους υβριδισμούς των ατόμων της πρόσμιξης με τα άτομα του φλοιού του ΝΣ, βρίσκονται σε όλο και χαμηλότερες ιδιοτιμές της ενέργειας, καθώς αυξάνουμε των αριθμό των p ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων της πρόσμιξης, δηλώνοντας υψηλότερες ενέργειες δεσμού και πιο σταθερά ΝΣ. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν επίσης, για τις περιπτώσεις που η πρόσμιξη είχε s τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική της στοιβάδα (Be και Mg).

Πίνακας 3.4: Μέση απόσταση (σε Å) από το κεντρικό άτομο στους Cu, στα Zr καθώς και στα άτομα των προσμίξεων όταν αυτά βρίσκονται στο κέλυφος του NΣ (d_{Cu} , d_{Zr} και d_Y αντίστοιχα).

Dopant Y	Διαμόρφωση (a) Συμμετρικό		Διαμόρφωση (b) Μη συμμετρικό		Διαμόρφωση (c) Y στο κέλυφος		Διαμόρφωση (d) Y στο κέλυφος	
	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{Cu}	d_Y
Be	2.60	2.61	2.50	2.65	2.60	2.76	2.58	2.76
Mg	2.60	2.69	2.58	2.69	2.60	2.75	2.59	2.80
Al	2.60	2.62	2.56	2.67	2.60	2.73	2.58	2.76
Si	2.60	2.54	2.58	2.56	2.60	2.73	2.58	2.76
P	2.62	2.44	2.60	2.47	2.60	2.75	2.59	2.85
Nb	2.60	2.62	2.59	2.66	2.61	2.75	2.60	2.79
Ag	2.61	2.70	2.59	2.68	2.60	2.75	2.60	2.80

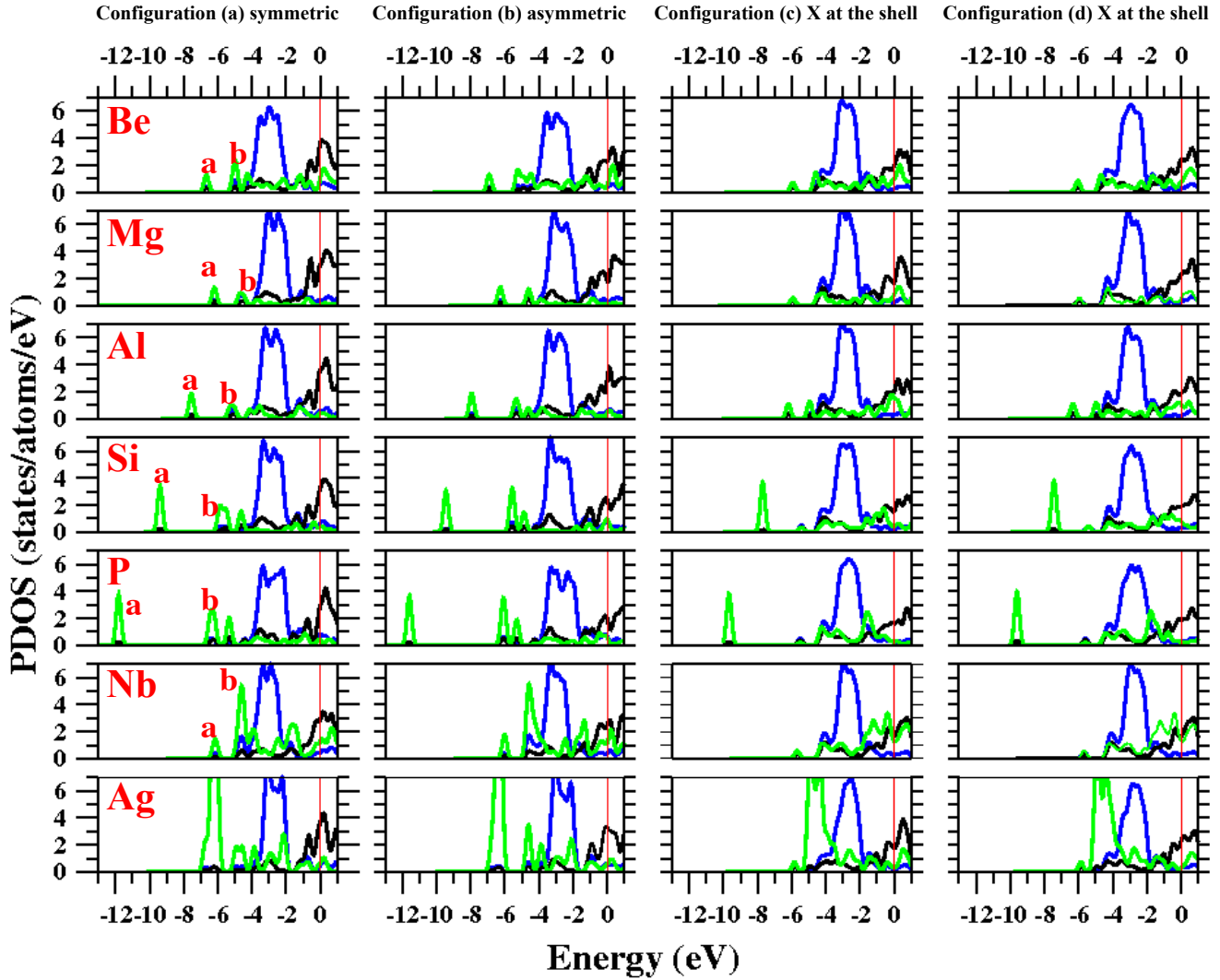
Πίνακας 3.5: Ενέργεια δεσμού ανά άτομο (σε eV υπολογισμένη με LDA) για τα εικοσάεδρα $N\Sigma$ Cu_8Zr_4Y σε τέσσερις πιθανές διαμορφώσεις. (a) Συμμετρική με το Y στο κέντρο του $N\Sigma$, (c) Μη συμμετρική με το Y στο κέλυφος και (d) Μη συμμετρική με το Y στο κέλυφος σε διαφορετική θέση.

Dopant Y	Διαμόρφωση (a)		Διαμόρφωση (b)		Διαμόρφωση (c)		Διαμόρφωση (d)	
	Συμμετρικό	Μη συμμετρικό	Μη συμμετρικό	Y στο κέλυφος	Y στο κέλυφος	Y στο κέλυφος	Y στο κέλυφος	Y στο κέλυφος
Be	-4.79	-4.88	-4.88	-4.88	-4.88	-4.93	-4.93	-4.93
Mg	-4.49	-4.53	-4.53	-4.73	-4.73	-4.73	-4.73	-4.73
Al	-4.83	-4.88	-4.88	-4.98	-4.98	-5.02	-5.02	-5.02
Si	-4.88	-4.92	-4.92	-5.02	-5.02	-5.06	-5.06	-5.06
P	-4.89	-4.96	-4.96	-5.09	-5.09	-5.12	-5.12	-5.12
Nb	-5.05	-5.10	-5.10	-5.01	-5.01	-5.01	-5.01	-5.01
Ag	-4.59	-4.64	-4.64	-4.92	-4.92	-4.92	-4.92	-4.92

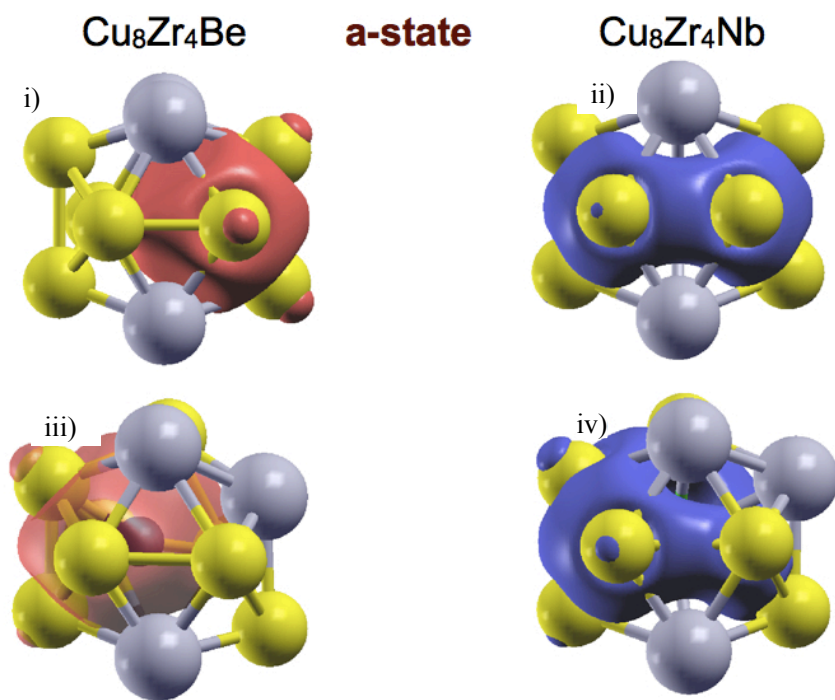
Για την περαιτέρω κατανόηση της φύσης των δεσμών στην κατάσταση a μελετήθηκαν τα μοριακά τροχιακά στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας. Βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις των εικοσαεδρικών δομών που μελετήθηκαν, το μοριακό τροχιακό βρίσκεται στην περιοχή γύρω από το κεντρικό άτομο όπως φαίνεται από τα δύο αντιπροσωπευτικά ΝΣ με προσμίξεις Be και Nb στο σχήμα 3.13. Οι υβριδισμοί στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας δημιουργούνται ανάμεσα στο άτομο του κέντρου του ΝΣ και στα άτομα των Cu που βρίσκονται στο φλοιό του ΝΣ. Η ύπαρξη ατόμων πρόσμιξης στο ΝΣ, δημιουργεί επιπλέον παραμόρφωση στο συγκεκριμένο ΝΣ. Η μεγαλύτερη παραμόρφωση όπως αναφέρθηκε παραπάνω βρέθηκε στα ΝΣ με προσμίξεις Be και πιο συγκεκριμένα στο μη συμμετρικό ΝΣ με το άτομο Be τοποθετημένο στο κέντρο του ΝΣ σχήμα 3.13. Όταν το ΝΣ είναι μη συμμετρικό με το άτομο της πρόσμιξης να βρίσκεται στο κέντρο το μοριακό τροχιακό παρουσιάζει μια μη συμμετρική δομή όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, λόγω του δεσμού που γίνεται μεταξύ των ατόμων του Cu και του κεντρικού ατόμου της πρόσμιξης.

Με την παρουσία ενός ατόμου με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, υπάρχει στην b κατάσταση ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς. Όμως ακόμα και σε περιπτώσεις όπου στο άτομο της πρόσμιξης υπάρχουν s (Be) ή d (Ag) τύπου ηλεκτρόνια, λόγω μεταφοράς φορτίου προς τα p τους ηλεκτρόνια, στην συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας υπάρχουν και πάλι επίπεδα στα οποία δε δημιουργούνται καθόλου δεσμοί όπως φαίνεται στην εικόνα 3.14. Στην περίπτωση που το άτομο της πρόσμιξης είναι Be βρέθηκε μεταφορά φορτίου από τα s στα p ηλεκτρόνά του, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός FoB επιπέδου, ενώ στην περίπτωση του Ag βρέθηκε μεταφορά φορτίου από τα d στα p ηλεκτρόνά του, με αποτέλεσμα να υπάρχει ξανά η ίδια συμπεριφορά. Όταν το άτομο της πρόσμιξης βρίσκεται στο κέλυφος του ΝΣ τότε το επίπεδο χωρίς δεσμούς υπάρχει μόνο για τις περιπτώσεις που τα εξωτερικά ηλεκτρόνια της πρόσμιξης είναι p τύπου 3.14. Συνεπώς με την εισαγωγή ατόμων με p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, μπορεί να υπάρχει αυξημένη πλαστικότητα στις ΜΥ, ακριβώς όπως συμβαίνει με τα κρυσταλλικά υλικά που η ολκιμότητά τους οφείλεται εν μέρει στα επίπεδα ολίσθησης.

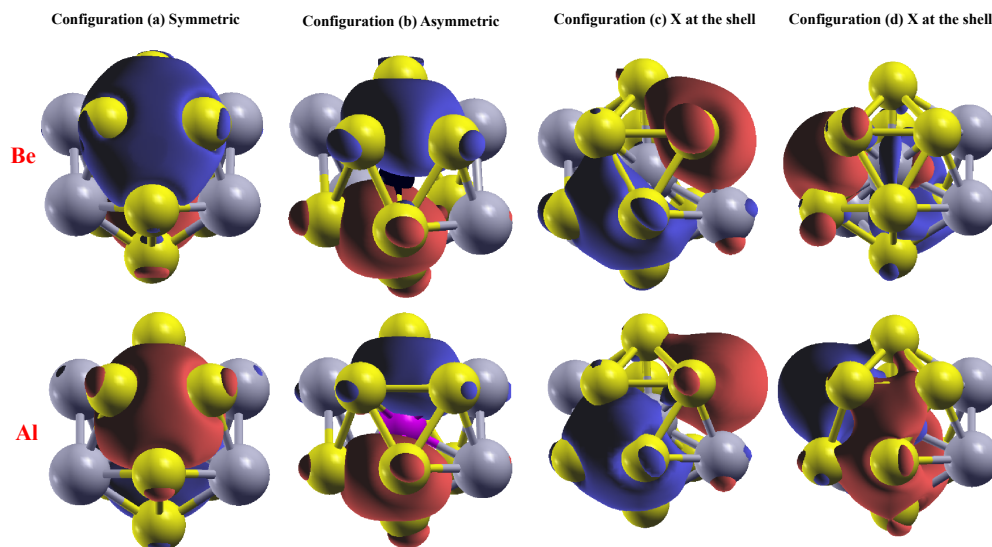
Σε υψηλότερες ενέργειες, κοντά στην ενέργεια Fermi, οι δεσμοί γίνονται κυρίως ανάμεσα στα άτομα του κελύφους των ΝΣ, με μικρή συνεισφορά από τα κεντρικά άτομα. Από τις δύο διαμορφώσεις που μελετήθηκαν με το άτομο της πρόσμιξης στο φλοιό του ΝΣ, (c) και (d), βρέθηκε ότι τα άτομα των Zr συνεισφέρουν σε αυτές τις καταστάσεις είτε με T_{2g} d ηλεκτρόνια (c), είτε με E_g d ηλεκτρόνια (d). Επίσης, στην (d) διαμόρφωση, σε αυτές τις καταστάσεις βρέθηκε μεταφορά φορτίου από τα 3d ηλεκτρόνια του Cu στα 4d ηλεκτρόνια του Zr, ανεξάρτητα από το άτομο της πρόσμιξης. Ανάμεσα στις διαμορφώσεις (c) και (d) η διαφορά στην ενέργεια δεσμού είναι πολύ μικρή, ωστόσο φαίνεται ότι η διαμόρφωση (d) είναι ενεργειακά προτιμητέα σε σχέση με τη διαμόρφωση (c), γεγονός που έρχεται σε αντιδιαστολή με τον τύπο των ηλεκτρονίων των ατόμων Zr. Πιο συγκεκριμένα είναι γνωστό ότι τα T_{2g} ηλεκτρόνια έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα E_g ηλεκτρόνια 3.15. Συνεπώς, θα ήταν φυσιολογικό το ΝΣ το οποίο δημιουργεί δεσμού με T_{2g} ηλεκτρόνια να έχει χαμηλότερη ενέργεια από αυτό που συνεισφέρει περισσότερα E_g ηλεκτρόνια. Αυτή η συμπεριφορά, μπορεί να εξηγηθεί μέσω ενός φαινομένου τύπου Jahn-Teller που δημιουργείται μέσω της παραμόρφωσης των ΝΣ και της αναδιάταξης των ηλεκτρονίων στο ΝΣ, ώστε να γίνει απελευθέρωση των εσωτερικών τάσεων και το ΝΣ να καταλήξει σε πιο σταθερή δομή. Αυτή η διαδικασία



Σχήμα 3.12: Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα φορτίου για τα εικοσαεδρικά $N5$ Cu_8Zr_4Y με προσμίξεις Y . Με μπλέ γραμμή παριστάνεται η συνεισφορά των Cu , με μαύρο των Zr και τέλος με πράσινο του Y . Η ενέργεια $Fermi$ έχει μετατοπιστεί στο 0 και φαίνεται με κόκκινη γραμμή.



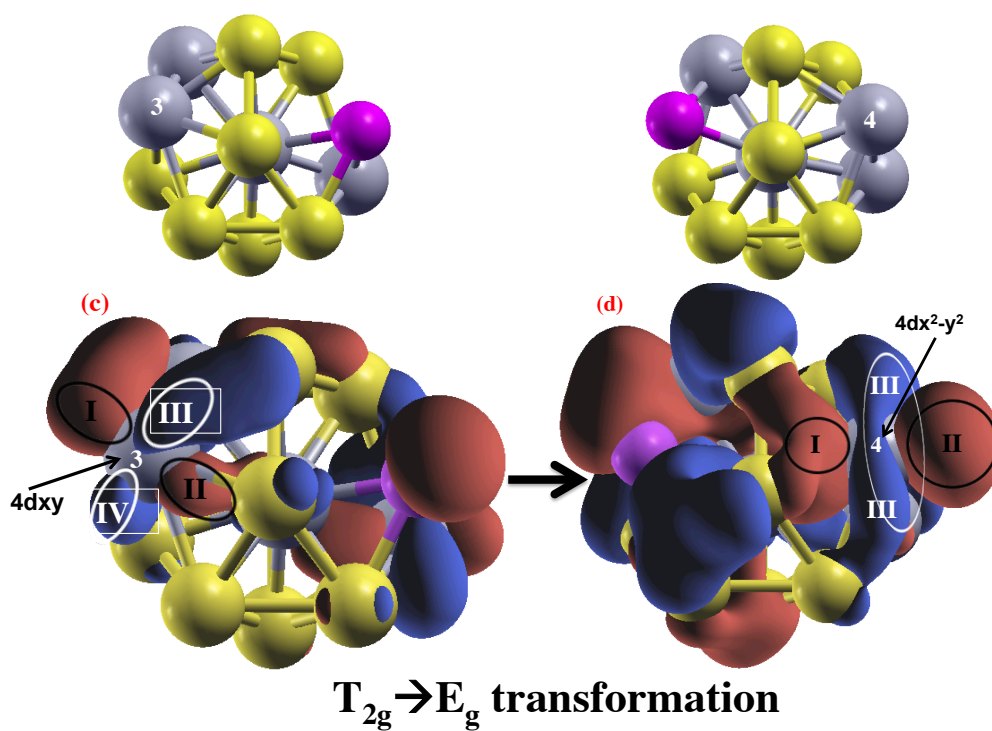
Σχήμα 3.13: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων $N\Sigma Cu_8Zr_4Y$ με πρόσμιξη $Y=(Be$ και $Nb)$ στην a -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu, αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr, με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be ενώ με πράσινο χρώμα στα άτομα Nb



Σχήμα 3.14: Κυματοσυνάρτηση εικοσάεδρων $N\Sigma Cu_8Zr_4Y$ με πρόσμιξη $Y=(Be$ και $Al)$ στην b -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu , αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr , με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Be ενώ με ροζ χρώμα στα άτομα Al

μπορεί να είναι πολύ σημαντική, διότι μπορεί μέσω τοπικών ατομικών αναδιατάξεων να επιτευχθεί ευκολότερα ισορροπία στις ΜΥ κατά τη δημιουργία τους. Τέλος βρέθηκε ότι ανάμεσα στις δύο διαμορφώσεις που το άτομο της πρόσμιξης βρίσκεται στο φλοιό του $N\Sigma$, αυτό που αποκλίνει περισσότερο από την τέλεια εικοσαεδρική δομή είναι το $N\Sigma$ με δομή (d), που παρόλα αυτά εμφανίζεται σαν το σταθερότερο $N\Sigma$ ανεξάρτητα από τα άτομα των προσμίξεων.

Περνώντας στη μελέτη των υπέρ $N\Sigma$, στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι μέσες αποστάσεις d_{Cu} , d_{Zr} και d_Y , μαζί με την απόσταση των δύο ατόμων της πρόσμιξης, d_{YY} . Η ενέργεια δεσμού ανά άτομο φαίνεται στον πίνακα 3.7. Από τις ενέργειες δεσμού είναι φανερό ότι η ασύμμετρη δομή (f) των υπέρ $N\Sigma$ είναι περισσότερο ευσταθής από την συμμετρική δομή. Επίσης, βρέθηκε ότι όταν οι προσμίξεις βρίσκονται στο κέλυφος των υπέρ $N\Sigma$ τότε μειώνεται η ενέργεια δεσμού για όλα τις διαφορετικές περιπτώσεις προσμίξεων (εκτός Nb). Τα πιο ευσταθή υπέρ $N\Sigma$ βρέθηκαν να είναι αυτά που και τα δύο άτομα των προσμίξεων βρίσκονται στο κέλυφος του υπέρ $N\Sigma$ σε αναλογία με την περίπτωση των εικοσαεδρικών δομών, με τη μέση απόσταση d_{Zr} να είναι και πάλι μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες μέσες αποστάσεις για όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, βρέθηκε ότι στις περιπτώσεις που τα άτομα των προσμίξεων έχουν p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα (όπως Al, Si, P), οι μέσες αποστάσεις των ατόμων Zr με τα άτομα της πρόσμιξης μειώνεται συνεχώς καθώς αυξάνουμε τον αριθμό των p εξωτερικών ηλεκτρονίων της πρόσμιξης, καταλήγοντας σε ισχυρότερους δεσμούς και πιο ευσταθείς δομές.



Σχήμα 3.15: Σχηματική αναπαράσταση της υψηλότερης κατειλημμένης κατάστασης για τα συστήματα Cu_8Zr_4Al (c) και (d), που δείχνουν την μετάβαση από T_{2g} - E_g ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ηλεκτρόνια) ηλεκτρόνια. Τα νούμερα με τους λατινικούς χαρακτήρες αναφέρονται στους λοβούς των d ηλεκτρονίων

Πίνακας 3.6: Μέση απόσταση (σε Å) από το κεντρικό άτομο στους Cu, στα Zr, στα άτομα των προσμίξεων Y καθώς και η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων της πρόσμιξης Y για το υπέρ $N\Sigma Cu_{11}Zr_6Y_2$ (d_{Cu} , d_{Zr} , d_Y και d_{YY} αντίστοιχα).

Dopant Y	Διαμόρφωση (a) Συμμετρικό		Διαμόρφωση (b) Μη συμμετρικό		Διαμόρφωση (c) ένα Y στο κέλυφος		Διαμόρφωση (d) Δύο Y στο κέλυφος	
	d_{Cu}	d_{Zr}	d_{YY}	d_{Cu}	d_{Zr}	d_Y	d_{Cu}	d_Y
Be	2.32	2.63	2.54	2.28	2.66	2.88	2.45	2.67
Mg	2.54	2.77	2.50	2.56	2.75	2.57	2.57	2.74
Al	2.58	2.67	2.49	2.57	2.71	2.50	2.57	2.72
Si	2.60	2.59	2.35	2.58	2.62	2.40	2.57	2.68
P	2.61	2.52	2.39	2.60	2.54	2.43	2.60	2.63
Nb	2.58	2.72	2.79	2.58	2.69	2.81	2.57	2.72
Ag	2.58	2.62	2.68	2.58	2.75	2.65	2.58	2.68

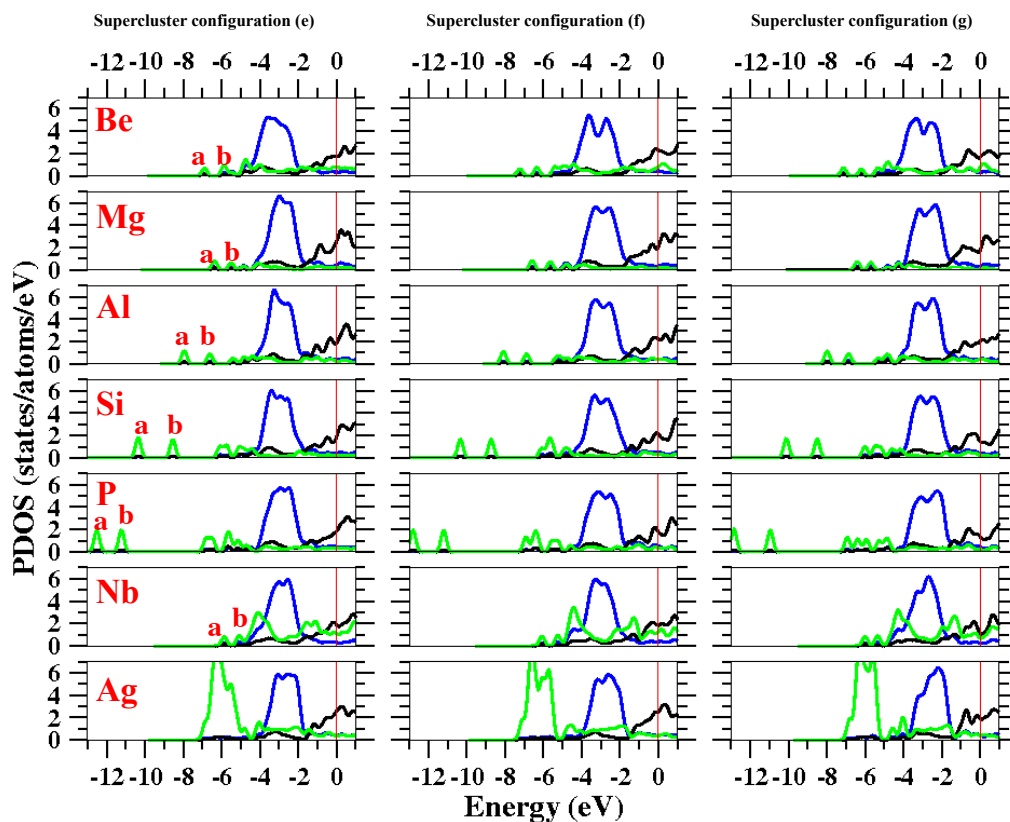
Πίνακας 3.7: Ενέργεια δεσμού ανά άτομο (σε eV υπολογισμένη με $LD\Lambda$) για τα υπέρ $N\Sigma$ $Cu_{11}Zr_6Y_2$ με προσμίξεις Y σε τέσσερις πιθανές διαμορφώσεις. (a) Συμμετρική, (b) Μη συμμετρική με τα Y στο κέντρο του υπέρ $N\Sigma$, (c) Μη συμμετρική με το ένα Y στο κέλυφος και (d) Μη συμμετρική με το δύο Y στο κέλυφος του υπέρ $N\Sigma$

Dopant Y	Διαμόρφωση (a) Συμμετρικό	Διαμόρφωση (b) Μη συμμετρικό	Διαμόρφωση (c) ένα Y στο κέλυφος	Διαμόρφωση (d) Δύο Y στο κέλυφος
Be	-5.11	-5.14	-5.17	-5.18
Mg	-4.72	-4.72	-4.84	-5.00
Al	-5.18	-5.20	-5.27	-5.35
Si	-5.25	-5.28	-5.33	-5.41
P	-5.25	-5.29	-5.40	-5.45
Nb	-5.42	-5.46	-5.41	-5.33
Ag	-4.90	-4.92	-5.10	-4.24

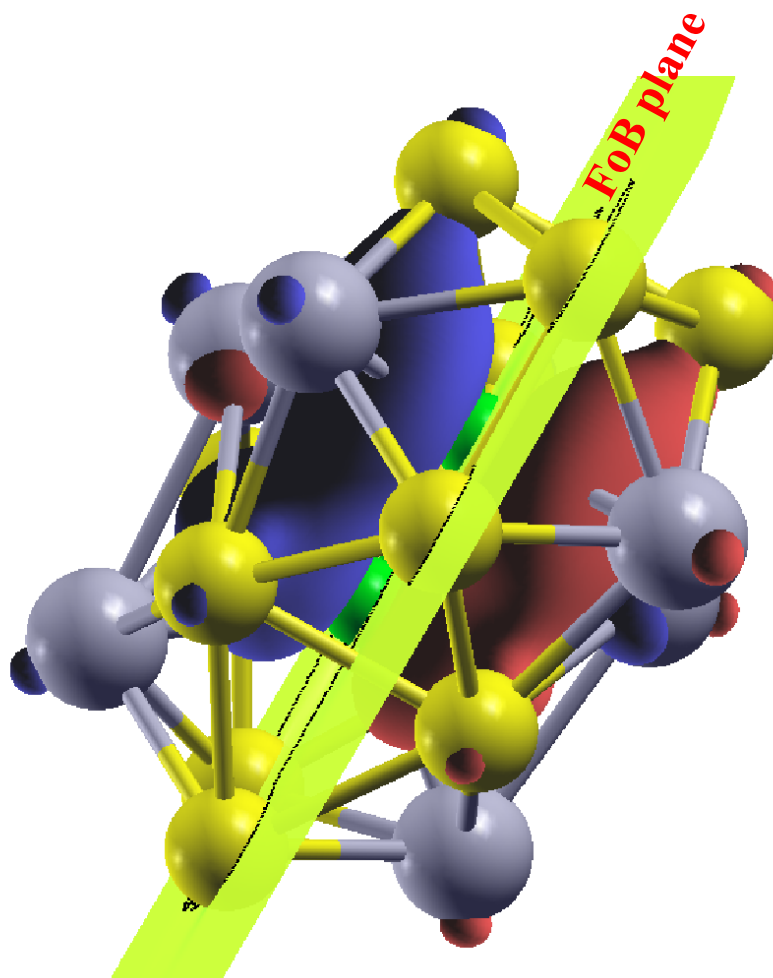
Έπειτα υπολογίσθηκαν οι μερικές ηλεκτρονιακές πυκνότητες φορτίου (PDOS) για όλες τις περιπτώσεις και βρέθηκε ότι τα βασικά χαρακτηριστικά είναι ίδια με αυτά των αρχικών εικοσαεδρικών δομών που μελετήθηκαν σχήμα 3.16. Μια διαφορά που βρέθηκε, σε σχέση με τα ΝΣ, είναι ότι στα υπέρ ΝΣ δημιουργούνται ισχυρότεροι δεσμοί και ότι η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη στα υπέρ ΝΣ, αποτελέσματα που φαίνονται μέσω της μετατόπισης της a κατάστασης σε όλο και χαμηλότερες (σε σχέση με τα ΝΣ) ιδιοτιμές της ενέργειας. Η a κατάσταση στα περισσότερα συστήματα χωρίζεται σε δύο διαφορετικές κορυφές, πολύ κοντά η μια στην άλλη, γεγονός που οφείλεται στα δύο άτομα της πρόσμιξης που υπάρχουν στο ΝΣ και στο διαφορετικό πλήθος δεσμών ανάμεσα σε αυτά τα άτομα και τα άτομα του φλοιού. Επίπεδα χωρίς δεσμούς βρέθηκαν στην b κατάσταση και άλλι για τις προσμίξεις με p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και επίσης, στις περιπτώσεις των ατόμων Be και Ag, με την διαφορά ότι μεσολάβησε μεταφορά φορτίου από τα s στα p ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του Be και από τα d στα p ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα του Ag. Το πλήθος των επιπέδων χωρίς δεσμούς βρέθηκε να εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων της πρόσμιξης. Συνεπώς, μέσα στο υπέρ ΝΣ βρέθηκαν δύο επίπεδα χωρίς δεσμούς (δύο άτομα προσμίξεων) με αποτέλεσμα σε μερικές ιδιοτιμές της ενέργειας να δημιουργείται ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς που διατρέχει όλο το υπέρ ΝΣ και χωρίζει το μοριακό τροχιακό σε δύο μέρη όπως φαίνεται στην εικόνα 3.17. Επειδή λοιπόν αυτά τα επίπεδα μπορούν να ειπωθούν ως ανάλογα των επιπέδων ολίσθησης των κρυσταλλικών στερεών, συμπεραίνουμε ότι με την εισαγωγή προσμίξεων στις ΜΥ εισάγονται ταυτόχρονα και ατέλειες, μέσω των οποίων μπορεί να γίνει απορρόφηση μιας μηχανικής παραμόρφωσης και συνεπώς το σύστημα να αποκτήσει αυξημένη ολκιμότητα. Συνεπώς, η προσθήκη προσμίξεων, με p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, στις ΜΥ, μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της ολκιμότητας που είναι και ένα από τα ζητούμενα και μεγάλα προβλήματα στην επιστήμη των ΜΥ.

3.3.3 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου σχετική με τη φύση των δεσμών των εικοσαεδρικών ΝΣ Cu_8Zr_4Y και υπέρ ΝΣ $Cu_{11}Zr_6Y_2$, με άτομα προσμίξεων $Y=(Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag)$. Βρέθηκε ότι τα άτομα των προσμίξεων δημιουργούν δεσμούς κυρίως σε χαμηλές ιδιοτιμές τις ενέργειας. Επιπλέον, τα μη συμμετρικά εικοσαεδρικά ΝΣ με τα άτομα της πρόσμιξης στο κέλυφος του ΝΣ είναι ενεργειακά προτιμητέα. Οι περισσότεροι σταθερές εικοσαεδρικές δομές βρέθηκαν να είναι αυτές με τις προσμίξεις στο κέλυφος του ΝΣ και πιο συγκεκριμένα η δομή (d). Αυτές οι δομές είναι και οι λιγότερο παραμορφωμένες δομές. Μια μικρή αναδιάταξη των ατόμων στα ΝΣ έχει ως αποτέλεσμα υβριδισμούς στις υψηλές ενεργειακές καταστάσεις με διαφορετικού είδους ηλεκτρονίων. Στις ενεργειακά προτιμητέες δομές βρέθηκε ότι οι δεσμοί δημιουργούνται από τα E_g d ηλεκτρόνια των Zr παρά με τα T_{2g} , γεγονός που υποδηλώνει ότι μπορεί να υπάρχει ένα φαινόμενο παρόμοιο με το Jahn-Teller. Επίσης, βρέθηκαν επίπεδα χωρίς δεσμούς σε όλες τις πιθανές διαμορφώσεις όταν υπήρχε p ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στοιβάδα της πρόσμιξης. Τέλος, στις περιπτώσεις που τα άτομα της πρόσμιξης, είναι Be ή Ag, τότε μέσα από την μεταφορά φορτίου στα p ηλεκτρόνια της πρόσμιξης ξανά βρίσκονται επίπεδα χωρίς δεσμούς. Στις περιπτώσεις που τα άτομα της πρόσμιξης βρίσκονται



Σχήμα 3.16: Ηλεκτρονική Πυκνότητα φορτίου για τα υπερ $N\Sigma Cu_{11}Zr_6Al_2$ με προσμίξεις Y. Με μπλέ γραμμή παριστάνεται η συνεισφορά των Cu, με μαύρο των Zr και τέλος με πράσινο του Y. Η ενέργεια Fermi έχει μετατοπιστεί στο 0 και φαίνεται με κόκκινη γραμμή.



Σχήμα 3.17: Κυματοσυνάρτηση υπερ ΝΣ $\text{Cu}_{11}\text{Zr}_6\text{P}_2$ στην b -state. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu, αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr, ενώ με πράσινο χρώμα στα άτομα P

στο φλοιό τότε τα συγκεκριμένα επίπεδα βρίσκονται σε λίγο υψηλότερες ιδιοτιμές της ενέργειας γεγονός που υποδηλώνει πιο εύκαμπτα ΝΣ. Τα ίδια αποτελέσματα βρέθηκαν και στις περιπτώσεις των υπέρ ΝΣ. Καταλήγοντας, τα επίπεδα χωρίς δεσμούς στις περιπτώσεις των υπέρ ΝΣ βρέθηκαν να ενώνονται σε μερικές ιδιοτιμές της ενέργειας, που σημαίνει ότι δημιουργείται ένα μεγάλο επίπεδο χωρίς δεσμούς που διατρέχει ολόκληρο το υπέρ ΝΣ. Μέσω των συγκεκριμένων επιπέδων μπορεί να γίνει απορρόφηση μιας μηχανικής παραμόρφωσης και συνεπώς το σύστημα να αποκτήσει αυξημένη ολκιμότητα, σε αναλογία με τα επίπεδα χωρίς ολίσθησης στα κρυσταλλικά στερεά.

3.4 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων και μικροκραματοποίησης σε μεταλλικές υάλους Cu-Zr με τη χρήση μοριακής δυναμικής και συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου

3.4.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με την μικροδομή των MY Cu-Zr στην ισορροπία καθώς και υπό μηχανική παραμόρφωση (εφελκυσμό). Χρησιμοποιήθηκαν υπολογισμοί μοριακής δυναμικής καθώς επίσης και υπολογισμοί συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου DFT. Για τον εφελκυσμό του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν υπολογισμοί μοριακής δυναμικής. Τα συστήματα που μελετήθηκαν είχαν 128000 άτομα και η ψύξη τους σε θερμοκρασία δωματίου έγινε με βήματα 100K. Κατά τον εφελκυσμό χρησιμοποιήθηκε λόγος του Poisson ίσος με 0.34 ενώ ο ρυθμός παραμόρφωσης ήταν $10^8 s^{-1}$.

Υπολογισμοί συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των εικοσαεδρικών ΝΣ και υπερ-ΝΣ που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής αλλά και για συστήματα τα οποία περιείχαν προσμίξεις Al.

Εκτός των εικοσαεδρικών ΝΣ με ένα στοιχείο που μελετήθηκαν μόνο ως σημεία αναφοράς, μελετήθηκαν ακόμα διμεταλλικά ΝΣ Cu-Zr που εξήχθησαν από τους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής στο σύστημα $Cu_{65}Zr_{35}$ και τα εξής υπέρ-ΝΣ:

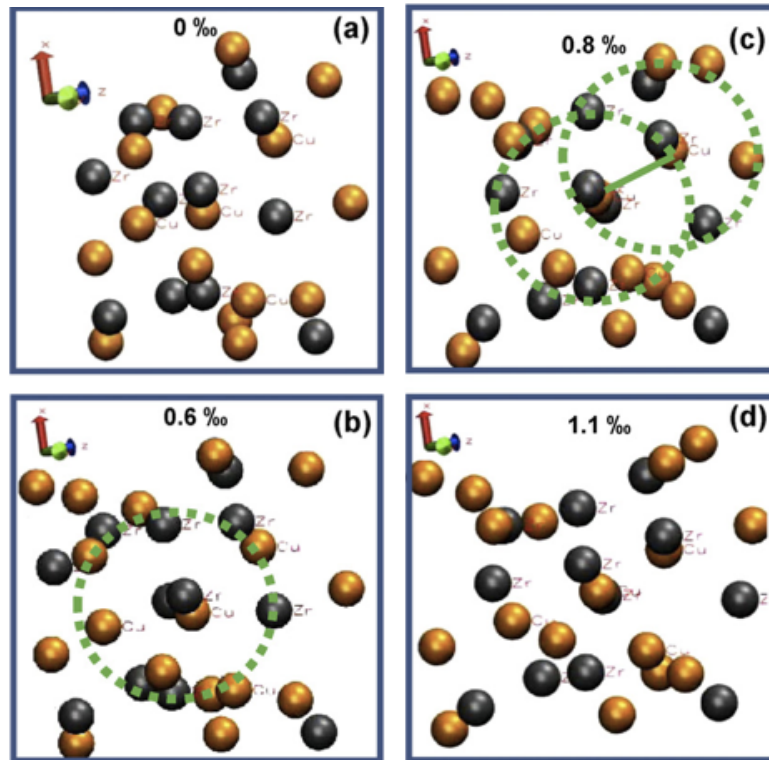
- (a) $Cu_{13}Zr_{10}$ (δύο άτομα Cu στο κέντρο)
- (b) $Cu_{13}Zr_{10}$ (Cu-Zr στο κέντρο)
- (c) $Cu_{13}Zr_{10}$ (δύο άτομα Zr στο κέντρο)
- (d) $Cu_{12}Zr_{10}Al$ (Cu-Al στο κέντρο)
- (e) $Cu_{12}Zr_{10}Al$ (Zr-Al στο κέντρο)
- (f) $Cu_{12}Zr_9Al_2$ (δύο άτομα Al στο κέντρο)

Σκοπός της μελέτης εδώ είναι η επεξήγηση των πειραματικών ευρημάτων σχετικά με την τάξη μικρής εμβέλειας, καθώς επίσης και η κατανόηση του φαινομένου της μικρο-κραματοποίησης που θα οδηγούσε στη καλύτερη σχεδίαση νέων MY. Τέλος, η εύρεση του τύπου των δεσμών (καθώς και η ύπαρξη ή μη FoB επιπέδου) στα ΝΣ και υπέρ-ΝΣ μπορεί να καθοδηγήσει τον σχεδιασμό νέων MY.

3.4.2 Αποτελέσματα

Η ανάλυση των τροχιών που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής έδειξε την ύπαρξη εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων, σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες [2, 6, 11–15]. Αυτές οι νανοδομές είναι αλληλο-συνδεδεμένες σχηματίζοντας υπέρ-ΝΣ, τα οποία έχουν συγκεκριμένα σχήματα και μεγέθη προσδιορίζοντας έτσι κάποιους μαγικούς αριθμούς [12]. Κατά τον εφελκυσμό της MY αυτά τα εικοσαεδρικά ΝΣ σχηματίζονται και καταστρέφονται συνέχεια μέχρι την τελική θραύση

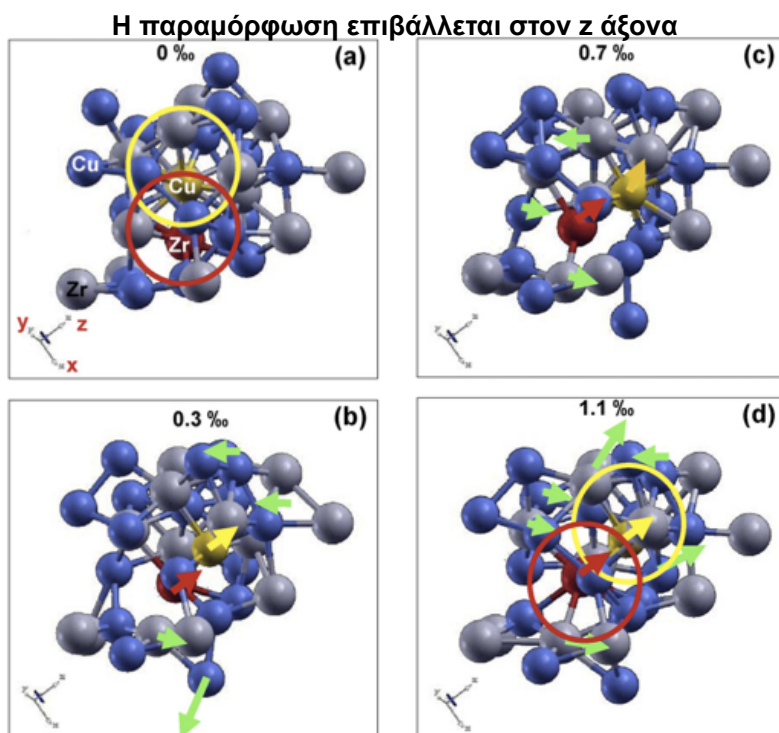
Η παραμόρφωση επιβάλλεται στον z άξονα



Σχήμα 3.18: Στιγμιότυπα τροχιάς από μοριακή δυναμική σε σύστημα $Cu_{46}Zr_{54}$ υπό μηχανική παραμόρφωση που δείχνει (a) την αρχική άμορφη μήτρα, (b) τη δημιουργία ενός εικοσαεδρικού ΝΣ, (c) τη δημιουργία ενός υπέρ ΝΣ από την ένωση δύο ανεξάρτητων εικοσαεδρικών ΝΣ, (d) τη καταστροφή του συγκεκριμένου υπέρ ΝΣ.

του συστήματος [6], ενώ ο σχηματισμός των υπέρ-ΝΣ επίσης καθορίζεται από τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της διαδικασίας σχηματισμού και καταστροφής εικοσαεδρικών ΝΣ καθώς και της δημιουργίας υπέρ-ΝΣ φαίνεται στο σχήμα 3.18. Στο συγκεκριμένο σχήμα φαίνονται διαδοχικά στιγμιότυπα μιας περιοχής της ΜΥ κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού της. Στην εικόνα 3.18a διακρίνεται η άμορφη μήτρα που έπειτα από τη παραμόρφωση παρουσιάζει μια τοπική παραμόρφωση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας εικοσαεδρικής νανοδομής 3.18b για παραμόρφωση 0.06%, ενώ στη συνέχεια για παραμόρφωση 0.08% ακολουθεί ο σχηματισμός ενός δεύτερου εικοσαεδρικού ΝΣ που είναι αλληλοσυνδεδεμένο με το πρώτο με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα υπέρ-ΝΣ 3.18c. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης, ο δεσμός των κεντρικών ατόμων από τα δύο εικοσαεδρικά ΝΣ βρίσκεται παράλληλα στον άξονα της παραμόρφωσης μέχρι και τη στιγμή όπου το υπέρ-ΝΣ καταστρέφεται (για παραμόρφωση 0.11%) 3.18d.

Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι με την επιβολή εφελκυστικής παραμόρφωσης στο σύστημα, τα υπέρ-ΝΣ αναγκάζονται να μετασχηματίσουν το σχήμα τους και τον προσα-



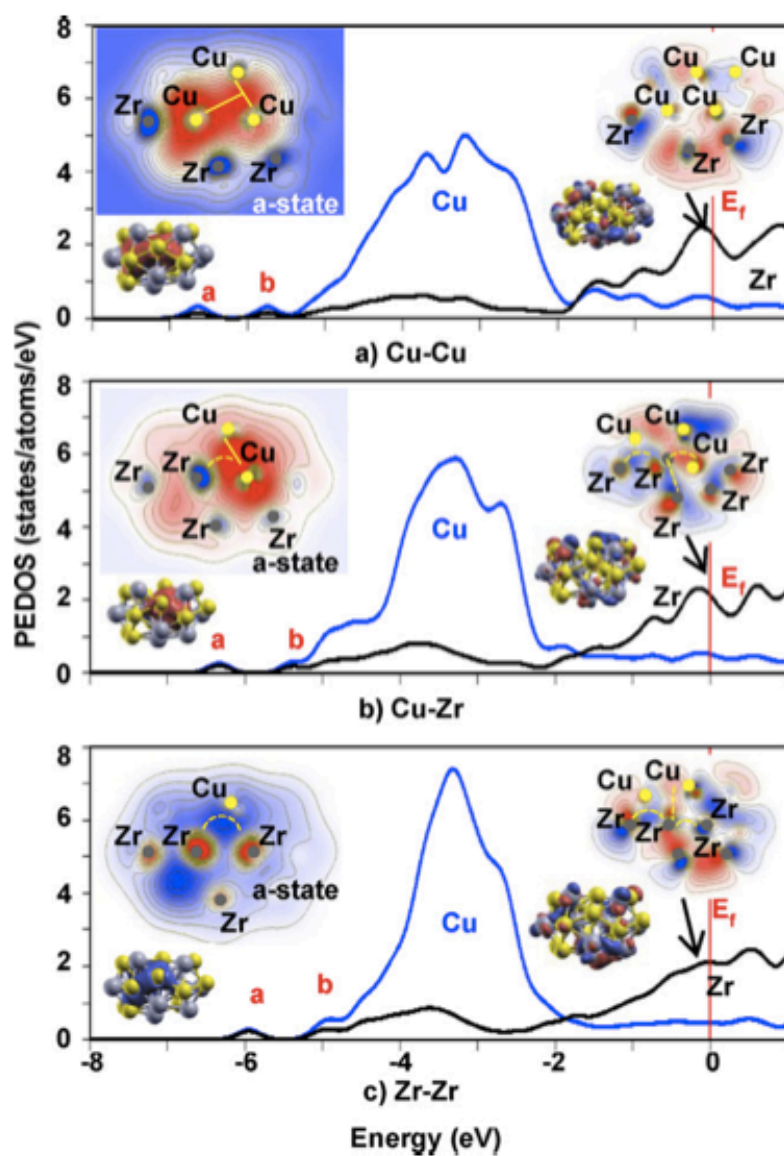
Σχήμα 3.19: Στιγμιότυπα τροχιάς από μοριακή δυναμική σε σύστημα $Cu_{65}Zr_{45}$ υπό μηχανική παραμόρφωση που δείχνει (a) ένα υπέρ ΝΣ που αποτελείται από δύο εικοσαεδρικά ΝΣ, (b) την αναδιάταξη στο χώρο του συγκεκριμένου υπέρ ΝΣ, (c) την ευθυγράμμιση των δύο κεντρικών ατόμων από τα εικοσαεδρικά ΝΣ, (d) ανασχηματισμός του υπέρ ΝΣ στην διεύθυνση της παραμόρφωσης.

νατολισμό τους, συνεπώς με αυτό τον τρόπο το σύστημα απορροφά ένα ποσό της εξωτερικής επιβαλλόμενης μηχανικής ενέργειας. Στην εικόνα 3.19 φαίνεται σχηματικά το παραπάνω φαινόμενο μέσω διαδοχικών στιγμιότυπων. Τα κεντρικά άτομα Cu-Zr από το υπέρ-ΝΣ που στην αρχή της παραμόρφωσης είναι τυχαία προσανατολισμένα 3.19a, προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονα επιβολής της μηχανικής παραμόρφωσης όπως διακρίνεται στην εικόνα 3.19b σε παραμόρφωση 0.03%, κυρίως λόγω της κίνησης των ατόμων του Cu. Εν τω μεταξύ, τα υπερ-ΝΣ αλλάζουν σχήμα μέσα από την κίνηση των ατόμων που βρίσκονται στο φλοιό των συγκεκριμένων νανοδομών 3.19b-d. Συμπερασματικά, από τις εικόνες 3.18 και 3.19 φαίνεται ότι οι δεσμοί των κεντρικών ατόμων από τα υπέρ-ΝΣ παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο για τη σταθερότητα των υπέρ-ΝΣ και οι συγκεκριμένοι δεσμοί είναι εκ διαμέτρου αντίθετοι με τους δεσμούς που λαμβάνουν χώρα στο φλοιό του υπέρ-ΝΣ που είναι πολύ ασθενείς δεσμοί, με αποτέλεσμα τα υπέρ-ΝΣ να έχουν τη δυνατότητα να μετασχηματιστούν. Για αυτούς τους λόγους η φύση των δεσμών αυτών των υπέρ-ΝΣ, καθώς επίσης και το είδος των ατόμων που θα βρίσκονται στο κέντρο, είναι πολύ σημαντικά στοιχεία για την κατανόηση της απόκρισης που θα υπάρξει στις ΜΥ κάτω από την επιβολή εξωτερικής τάσης.

Οι υπολογισμοί της ηλεκτρονιακής δομής στα υπέρ-ΝΣ που μελετήθηκαν, έδειξαν μερικά απρόβλεπτα αποτελέσματα σχετικά με τα χαρακτηριστικά των δεσμών πάνω σε

αυτά τα υπέρ-ΝΣ. Στην εικόνα 3.20 παρουσιάζονται οι υπολογισμένες μερικές ηλεκτρονιακές πυκνότητες καταστάσεων για τις περιπτώσεις των απλών υπέρ-ΝΣ $Cu_{13}Zr_{10}$, που είναι μια πολύ κοινή στοιχειομετρία η οποία βρίσκεται στις ΜΥ με μεγάλο ποσοστό σε Cu. Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν διαφορετικά ζεύγη ατόμων σαν κεντρικά άτομα Cu-Cu, Cu-Zr και Zr-Zr εικόνες 3.20a-c, αντίστοιχα. Τα γενικά συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την μελέτη της PEDOS είναι ότι (a) κοντά στην ενέργεια Fermi E_f , τα d ηλεκτρόνια των ατόμων του Zr έχουν την μεγαλύτερη συνεισφορά, (b) η πλατιά κορυφή που εκτείνεται από τα -4.5 eV έως και τα -2eV οφείλεται κυρίως στους υβριδισμούς των d ηλεκτρονίων από τους Cu, (c) στις δύο χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις (που συμβολίζονται με (a) και (b)) και τα άτομα του Cu αλλά και τα άτομα του Zr συνεισφέρουν και (d) στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση οι δεσμοί γίνονται κυρίως μεταξύ των κεντρικών ατόμων του υπέρ-ΝΣ ή μεταξύ ενός κεντρικού ατόμου και των ατόμων του κελύφους, ενώ κοντά στην ενέργεια Fermi οι δεσμοί είναι κυρίως μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στο κέλυφος του υπέρ-ΝΣ (ένθετα στην εικόνα 3.20). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση όπου τα κεντρικά άτομα στο υπέρ-ΝΣ είναι άτομα Cu η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη (a κατάσταση) χαρακτηρίζεται από κατευθυντικούς δεσμούς μεταξύ των d_{eg} ηλεκτρονίων των κεντρικών ατόμων (φαίνονται από την κίτρινη συνεχή γραμμή), ενώ στις περιπτώσεις που ένα από τα δύο ή και τα δύο κεντρικά άτομα είναι Zr δε βρέθηκαν κατευθυντικοί δεσμοί μεταξύ των συγκεκριμένων ατόμων. Επίσης, κατευθυντικοί δεσμοί βρέθηκαν και μεταξύ των Cu που βρίσκονται στο κέλυφος με τα κεντρικά άτομα Cu ή Zr εικόνα 3.20, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [14, 16]. Κοντά στην ενέργεια Fermi, υπάρχουν υβριδισμοί κυρίως μεταξύ των d ηλεκτρονίων από τα άτομα του Zr που βρίσκονται στο κέλυφος του υπέρ-ΝΣ, ενώ αν υπάρχει άτομο Zr στο κέντρο του υπέρ-ΝΣ μπορεί να υπάρχουν και κατευθυντικοί δεσμοί ανάμεσα σε αυτό το άτομο με τα άτομα του Zr που βρίσκονται στο κέλυφος στις συγκεκριμένες ενέργειες εικόνα 3.20c. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένοι κατευθυντικοί δεσμοί είναι διαφορετικοί σε σχέση με τους μεταλλικούς δεσμούς και είναι στενά συνδεδεμένοι με την τοπική δομή και την άμορφη φύση των ΜΥ [16].

Στη b-κατάσταση όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο δημιουργείται ηλεκτρικά ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς που εξαρτάται από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων της πρόσμιξης [17]. Στην περίπτωση του εικοσαεδρικού ΝΣ Cu_8Zr_5 με άτομο Cu στο κέντρο του ΝΣ στην b κατάσταση συμμετέχουν κυρίως d ηλεκτρόνια και για αυτό το λόγο δεν δημιουργείται επίπεδο χωρίς δεσμούς, αντίθετα στα υπέρ-ΝΣ τα οποία έχουν δύο κεντρικά άτομα Cu παρουσιάζουν ένα ξεκάθαρο επίπεδο χωρίς δεσμούς σε ενέργειες περίπου -5 eV όπως φαίνεται στην εικόνα 3.21a. Προσεκτική ανάλυση του πληθυσμού Mulliken και των κυματοσυναρτήσεων ανέδειξαν ότι τα κεντρικά άτομα Cu συνεισφέρουν στη συγκεκριμένη ενέργεια τα $4s^{-1}$ ηλεκτρόνιά τους, ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις όπου τα κεντρικά άτομα του υπέρ-ΝΣ δεν ήταν και τα δύο Cu, οι υβριδισμοί d-d ηλεκτρονίων δεν επιτρέπει τον σχηματισμό ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς 3.21b και c. Αυτό το αποτέλεσμα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για να υπάρξει επίπεδο χωρίς δεσμούς θα πρέπει να υπάρχει συνεισφορά από s ή p ηλεκτρόνια, συνεπώς το φαινόμενο θα γίνεται πιο έντονο όταν υπάρχει μικροκραματοποίηση με κάποιο στοιχείο που να περιέχει p τύπου ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, όπως το άτομο του Al. Για να εξακριβωθεί η συγκεκριμένη πιθανότητα αντικαταστάθηκε ένα κεντρικό άτομο από το υπέρ-ΝΣ με ένα άτομο Al και παρατηρήθηκαν οι αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή



Σχήμα 3.20: Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για τα υπέρ ΝΣ (α) $Cu_{13}Zr_{10}$ με Cu-Cu κεντρικά άτομα, (β) $Cu_{13}Zr_{10}$ με Zr-Zr κεντρικά άτομα και (γ) $Cu_{12}Zr_{11}$ με άτομα Zr κεντρικά άτομα. Η κάθετη κόκκινη γραμμή είναι η ενέργεια Fermi που έχει μεταφερθεί στο 0. Με μπλε φαίνεται η συνεισφορά των ατόμων του Cu ενώ με μαύρο η συνεισφορά των ατόμων Zr.

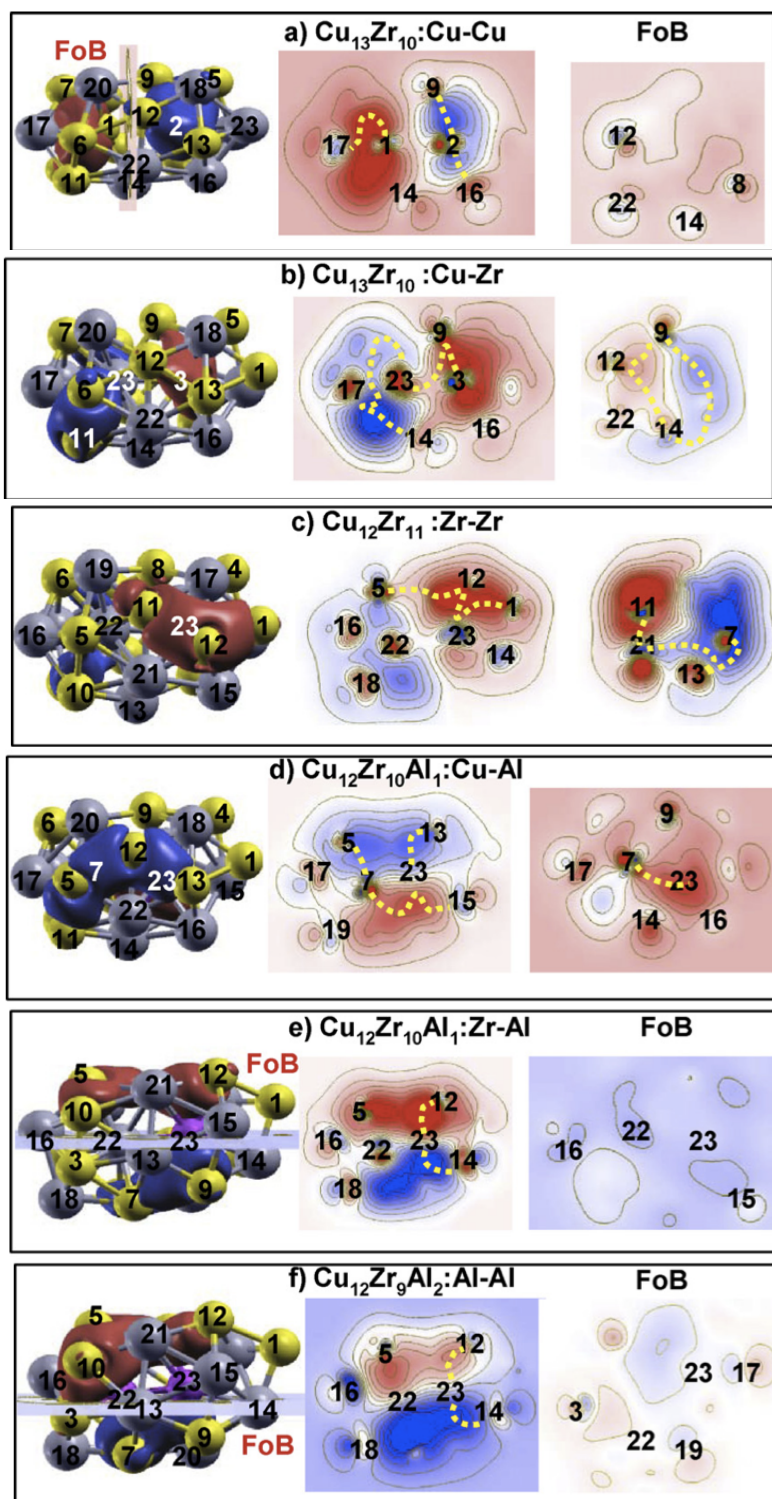
καθώς επίσης και στους δεσμούς. Μελετήθηκαν οι εξής περιπτώσεις όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως:

- $Cu_{12}Zr_{10}Al$ (Cu-Al στο κέντρο)
- $Cu_{12}Zr_{10}Al$ (Zr-Al στο κέντρο)
- $Cu_{12}Zr_9Al_2$ (δύο άτομα Al στο κέντρο)

Στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων δημιουργήθηκαν νέες καταστάσεις σε χαμηλότερες ενέργειες που οφείλονται στα Al της πρόσμιξης. Από την άλλη πλευρά τα βασικά χαρακτηριστικά των κυματοσυναρτήσεων παραμένουν όπως και στην περίπτωση των υπέρ-NΣ χωρίς προσμίξεις. Η b κατάσταση παρουσιάζει επίπεδα χωρίς δεσμούς που οφείλονται στα p ηλεκτρόνια που εισαγάγει το άτομο της πρόσμιξης. Στην περίπτωση που κεντρικά άτομα του υπέρ-NΣ είναι Cu-Al δημιουργούνται υβριδισμοί p-d μεταξύ των συγκεκριμένων ατόμων στην b κατάσταση και έτσι δεν υπάρχει ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς. Αντίθετα οποιοδήποτε άλλο κεντρικό ζεύγος ατόμων έχουμε Zr-Al και Al-Al ισχύει η πρόβλεψη για την δημιουργία ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς εικόνα 3.21e και f, που εξηγεί το φαινόμενο της μικρό-κραματοποίησης. Τέλος, στην περίπτωση που και τα δύο κεντρικά άτομα του υπέρ-NΣ είναι Al παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια μετατόπιση της a και b κατάστασης προς χαμηλότερες ενέργειες και άρα ισχυρότερους δεσμούς.

3.4.3 Συμπεράσματα

Η μικροδομή των MY Cu-Zr βρέθηκε να αποτελείται από εικοσαεδρικά NΣ τα οποία αλληλοσυνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας έτσι υπέρ-NΣ τα οποία έχουν την ιδιότητα το πλήθος των ατόμων τους να ισούται με κάποιους μαγικούς αριθμούς. Κατά την εφελκυστική παραμόρφωση της MY τα συγκεκριμένα υπέρ-NΣ δημιουργούνται και καταστρέφονται συνεχώς και ταυτόχρονα τα δύο κεντρικά άτομα των υπέρ-NΣ προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα που ασκείται η παραμόρφωση. Από την άλλη πλευρά τα άτομα που βρίσκονται στο κέλυφος του υπέρ-NΣ δημιουργούν ασθενέστερους δεσμούς μεταξύ τους οπότε κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης αλλάζουν τις θέσεις τους με αποτέλεσμα το υπέρ-NΣ να αλλάζει σχήμα. Αυτή η αλλαγή στη θέση και το σχήμα των υπέρ-NΣ είναι ένας μηχανισμός απορρόφησης της εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης που ασκείται. Από τους υπολογισμούς συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου βρέθηκε ότι τα d ηλεκτρόνια από τα άτομα του Zr υβριδίζονται σε ενέργειες κοντά στην ενέργεια Fermi, και κυρίως ανάμεσα στα άτομα που βρίσκονται στο φλοιό του υπέρ-NΣ, ενώ η συνεισφορά των ατόμων του Cu είναι αρκετά χαμηλότερα από την ενέργεια Fermi. Οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις οφείλονται κυρίως σε δεσμούς είτε ανάμεσα στα κεντρικά άτομα είτε ανάμεσα στα κεντρικά άτομα με τα άτομα που βρίσκονται στο κέλυφος του υπέρ-NΣ. Στην περίπτωση που και τα δύο κεντρικά άτομα είναι άτομα Cu στις χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις συνεισφέρουν $4s^1$ ηλεκτρόνια και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία και πάλι ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς που αυτή τη φορά οφείλεται στα s ηλεκτρόνια. Αυτά τα επίπεδα όπως έχει ειπωθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια μπορούν να ειπωθούν ως ανάλογα των επιπέδων ολίσθησης που υπάρχουν στα κρυσταλλικά υλικά μέσω των οποίων τα κρυσταλλικά υλικά έχουν αυξημένη πλαστικότητα. Τα επίπεδα χωρίς δεσμούς δημιουργούνται επίσης και στις περιπτώσεις όπου



Σχήμα 3.21: Κυματοσυναρτήσεις και ισοεπιφανειακά επίπεδα τα οποία δείχνουν την ύπαρξη ή όχι ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς για ένα υπέρ ΝΣ: $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ με (a) Cu-Cu και (b) Cu-Zr κεντρικά άτομα, (c) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{11}$ με άτομα Zr-Zr στο κέντρο. $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}$ με (d) Cu-Al και (e) Zr-Al σαν κεντρικά άτομα. Με γκρι χρώμα φαίνονται τα άτομα Zr ενώ με κίτρινο χρώμα τα άτομα του Cu .

υπάρχει πρόσμιξη με άτομα Al στο υπέρ-ΝΣ σε συγκεκριμένες ιδιοτιμές της ενέργειας. Η μόνη περίπτωση που δε δημιουργείται επίπεδο χωρίς δεσμούς, ενώ υπήρχε πρόσμιξη Al στο υπέρ-ΝΣ, ήταν όταν κεντρικά άτομα ήταν Cu-Al. Αυτό συμβαίνει διότι στην ιδιοτιμή της ενέργειας όπου το Al συνεισφέρει τα p ηλεκτρόνια του ο Cu συνεισφέρει d ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να δημιουργούνται p-d υβριδισμοί μεταξύ των κεντρικών ατόμων στο υπέρ-ΝΣ. Συμπερασματικά, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων των υπέρ-ΝΣ, που υπάρχουν μέσα στις ΜΥ, είναι στενά συνδεδεμένη με τις μηχανικές ιδιότητες και με το φαινόμενο της μικροκραματοποίησης. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή νέων ΜΥ με προκαθορισμένες ιδιότητες, για παράδειγμα με την εισαγωγή προσμίξεων Al οι ΜΥ Cu-Zr θα παρουσιάζουν αυξημένη πλαστικότητα.

3.5 Μικροκραματοποίηση και δεσμικά χαρακτηριστικά στη μικροδομή ΜΥ Cu-Zr υπό τις προσμίξεις Al, P και Nb μέσω υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου

3.5.1 Εισαγωγή

Τέλος, έγινε μελέτη σε συστήματα όγκου Cu-Zr με προσμίξεις Al, P και Nb καθώς επίσης και σε συστήματα όγκου με δύο άτομα προσμίξεων. Ακολούθησε σύγκριση των ηλεκτρονιακών και δεσμικών ιδιοτήτων τους με τα εικοσαεδρικά ΝΣ καθώς επίσης και με τα υπέρ-ΝΣ. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συστήματα:

- Cu_7Zr_6
- $Cu_{12}Zr_{11}$
- $Cu_{13}Zr_{10}$
- $Cu_{50}Zr_{50}$
- Cu_6Zr_6Al
- $Cu_{12}Zr_{10}Al$
- $Cu_{13}Zr_9Al$
- $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$
- Cu_6Zr_6Nb
- $Cu_{12}Zr_{10}Nb$
- $Cu_{49.5}Zr_{50}Nb_{0.5}$
- $Cu_{12}Zr_9AlNb$
- $Cu_{12}Zr_9AlP$
- $Cu_{11}Zr_{10}AlNb$
- $Cu_{11}Zr_{10}PNb$

Τα συστήματα όγκου αποτελούνταν από 200 άτομα και δημιουργήθηκαν με τη χρήση μοριακής δυναμικής. Αρχικά κατασκευάστηκε ένα σύστημα $Cu_{50}Zr_{50}$ με δομή B2. Με τη χρήση μοριακής δυναμικής το συγκεκριμένο σύστημα ισορροπήθηκε στους 300K και έπειτα υγροποιήθηκε στους 2000K [16]. Στην υγρή κατάσταση έγινε τυχαία αντικατάσταση των θέσεων των ατόμων και ακολούθησε ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το σύστημα ισορρόπησε με τη χρήση συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου και μετρήθηκε η πίεση του συστήματος. Τέλος, ακολούθησε μεταβολή του μεγέθους του

κουτιού ώστε η τελική πίεση του συστήματος να είναι 0 kBar (ώστε το σύστημα να θεωρείται πλήρως ισορροπημένο). Για τα συστήματα όγκου που περιείχαν και προσμίξεις ανταλλάχθηκαν στο ισορροπημένο σύστημα των διμεταλλικών ΜΥ άτομα Cu ή Zr με τα άτομα των προσμίξεων και ακολουθήθηκε και πάλι η ίδια διαδικασία μέχρι να ελαχιστοποιηθεί η πίεση του συστήματος.

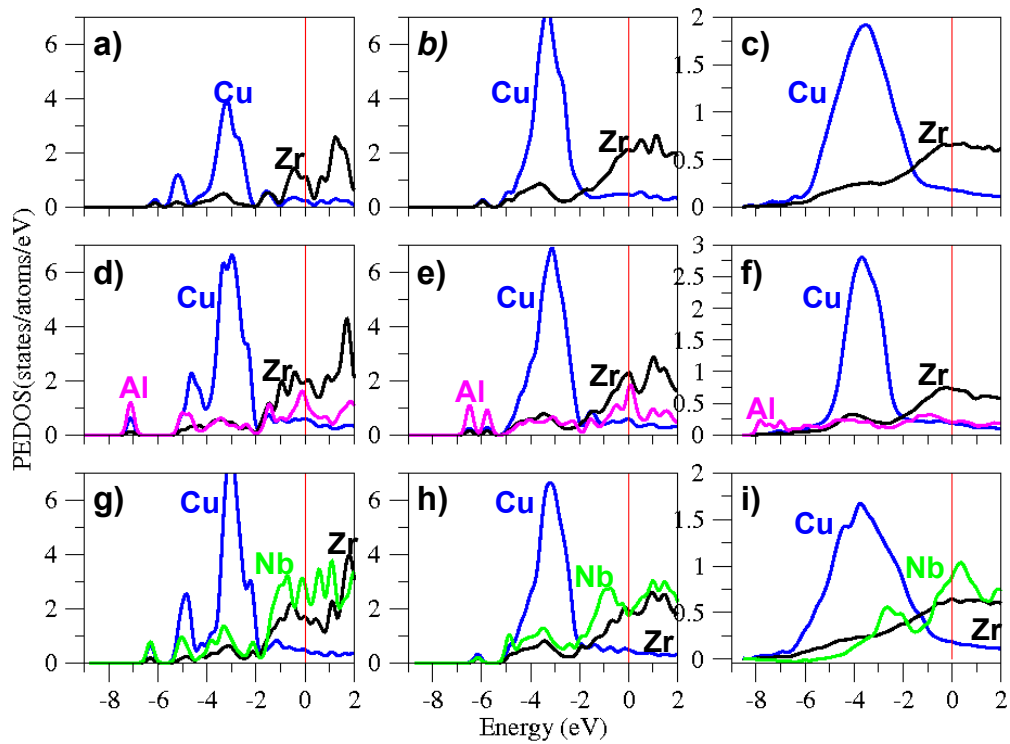
Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη και κατασκευή συστημάτων όγκου με τη χρήση του συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου στοχεύοντας σε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες καθώς και καλύτερη ικανότητα σχηματισμού υάλου. Επίσης, θα γίνει σύγκριση των ηλεκτρονιακών και δομικών ιδιοτήτων ανάμεσα στα εικοσαεδρικά ΝΣ, τα υπέρ-ΝΣ και στα συστήματα όγκου ώστε να βρεθούν οι ομοιότητες και οι διαφορές ανάμεσα στα διαφορετικά συστήματα.

3.5.2 Αποτελέσματα

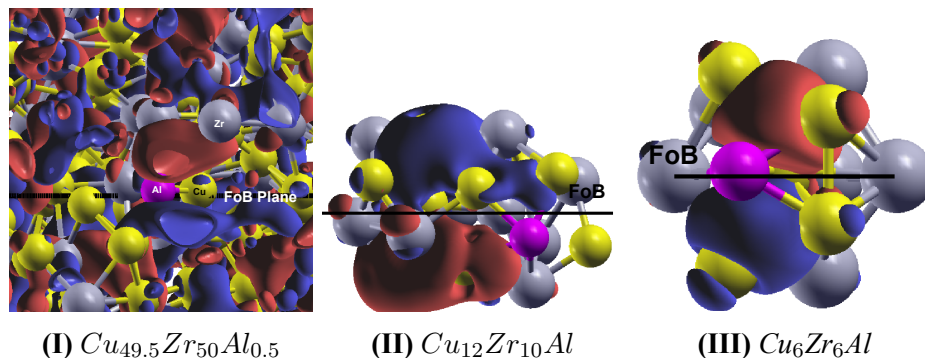
Στο σχήμα 3.22 φαίνεται η μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για διμεταλλικά συστήματα Cu-Zr και τριμεταλλικά συστήματα Cu-Zr με προσμίξεις Al ή Nb. Παρουσιάζονται αποτελέσματα για εικοσαεδρικά ΝΣ, για υπέρ-ΝΣ και για συστήματα όγκου που αποτελούνταν από 200 άτομα με περιοδικές συνθήκες. Το πρώτο πράγμα που γίνεται εμφανές από την εικόνα 3.22 είναι ότι τα βασικά χαρακτηριστικά από την μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων διατηρούνται καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων στο σύστημά. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι σε όλα τα συστήματα η κυρίαρχη συνεισφορά κοντά στην ενέργεια Fermi οφείλεται κυρίως στα άτομα του Zr, ενώ τα άτομα του Cu συνεισφέρουν στην ενεργειακή περιοχή από τα -1.5eV έως τα -5eV περίπου. Επιπλέον με την εισαγωγή προσμίξεων Al στα συστήματά μας δημιουργούνται καινούριες καταστάσεις, που οφείλονται στους υβριδισμούς s-s ηλεκτρονίων καθώς και s-p ηλεκτρονίων, σε χαμηλότερες ενέργειες κοντά στα -8eV σε όλα τα συστήματα. Τέλος, το Nb συνεισφέρει και αυτό σε ενέργειες κοντά στην ενέργεια Fermi.

Μια διαφορά που φαίνεται ανάμεσα στα διαφορετικά μεγέθη συστημάτων που μελετήθηκαν είναι ότι με την αύξηση του αριθμού των ατόμων στα συστήματά, σχηματίζονται περισσότερες ενεργειακές καταστάσεις με αποτέλεσμα οι κορυφές να παρουσιάζονται περισσότερο διευρυμένες. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στις καινούριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται λόγω της αύξησης του αριθμού των ατόμων στα συστήματά. Η σταθερότητα των συστημάτων μπορεί να εξαχθεί μελετώντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi.

Στο σχήμα 3.22a φαίνεται ένα ψεύδο-χάσμα σε λίγο μεγαλύτερες ενέργειες από την E_f (δεξιά της E_f). Συνεπώς, το συγκεκριμένο σύστημα είναι ασταθές, διότι αρκεί μια μικρή παραμόρφωση ώστε η ενέργεια Fermi να μετακινηθεί για λίγο και να πέσει ακριβώς μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων στα διμεταλλικά συστήματα η συμπεριφορά κοντά στην ενέργεια Fermi πλησιάζει όλο και περισσότερο στην συμπεριφορά που έχουν συστήματα που υπακούουν στη θεωρία του ελεύθερου ηλεκτρονίου, συνεπώς τα συστήματα θα έχουν καλύτερο μεταλλικό χαρακτήρα. Στις περιπτώσεις όπου υπάρχουν προσμίξεις Al φαίνονται καινούριες ιδιοκαταστάσεις στις χαμηλές ενέργειες που οφείλονται κυρίως στα άτομα της πρόσμιξης. Όπως φαίνεται στην δεύτερη γραμμή της εικόνας 3.22 σε όλα τα συστήματα με προσμίξεις ατόμων Al υπάρχουν δύο νέες κορυφές. Η δεύτερη κορυφή ονομάζεται b κατάσταση και παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζει το σύστημα.



Σχήμα 3.22: Μερική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για τα εξής συστήματα: (a) Cu_7Zr_6 , (b) $Cu_{12}Zr_{11}$, (c) $Cu_{50}Zr_{50}$, (d) Cu_6Zr_6Al , (e) $Cu_{12}Zr_{10}Al$, (f) $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$, (g) Cu_6Zr_6Nb , (h) $Cu_{12}Zr_{10}Nb$, (i) $Cu_{49.5}Zr_{50}Nb_{0.5}$. Η κάθετη κόκκινη γραμμή είναι η ενέργεια Fermi που έχει μεταφερθεί στο 0. Με μπλε φαίνεται η συνεισφορά των ατόμων του Cu ενώ με μαύρο η συνεισφορά των ατόμων Zr. Με ρόζ φαίνεται η συνεισφορά του Al και τέλος με πράσινο φαίνεται η συνεισφορά του Nb.



Σχήμα 3.23: Κυματοσυνάρτηση εικοσαεδρικών ΝΣ, υπέρ-ΝΣ και συστημάτων όγκου με προσμίξεις Al στην b κατάσταση. Οι σφαίρες με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούν στα άτομα Cu, αυτές με γκρι χρώμα στα άτομα Zr, και αυτές με ροζ χρώμα στα άτομα Al.

Κοντά στην ενέργεια Fermi η εισαγωγή ατόμων Al δεν μετασχηματίζει πολύ την κατάσταση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας φορτίου, οπότε το ενδιαφέρον στρέφεται στις χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις και κυρίως στη b κατάσταση. Μια μικρή διαφορά στις υψηλές ενέργειες είναι μια νέα κορυφή που παρουσιάζεται σε αυτές τις ενέργειες και οφείλεται στα p ηλεκτρόνια των ατόμων του Al. Αντίθετα με την περίπτωση πρόσμιξης με Al, η εισαγωγή Nb στην MY Cu-Zr επηρεάζει κυρίως τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες φορτίου κοντά στην ενέργεια Fermi, μέσω της εισαγωγής νέων καταστάσεων. Στη τρίτη γραμμή της εικόνας 3.22 κοντά στην ενέργεια Fermi υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις ένα ψεύδο-χάσμα. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του υπέρ-ΝΣ το ψεύδο-χάσμα είναι μετατοπισμένο ακριβώς πάνω στην ενέργεια Fermi με συνέπεια το συγκεκριμένο σύστημα να παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και να βρίσκεται στην προτιμητέα του δομή. Συνεπώς, η δυνατότητα μετασχηματισμού υάλου θα είναι μεγαλύτερη όταν στο σύστημα υπάρχει πρόσμιξη ατόμων Nb.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η b κατάσταση παίζει μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες των MY. Για αυτό το λόγο έγινε πιο εμπεριστατωμένη μελέτη στους υβριδισμούς που δημιουργούνται στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας. Στην εικόνα 3.23 φαίνονται τα μοριακά τροχιακά για τα συστήματα με προσμίξεις Al, που μελετήθηκαν. Στη συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας του ατόμου του Al συνεισφέρουν p τύπου ηλεκτρόνια και για αυτό το λόγο σχηματίζεται ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς κοντά στην περιοχή όπου βρίσκεται το άτομο της πρόσμιξης. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια αυτό το επίπεδο είναι πολύ σημαντικό και μπορεί να προσδίδει στις MY αυξημένη ολκιμότητα. Ακόμα και στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από 200 άτομα ένα πολύ μικρό ποσοστό από προσμίξεις Al μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία του συγκεκριμένου επιπέδου όπως φαίνεται στην εικόνα 3.25I. Οι υβριδισμοί που δημιουργούνται στη συγκεκριμένη ενέργεια είναι ανάμεσα στα p ηλεκτρόνια του Al και στα d ηλεκτρόνια του Cu.

Ακολούθησε εκτενέστερη μελέτη σε υπέρ-ΝΣ που αποτελούνται από τρίτα και τέσσερα είδη ατόμων ώστε να βρεθούν οι προϋποθέσεις για τη δημιουργία του επιπέδου χωρίς δεσμούς που μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ολκιμότητας των MY. Στην εικόνα 3.24 παρουσιάζονται υπέρ-ΝΣ με διαφορετικά άτομα στο κέντρο τους. Βρέθηκε

ότι στην περίπτωση του υπέρ-ΝΣ με πρόσμιξη Nb δε δημιουργείται FoB επίπεδο διότι δεν υπάρχουν p ηλεκτρόνια. Όμως στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων φαίνεται κοντά στην ενέργεια Fermi να υπάρχει ένα ψεύδο-χάσμα που όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως υποδηλώνει σταθερότητα της νανοδομής.

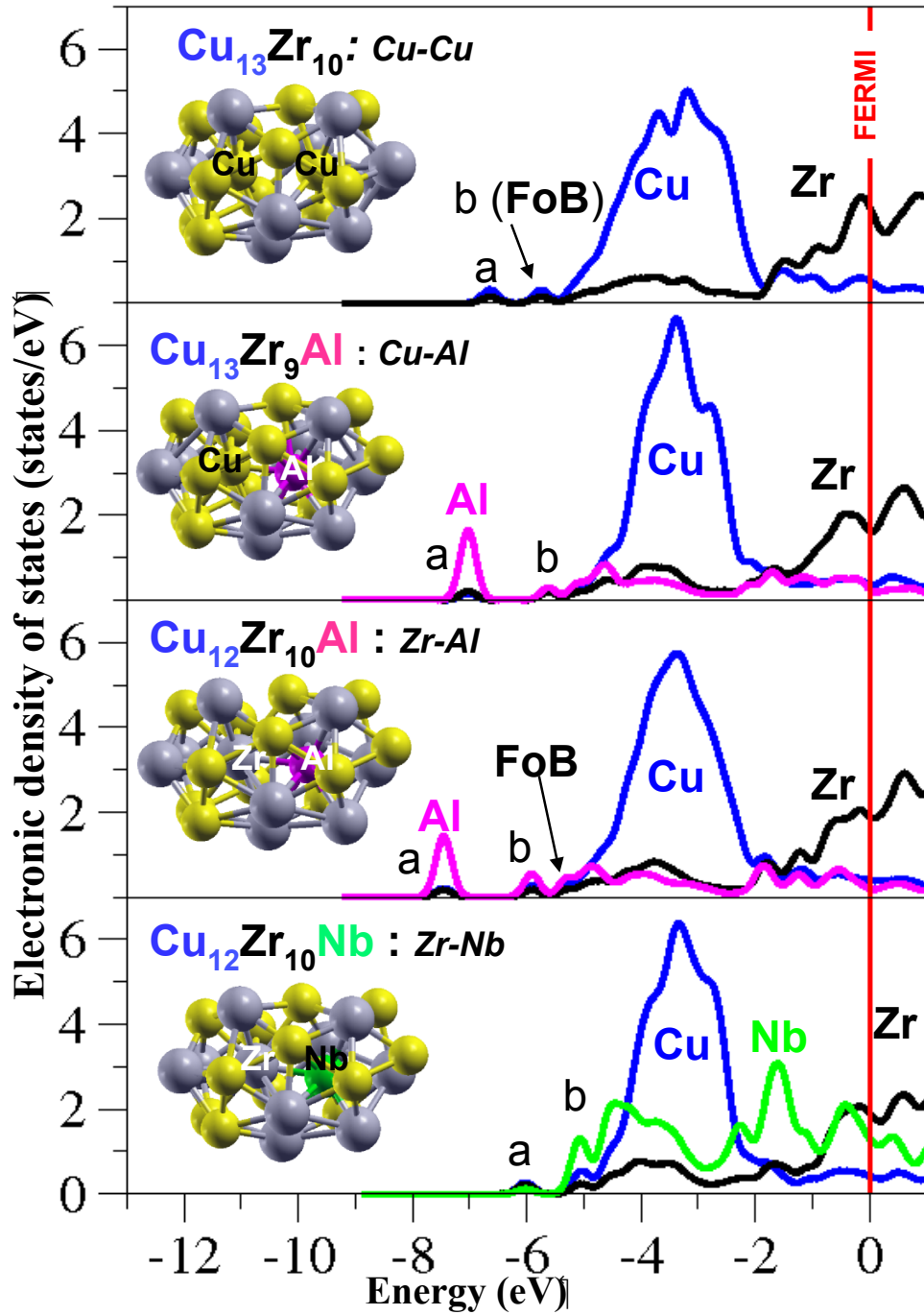
Ακολουθώντας, παρουσιάζονται κάθετες ισοεπιφανειακές τομές για το $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$ σύστημα όγκου που δείχνουν τα επίπεδα που διαπερνούν από την περιοχή του Al εικόνα 3.25. Στις δύο πρώτες εικόνες I και II φαίνονται οι δεσμοί ανάμεσα στο άτομο του Al και στους Cu και Zr. Το Al όπως φαίνεται συνεισφέρει p ηλεκτρόνια και δημιουργεί υβριδισμού p-d με τα άτομα που βρίσκονται στη γειτονιά του. Αντίθετα στην εικόνα 3.25III φαίνεται το κάθετο επίπεδο στο οποίο δεν υπάρχουν καθόλου δεσμοί στην περιοχή που βρίσκεται το άτομο του Al. Συνεπώς, αυτό μπορεί να θεωρηθεί ακριβώς όπως τα επίπεδα ολίσθησης στα κρυσταλλικά υλικά, μέσα από το οποίο μπορούν να διαδοθούν οι ατέλειες με αποτέλεσμα την αύξηση της ολκιμότητας στις ΜΥ.

Τελευταίο στάδιο της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η κατασκευή ενός συστήματος που να εμφανίζει και ψεύδο-χάσμα κοντά στην ενέργεια Fermi αλλά ταυτόχρονα και FoB επίπεδο, ώστε να συνδυάζει μεγαλύτερη ικανότητα σχηματισμού υάλου αλλά και αυξημένη ολκιμότητα ταυτόχρονα. Συνεπώς, κατασκευάστηκαν υπέρ-ΝΣ που περιείχαν προσμίξεις Nb (GFA) και ατόμων με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα (Al και P) ώστε να δημιουργηθεί FoB επίπεδο. Πράγματι όπως φαίνεται από την εικόνα 3.26 τα υπέρ-ΝΣ $Cu_{11}Zr_{10}NbAl$ και $Cu_{11}Zr_{10}NbP$ εμφανίζουν ψεύδο-χάσμα ακριβώς πάνω στην ενέργεια Fermi ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και επίπεδα χωρίς δεσμούς όπως ακριβώς αναμενόταν.

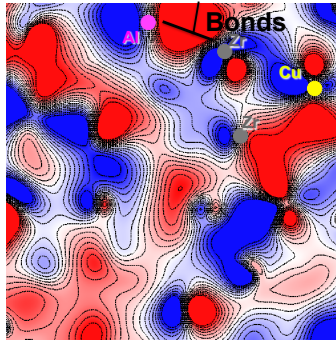
Οι κυματοσυναρτήσεις που επιβεβαιώνουν τη δημιουργία επιπέδων χωρίς δεσμούς στα συστήματα αυτά φαίνονται στην εικόνα 3.27. Στην αρχή το υπέρ-ΝΣ $Cu_{12}Zr_{10}Nb$ έχει δεσμούς σε όλα τα κάθετα επίπεδα που διέρχονται από το άτομο του Nb ενώ με την προσθήκη ενός ατόμου Al στη συγκεκριμένη νανοδομή δημιουργείται επίπεδο χωρίς δεσμούς και ταυτόχρονα παραμένουν οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες που έχει το ΝΣ λόγω της ύπαρξης του Nb. Τέλος, φαίνεται και ένα σύστημα με προσμίξεις Al και P που παρά την ύπαρξη FoB επιπέδων η ηλεκτρονιακή του συμπεριφορά κοντά στην ενέργεια Fermi δεν είναι η επιθυμητή (δηλ. δεν υπάρχει ψεύδο-χάσμα που να υποδηλώνει σταθερότητα της νανοδομής) εικόνα 3.26.

3.5.3 Συμπεράσματα

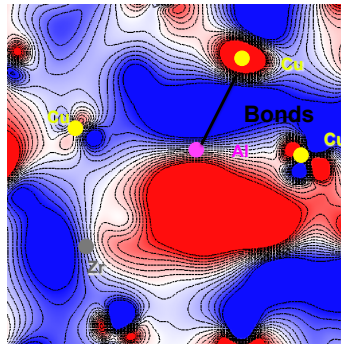
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετήθηκαν και κατασκευάστηκαν συστήματα όγκου ΜΥ Cu-Zr με προσμίξεις. Βρέθηκε ότι τα κυρίαρχα ηλεκτρονιακά και δεσμικά χαρακτηριστικά που είχαν βρεθεί για τα εικοσαεδρικά ΝΣ διατηρούνται και στις περιπτώσεις των συστημάτων όγκου. Έπειτα, βρέθηκε ότι τα συστήματα που εμπεριέχουν προσμίξεις Nb εμφανίζονται ευσταθέστερα από τα ΝΣ που περιέχουν προσμίξεις Al. Από την άλλη πλευρά βρέθηκε ότι στις περιπτώσεις που υπάρχει στην ΜΥ πρόσμιξη ατόμων με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα δημιουργείται ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ολκιμότητας των ΜΥ. Τέλος, σχεδιάστηκε μια ΜΥ που να συνδυάζει τις δύο αυτές βασικές ιδιότητες των ΜΥ. Δηλαδή, δημιουργήθηκαν συστήματα που εμπεριείχαν Nb για να αυξηθεί η ικανότητα δημιουργίας υάλου αλλά και άτομα με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, ώστε να αυξηθεί η ολκιμότητα των συγκεκριμένων συστημάτων. Συνεπώς, πιστεύεται ότι η ταυ-



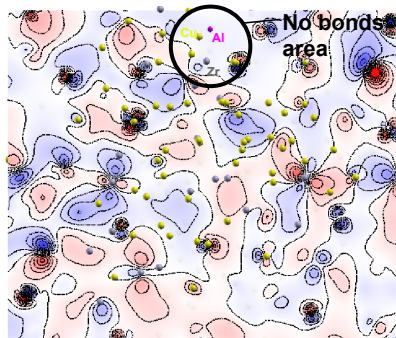
Σχήμα 3.24: Μερική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για τα υπέρ-ΝΣ: (α) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$, (β) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_9\text{Al}$, (γ) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}$ και (δ) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Nb}$. Η κάθετη κόκκινη γραμμή είναι η ενέργεια Fermi που έχει μεταφερθεί στο 0. Με μπλε φαίνεται η συνεισφορά των ατόμων του Cu ενώ με μαύρο η συνεισφορά των ατόμων Zr. Με ρόζ φαίνεται η συνεισφορά του Al και τέλος με πράσινο φαίνεται η συνεισφορά του Nb.



(I) Κάθετη ισοεπιφανειακή τομή που δείχνει το ένα επίπεδο που δημιουργούνται δεσμοί κοντά στην περιοχή του Al για το σύστημα όγκου $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$

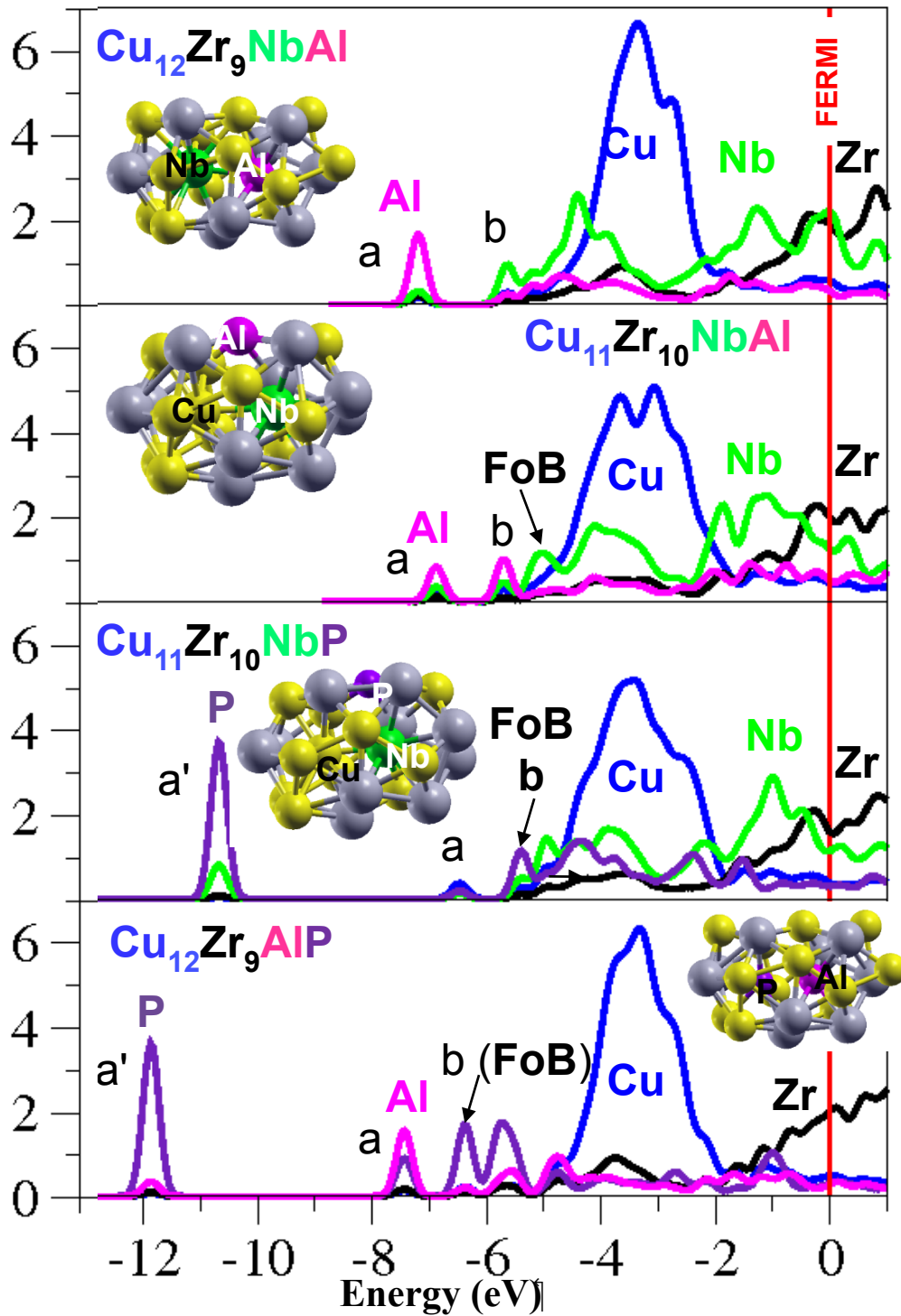


(II) Κάθετη ισοεπιφανειακή τομή που δείχνει το άλλο επίπεδο που δημιουργούνται δεσμοί κοντά στην περιοχή του Al για το σύστημα όγκου $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$

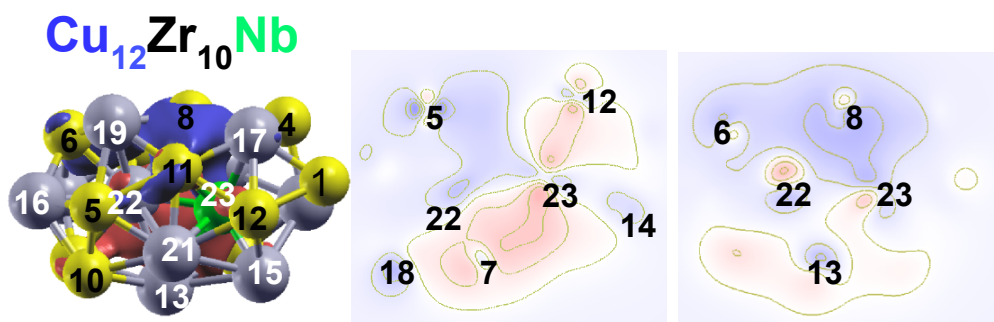


(III) Κάθετη ισοεπιφανειακή τομή που δείχνει το μοναδικό επίπεδο στο οποίο δε δημιουργούνται δεσμοί κοντά στην περιοχή του Al για το σύστημα όγκου $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$

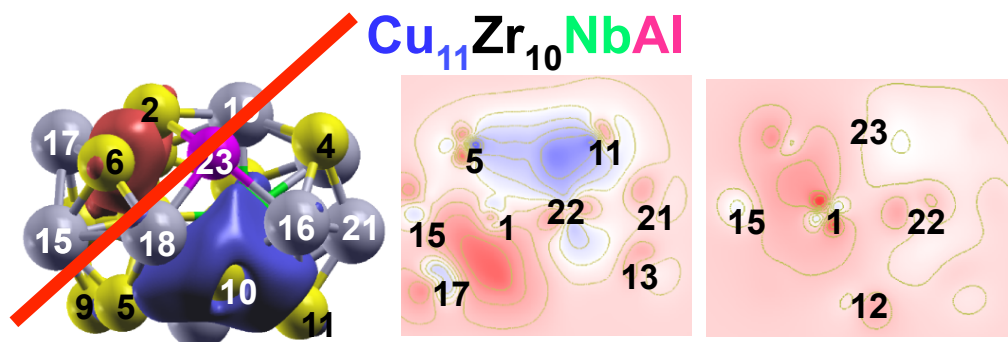
Σχήμα 3.25: Κάθετα ισοεπιφανειακά επίπεδα της κυματοσυνάρτησης των συστημάτων όγκου με προσμίξεις Al $Cu_{49.5}Zr_{50}Al_{0.5}$ στην b κατάσταση



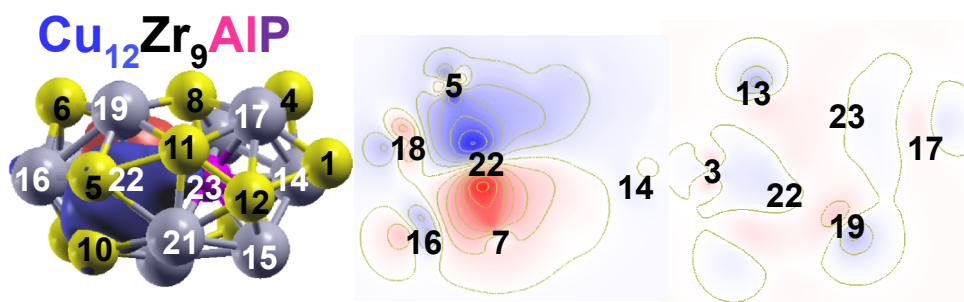
Σχήμα 3.26: Μερική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων για υπέρ-ΝΣ: (α) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{AlNb}$, (β) $\text{Cu}_{11}\text{Zr}_{10}\text{AlNb}$, (γ) $\text{Cu}_{11}\text{Zr}_{10}\text{PNb}$ και (δ) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{AlP}$. Η κάθετη κόκκινη γραμμή είναι η ενέργεια Fermi που έχει μεταφερθεί στο 0. Με μπλε φαίνεται η συνεισφορά των ατόμων του Cu ενώ με μαύρο η συνεισφορά των ατόμων Zr. Με ρόζ φαίνεται η συνεισφορά του Al, με μώβ χρώμα του P και τέλος με πράσινο φαίνεται η συνεισφορά του Nb.



(I) Κυματοσυνάρτηση και κάθετα ισοδυναμικά επίπεδα στην b κατάσταση για το υπέρ- $N\Sigma$ $Cu_{12}Zr_{10}Nb$



(II) Κυματοσυνάρτηση και κάθετα ισοδυναμικά επίπεδα στην b κατάσταση για το υπέρ- $N\Sigma$ $Cu_{11}Zr_{10}AlNb$



(III) Κυματοσυνάρτηση και κάθετα ισοδυναμικά επίπεδα στην b κατάσταση για το υπέρ- $N\Sigma$ $Cu_{12}Zr_9AlP$

Σχήμα 3.27: Κυματοσυναρτήσεις και κάθετα ισοεπιφανειακά επίπεδα της κυματοσυνάρτησης των υπερ- $N\Sigma$ με προσμίξεις Al , P και Nb στην b κατάσταση

τόχρονη προσθήκη Al και Nb στις ΜΥ με βάση το Cu-Zr, θα οδηγήσει στην επίλυση των σημαντικότερων προβλημάτων των ΜΥ (χαμηλή ολκιμότητα και δυσκολία κατασκευής τους). [17–19]

Βιβλιογραφία

- [1] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4950–4963, 1987.
- [2] A.E. Lagogianni, G. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. Structural characteristics of $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$ - x metallic glasses by molecular dynamics simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2):658–661, 2009.
- [3] J. Xia, J. Qiang, Y. Wang, Q. Wang, and C. Dong. Ternary bulk metallic glasses formed by minor alloying of $\text{Cu}_{80}\text{Zr}_{20}$ icosahedron. *Applied Physics Letters*, 88(10), 2006.
- [4] H. Tian, C. Zhang, L. Wang, J. Zhao, C. Dong, B. Wen, and Q. Wang. Ab initio molecular dynamics simulation of binary $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ bulk metallic glass: Validation of the cluster-plus-glue-atom model. *Journal of Applied Physics*, 109(12), 2011.
- [5] T. Egami and Y. Waseda. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 64(1-2):113–134, 1984.
- [6] Ch.E. Lekka, A. Ibenskas, A.R. Yavari, and G.A. Evangelakis. Tensile deformation accommodation in microscopic metallic glasses via subnanocluster reconstructions. *Applied Physics Letters*, 91(21), 2007.
- [7] D. Xu, G. Duan, and W.L. Johnson. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper. *Physical Review Letters*, 92(24):245504–1, 2004.
- [8] J. Das, K.B. Kim, W. Xu, B.C. Wei, Z.F. Zhang, W.H. Wang, S. Yi, and J. Eckert. Ductile metallic glasses in supercooled martensitic alloys. *Materials Transactions*, 47(10):2606–2609, 2006.
- [9] K.B. Kim, J. Das, F. Baier, M.B. Tang, W.H. Wang, and J. Eckert. Heterogeneity of a $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 88(5):1–3, 2006.
- [10] J. Antonowicz, A. Pietnoczka, T. Drobiazg, G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. Icosahedral order in Cu-Zr amorphous alloys studied by means of x-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 92(15):1865–1875, 2012.

- [11] M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, and J. Park. Relationship between local geometrical factors and mechanical properties for cu-zr amorphous alloys. *Intermetallics*, 15(2):139–144, 2007.
- [12] G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, N. Mattern, and G.A. Evangelakis. On the microstructure of the cu₆₅zr₃₅ and cu₃₅zr₆₅ metallic glasses. *Scripta Materialia*, 62(1):33–36, 2010.
- [13] G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou, C.E. Lekka, N. Mattern, J. Eckert, and G.A. Evangelakis. Atomic cluster arrangements in reverse monte carlo and molecular dynamics structural models of binary cu-zr metallic glasses. *Intermetallics*, 19(5):657–661, 2011.
- [14] Ch.E. Lekka and G.A. Evangelakis. Bonding characteristics and strengthening of cuzr fundamental clusters upon small al additions from density functional theory calculations. *Scripta Materialia*, 61(10):974–977, 2009.
- [15] Ch.E. Lekka. Cu-zr and cu-zr-al clusters: Bonding characteristics and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(SUPPL. 1):S190–S193, 2010.
- [16] Y.Q. Cheng and E. Ma. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4):379–473, 2011.
- [17] G. B. Bokas, G. A. Evangelakis, and Ch. E. Lekka. Modifications of Cu_xZr_{12-x}Y Icosahedra upon (0 < x < 12, Y = Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag) substitutions by density functional theory computations. *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, 50(9):2658–2662, JUL 2011.
- [18] Ch E. Lekka, G. B. Bokas, G. A. Almyras, D. G. Papageorgiou, and G. A. Evangelakis. Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 536(1):S65–S69, SEP 25 2012.
- [19] G.B. Bokas, A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, and G.A. Evangelakis. On the role of icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of cu–zr metallic glasses by molecular dynamics simulations and density functional theory computations. *Intermetallics*, 43(0):138 – 141, 2013.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συμπεράσματα

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων καθώς και μεγαλύτερων νανοδομών που είναι πλέον αποδεκτό ότι αποτελούν τις δομικές λίθους μέσα στις μεταλλικές υάλους Cu-Zr. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπολογισμών συναρτησιακού πυκνότητας φορτίου καθώς και με τη χρήση μοριακής δυναμικής.

Αρχικά μελετήθηκε ο ρόλος που παίζουν τα εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης καθώς και κατά την μηχανική παραμόρφωση. Βρέθηκε ότι το πλήθος των εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων αυξάνει συνεχώς κατά τη ψύξη και μέχρι τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενώ η μέση ατομική απόσταση των ατόμων που αποτελούν τα νανοσυσσωματώματα μειώνεται, ακολουθώντας επακριβώς την πορεία της πρώτης κορυφής της RDF του συστήματος. Βρέθηκε, ότι οι συγκεκριμένες μεταβολές οφείλονται κυρίως στους δεσμούς ανάμεσα στα κεντρικά άτομα των Cu με τους Cu που βρίσκονται στο φλοιό της νανοδομής, ενώ αντίθετα, οι αποστάσεις Zr-Zr του φλοιού καθώς και του κεντρικού ατόμου με τα Zr του φλοιού παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες κατά τη διάρκεια της ψύξης της μεταλλικής υάλου. Τα παραπάνω συμπεράσματα επαληθεύτηκαν μέσω υπολογισμών της ηλεκτρονιακής πυκνότητας καταστάσεων των εικοσαεδρικών νανοσυσσωμάτων. Κατά τη διάρκεια του εφέλκυσμού της μεταλλικής υάλου στην ελαστική περιοχή βρέθηκε ότι διατηρούνται σταθερά τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά των νανοσυσσωμάτων, ενώ αντίθετα στην πλαστική περιοχή βρέθηκε μετατόπιση της α κατάστασης σε υψηλότερες ενέργειες με αποτέλεσμα να δημιουργούνται όλο και πιο ασταθή νανοσυσσωματώματα.

Έγινε επίσης εκτενής ανάλυση των χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα Cu-Zr καθώς και τριαδικά νανοσυσσωματώματα Cu-Zr με προσμίξεις διαφόρων ατόμων ώστε να βρεθεί ο ρόλος της μικρό-κραματοποίησης στις μεταλλικές υάλους. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξαν ότι οι προσμίξεις δημιουργούν κυρίως κατευθυντικούς δεσμούς στις χαμηλές ενέργειες. Επίσης, όταν το άτομο της πρόσμιξης έχει p τύπου ηλεκτρόνια, σαν ηλεκτρόνια σθένους, δημιουργείται ένα επίπεδο χωρίς δεσμούς το οποίο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το αντίστοιχο των επιπέδων ολίσθησης στα κρυσταλλικά υλικά. Μέσα από αυτά τα επίπεδα είναι πιο εύκολο να απορροφηθεί η μηχανική παραμόρφωση με αποτέλεσμα η μεταλλική υάλος να αποκτά αυξημένη ολκιμότητα. Επίσης, στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων εισάγονται νέες καταστάσεις σε χαμηλότερες ενέργειες. Ακόμα, βρέθη-

καν περιπτώσεις όπου τα άτομα της πρόσμιξης είχαν s ή d ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα μέσω μεταφοράς φορτίου από τα s στα p ηλεκτρόνια καθώς και από τα d στα p ηλεκτρόνια, υπήρχαν ιδιοτιμές της ενέργειας όπου και πάλι υπήρχε το συγκεκριμένο επίπεδο χωρίς δεσμούς.

Έχει βρεθεί επίσης, ότι μέσα στις μεταλλικές υάλους Cu-Zr τα εικοσαεδρικά νανοσυσσωματώματα μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους δημιουργώντας υπέρ-νανοσυσσωματώματα. Ακολούθησε αντίστοιχη μελέτη με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω και για τις συγκεκριμένες νανοδομές και βρέθηκε και πάλι η δημιουργία επιπέδων χωρίς δεσμούς όταν υπήρχαν μέσα στα συστήματα συγκεκριμένα άτομα προσμίξεων, όπως Al, Si, P, Be και Ag. Επίσης, με την προσθήκη Nb στις νανοδομές βρέθηκε από την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων ότι στην ενέργεια Fermi δημιουργείται ένα ψεύδο-χάσμα γεγονός που υποδηλώνει συστήματα με αυξημένη σταθερότητα.

Τέλος, ακολούθησε μελέτη σε συστήματα όγκου Cu-Zr με προσμίξεις Al, P και Nb καθώς επίσης και σε συστήματα όγκου με δύο διαφορετικά είδη προσμίξεων. Τα κυρίως ηλεκτρονικά και δεσμικά χαρακτηριστικά που είχαν βρεθεί στις περιπτώσεις των εικοσαεδρικών νανοδομών διατηρούνται και στα συστήματα όγκου. Τα συστήματα που περιέχουν άτομα προσμίξεων Nb εμφανίζουν αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με τα συστήματα Cu-Zr και Cu-Zr-Al. Από την άλλη πλευρά όμως απουσιάζει το επίπεδο χωρίς δεσμούς οπότε θα παρουσιάζουν και μειωμένη ολκιμότητα. Συνεπώς, δημιουργήθηκε ένα σύστημα μεταλλικής υάλου που περιείχε ταυτόχρονα άτομα Al και Nb με σκοπό να συνδυάζει την αυξημένη ολκιμότητα που εισαγάγουν τα άτομα με p ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα (λόγω της δημιουργία ενός επιπέδου χωρίς δεσμούς) καθώς επίσης και για να αυξηθεί η ικανότητα σχηματισμού υάλου, διότι όπως αναφέρθηκε το Nb δημιουργεί ένα ψεύδο-χάσμα στην ενέργεια Fermi που υποδηλώνει σταθερότητα του συγκεκριμένου συστήματος. Όντως τελικά η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του συγκεκριμένου συστήματος επαλήθευσε ότι με την προσθήκη ατόμων Al και Nb στις μεταλλικές υάλους Cu-Zr υπάρχει και αυξημένη ολκιμότητα αλλά και αυξημένη σταθερότητα των μεταλλικών υάλων, δύο από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων νανοςύνθετων μεταλλικών υάλων με προκαθορισμένες ιδιότητες και μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση σημαντικών δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των μεταλλικών υάλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μελλοντικά Θέματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν διεξοδικά τα εικοσαεδρικά νανο-συσσωματώματα Cu-Zr και Cu-Zr με προσμίξεις τα οποία θεωρούνται ως δομικοί λίθοι για τις μεταλλικές υάλους Cu-Zr. Επίσης, έγινε έρευνα πάνω σε αλληλοσυνδεδεμένα υπέρ-νανοσυσσωματώματα και μελετήθηκαν οι ηλεκτρονιακές και δομικές τους ιδιότητες. Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά των μεταλλικών υάλων κατά την στερεοποίηση και κατά την εφελκυστική τους παραμόρφωση. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμα πολλά αναπάντητα ερωτήματα που παρουσιάζουν αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Θα ήταν σημαντικό να γίνει μελέτη σε μεταλλικές υάλους με διαφορετική βάση ατόμων αντί για Cu-Zr. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να μελετηθούν μεταλλικές υάλους που να αποτελούνται κυρίως από Al ή Ti. Με αυτό τον τρόπο θα μπορέσει να γίνει σύγκριση ανάμεσα στις ιδιότητες που παρουσιάζουν οι διαφορετικές μεταλλικές υάλους. Θα μπορούσε επίσης, να γίνει μελέτη των συγκεκριμένων νανοδομών με συναρτησιακό πυκνότητας φορτίου μοριακής δυναμικής (DFTMD) ώστε να δούμε πώς αλλάζει η συμπεριφορά των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των μεταλλικών υάλων κατά την ψύξη και παραμόρφωση τους στη διάρκεια του χρόνου αλλά οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί απαιτούν μεγάλη υπολογιστική ισχύ και είναι πάρα πολύ χρονοβόροι. Τέλος, θα μπορούσε να γίνει εκτενής μελέτη διαφορετικών νανοσυσσωμάτων, όπως ρομβοεδρικά δωδεκάεδρα τα οποία υπάρχουν και αυτά μέσα στις μεταλλικές υάλους Cu-Zr αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση ώστε να αναδειχθεί ο ρόλος που παίζουν και οι συγκεκριμένες νανοδομές στις μεταλλικές υάλους Cu-Zr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Δημοσιεύσεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δημοσιεύτηκαν στις ακόλουθες εργασίες:

1. “Electronic structure and structural rearrangements in ternary Cu-Zr-X (X=Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag) icosahedral-like clusters and super-clusters from Density Functional Theory”
Submitted at “Intermetallics”
2. “On the role of Icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu-Zr metallic glasses by Molecular Dynamics simulations and Density Functional Theory computations”
G.B. Bokas, A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, G.A. Evangelakis Intermetallics Volume 43, December 2013, Pages 138–141
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979513002148>
3. “Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations”
Ch.E. Lekka, G.B. Bokas, G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou, G.A. Evangelakis J. Alloys and Compd, Volume 536, Supplement 1, 25 September 2012, Pages S65–S69
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811021220>
4. “Modifications of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ Icosahedra upon ($0 < x < 12$, Y = Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag) substitutions by density functional theory computations”
G.B. Bokas, G.A. Evangelakis, Ch.E. Lekka Comp. Mater. Sci., Volume 50, Issue 9, July 2011, Pages 2658–2662
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025611002230#>

Τέλος, μια ακόμα εργασία βρίσκεται στο στάδιο της προετοιμασίας.

Παράρτημα Α΄

First Publication



Modifications of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ Icosahedra upon ($0 < x < 12$, $\text{Y} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Nb}, \text{Ag}$) substitutions by density functional theory computations

G.B. Bokas^a, G.A. Evangelakis^a, Ch.E. Lekka^{b,*}

^a University of Ioannina, Department of Physics, Ioannina 45110, Greece

^b University of Ioannina, Department of Materials Science and Engineering, Ioannina 45110, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2011

Accepted 9 April 2011

Available online 6 May 2011

Keywords:

Metallic glasses

Bonding

Density functional theory

Electronic structure

ABSTRACT

We present results on the bonding nature of doped $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ Icosahedra ($\text{Y} = \text{Mg}, \text{Be}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Nb}, \text{Ag}$). We found that a p -electron type dopant, as central atom, results in the creation of a plane with free of core-shell atomic bonds, at certain energies and weak interactions at the Fermi level, which could be viewed as a slip plane. s or d -electron type dopants may behave similarly due to significant charge transfer towards unoccupied p -electrons occurring upon alloying. These results help in the elucidation of the micro-alloying effect found experimentally in many metallic glasses.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Small metallic clusters have been the subject of extensive research during the last decades due to their importance at fundamental scientific level and their potential nano-technological applications in various fields, e.g. in catalysis, drug delivery and opto-electronic devices [1–4]. The 13-atom metallic clusters have been experimentally found to be the common cluster size in the transition metals [5] and although they have been the subject of intensive studies, basically within the framework of the density functional theory (DFT) [6] many issues related to the ground state structure and the electronic properties remain still open [7–9]. The bimetallic clusters are even more interesting because their properties depend also on their composition and on whether the two elements in the cluster are segregated or alloyed [10,11]. Focusing on the 13-atom bimetallic case of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{13-x}$ icosahedral clusters, besides the other possible interesting properties, they are now accepted as being the fundamental constituents of the metallic glasses (MG) [12–21]. Indeed, several recent works, based mainly on computational results, provided evidences that the main structural features of this class of MGs can be reproduced satisfactorily considering small Icosahedral (ICO) clusters that may be touching and/or interpenetrating [13,16,18–20]. In addition, it has been found that small additions of a third element, e.g. Al, results in MGs with enhanced plasticity and glass forming ability [22–28]. This micro-alloying effect remains still unclear and it is also related

with the ICO-like clusters and their modifications induced by the doping element.

The aim of the present work is the exploration of the alterations in the electronic structure occurring upon the introduction of a substitutional element in these clusters.

2. Theoretical methods and computational details

We used standard Kohn–Sham self-consistent density functional theory (DFT) to local density approximation calculations by means of the SIESTA code. For all elements the core electrons were replaced by norm-conserving pseudopotentials [29] in the fully nonlocal Kleinman–Bylander [30] form and the basis set was a linear combination of numerical atomic orbitals (NAOs) constructed from the eigenstates of the atomic pseudopotentials [31]. In order to improve the description of the core valence interactions the nonlocal partial core exchange correlation correction was included for Cu [32,33] while for the Zr case, the pseudopotential was calculated for the Zr^{2+} ion and it was found to produce satisfactory results for the metallic Zr [34].

We considered the cases of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{13-x}$ ($x = 0, 5, 8, 13$) for the pure Cu–Zr and $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Mg}, \text{Be}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Nb}, \text{Ag}$) doped clusters. Besides the pure element clusters, which were studied for reference reasons, the choices of these compositions were dictated from molecular dynamics simulations results suggesting that in the good glass forming compositions, i.e. $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ and $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$, the major clusters present were Cu_8Zr_5 and Cu_5Zr_8 ICOs. The doping elements were chosen on the basis of their electronic termination shell considerations, thus covering the cases of s , p and d -type

* Corresponding author. Tel.: +30 26510 07310; fax: +30 26510 07037.

E-mail address: chlekka@cc.uoi.gr (Ch.E. Lekka).

elements. In all cases treated, the systems were considered as fully relaxed if the total force was less than 0.04 eV/Å.

3. Results and discussion

3.1. Icosahedral 13-atom nanoclusters

The first outcome of our calculations is that the Cu–Zr binary systems exhibit energetic preference for mixed configurations, suggesting that alloying is favored against segregation in these clusters. In addition, we found that the central cluster position is favored for Cu in the Zr-rich ICOs, while Zr occupies the central site in the opposite (Cu-rich) case. In line with previous works [28], the calculated Partial Electronic Density of States (PDOS), Fig. 1, exhibit some general features: (a) all clusters have metallic character, the basic contributions at the Fermi level coming from the Zr atoms, (b) the broad and more intense peak below E_F originates from the Cu–Cu shell pairing, and the two lower energy bands, labeled as *a*-state and *b*-state derive from the core–shell atomic interactions. In the undoped cases (first row of Fig. 1), we see that going towards the Zr-rich ICOs the PDOSs gradually shrink and shift towards higher energies, e.g. for the *a*-state from -7.68 eV in the Cu_{13} case to -3.21 eV in the Zr_{13} .

In addition, we found that substitution of the core atom was energetically favored against a shell atom. Taking into account ICO clusters are the basic structural units of MGs, this finding explains the observed GFA enhancement upon microalloying. The modifications induced in the PDOSs upon substitution of the central atom with an *s*-type element (Be and Mg in the second and third rows respectively in Fig. 1), are basically limited in the *a* and *b*-states and derive from the bonding of the doping element with the shell atoms. The situation is changed upon substitutions

with *p*-type elements (Al, Si and P, 4th, 5th and 6th rows in Fig. 1, respectively): significant enhancement of the *a* and *b*-states, associated with rather large shift of the former state towards lower energies and clear splitting from the *b*-state characterizes these PDOSs. The effect depends on the *p*-electron population of the doping element and it is more pronounced in the Zr-based ICOs. Less significant, but also important modifications in the PDOSs, are induced in all systems when substituting the core ICO atom by a *d*-type element, like Nb–Ag (last two rows in Fig. 1), respectively, the effect being enhanced in the latter case. It turns out therefore, that doping of these ICO clusters, especially with *p*-type elements, induces low energy states, reinforcing thereby the resulting systems.

Significant conclusions can be extracted from the inspection of the topology of the DOSs close to the Fermi level. For example, considering the Cu_8Zr_5 case, we see a flat area on the left of the Fermi energy, which is located very close to the pseudogap [35,36], indicating stability [37,38]. This picture is practically unaltered upon substitution with Be, while Mg (both *s*-type elements) induces a small depletion at E_F . Bonding at this energy region occurs almost exclusively between the shell atoms, core–shell interactions being of minor importance. When *p*-type dopants are introduced the E_F lies at a peak of the PDOSs, indicating that these systems are in unstable structures, due to insufficient number of available bonding electrons and have clear tendency for disorder or glassy states [39,40]. Thus, the systems have the propensity to transform into another state in order to minimize their energies. Again the major contributions are coming from shell-shell hybridizations. Contrary to the above picture, in the Nb or Ag doping cases core–shell hybridizations have significant participation at E_F that lies now at relatively higher electronic densities, suggesting good GFA [40] and ductility [41] in both cases. The former (Nb) appears more

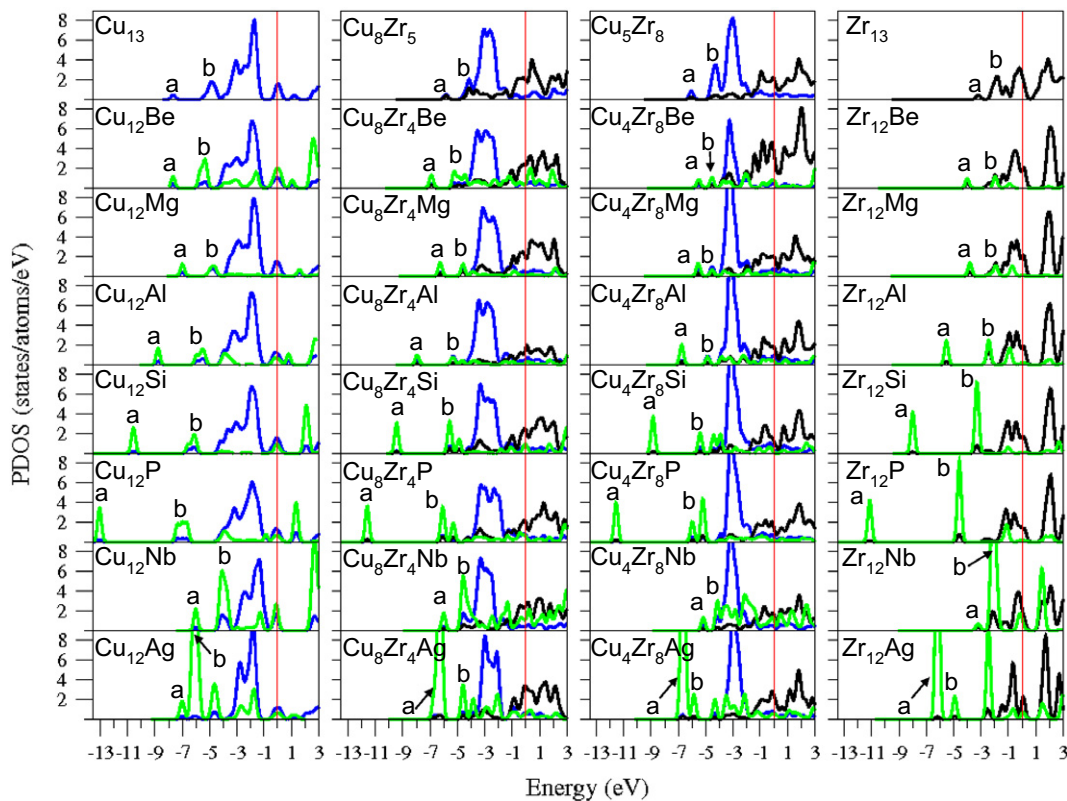


Fig. 1. Electronic density of states of all cases studied. For comparison reasons the Fermi level has been set to zero (vertical red line). Blue, black and green lines stand for Cu, Zr and the doping element contributions, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

stable since its E_F is located at a minimum of the otherwise flat DOS and the later is located on a peak that is at the right of the pseudo-gap, thus being prone for reversible structural transformation. These effects are more pronounced in the Zr-rich clusters due to the unfilled Zr d -band.

In order to obtain more insight on the bonding details we analyzed the wavefunction (WF) distribution at these specific energy states, i.e. at the a or b -states. Fig. 2a depicts the WF of the $\text{Cu}_4\text{Zr}_8\text{Al}$ ICO at the a -state, while the picture below shows an iso-value contour map of the WF at a selective plane, defined by the numbered atoms, that passes through the core atom. It turns out that the Al core atom forms rather strong s - d hybridizations with the Cu and Zr shell atoms. The situation is quite similar in the other p -type cases studied (i.e. Si and P, not shown here). The s - d bonding characterizes this state also in the s -type elements, Be and Mg, Fig. 2b, yielding identical results. d -type central cluster atoms, Nb Fig. 2c, or Ag form d - d hybridizations with the shell atoms with less charge accumulation, thus resulting in weaker bonding.

Turning on the other characteristic core-shell energy band of the $\text{Cu}_4\text{Zr}_8\text{Al}$ ICO, i.e. the b -state, the WF's distribution is characterized by an empty space around the core atom, Fig. 3a₁ and directional p - d bonding between the Al core-shell atoms, clearly visible in the two mutually normal planes containing the central atom, Fig. 3a_{2,a3}. Very interestingly, in the third normal plane, Fig. 3a₄, no core-shell atoms electronic contributions are visible, revealing the existence of a Free of Bonds plane (FoB) at this energy. Inspection of the projected WFs on this plane at the a -state and at the Fermi level yielded no significant differences between them. Similar results were found in all $\text{Cu}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{Al}$ systems, while the findings are identical also in the cases of the other p -type doping elements, the effect being even more pronounced as going towards richer in p -electronic terminations elements, i.e. to Si and then P. It appears therefore that doping these ICO's with a p -type element in their core, results in reinforced systems in certain directions, due to the formation of directional hybridizations, but also in

FoB plane that could be viewed as a microscopic slip plane through which a mechanical solicitation could flow. This finding provides an alternative microscopic approach for the elucidation of the experimentally observed enhanced plasticity of Al micro-alloyed Cu–Zr MGs [23–26,42].

Stimulated by these findings and taking into account the PDOSs' similarities between the Al doped systems and those containing Be or Mg, we performed the above analysis for representative cases of s -type doping element. Very interestingly despite the fact that these are s -electron terminated elements, we found identical results with the Al doping cases, among which the existence of a FoB plane at the b -state, Fig. 3b. Further investigation on the origin of these findings revealed that the electronic contributions at this energy are originated from significant charge transfer from s Be electrons towards its p unoccupied orbitals (visible in Fig. 3b_{1–3}), thus resulting in Be electronic configuration that is comparable to that of Al substitutional atoms. Consequently, it appears that the existence of a FoB plane derives from the ICO's symmetry and the p -electrons directionality, in conjunction with the deficiency in spherically symmetric electronic environment of the surrounding atoms (whenever the available s or dz^2 -electronic contributions are consumed in the hybridizations occurring in the other planes). This implies that similar effect could be induced by different elements (not only of p -type), provided that their electronic structure is modified appropriately upon alloying, like in the Be or Mg case. Indeed, when doping these ICOs with Ag, a typical d -metal, we found similar results, Fig. 3c, with the Al or Be substitutional cases, due to the filling of $5p$ orbital at expense of its $4d$ electrons. It is worth to be noted that when doping with Nb, the p contributions at the b -state coexist with d Nb electrons. As a result at this state there is no FoB plane. Nevertheless, at higher energy, -2.18 eV, at which the p population has also important distribution, we find a FoB plane, Fig. 3d₄.

These findings if present also in the cases of interpenetrating ICOs, which are nowadays considered as the basic structural units

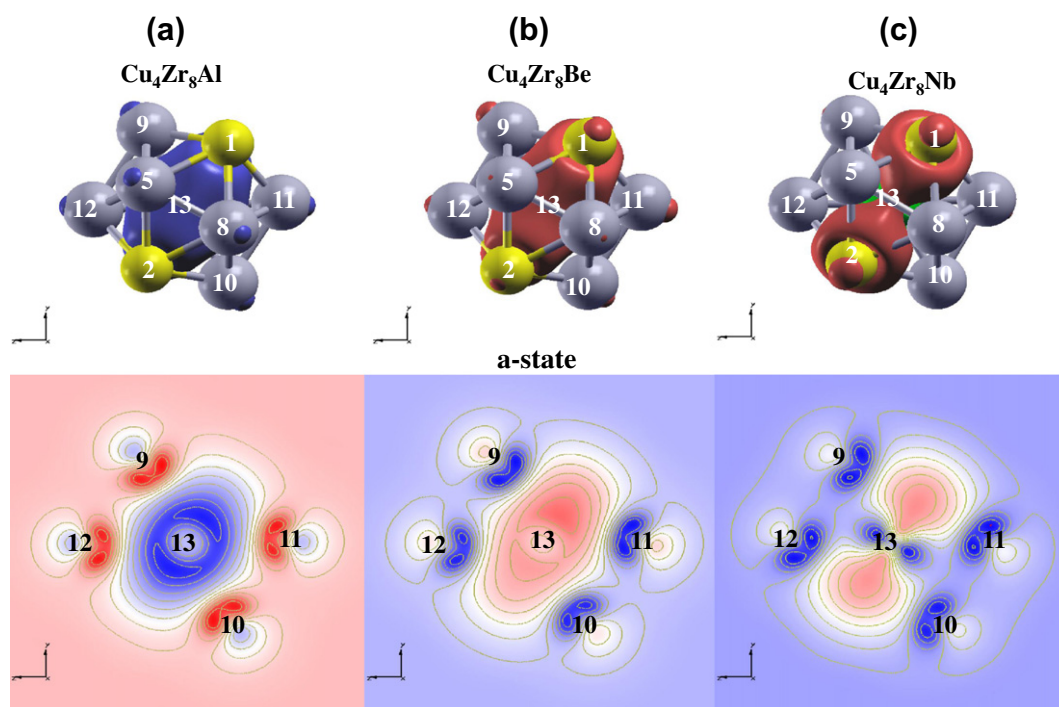


Fig. 2. a -State wavefunctions (first row) and iso-energy contour maps at a selective plane (defined by the numbered atoms) (second row): (a) $\text{Cu}_4\text{Zr}_8\text{Al}$ (b) $\text{Cu}_4\text{Zr}_8\text{Be}$ (c) $\text{Cu}_4\text{Zr}_8\text{Nb}$. Gray and yellow balls stand for Zr and Cu atoms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

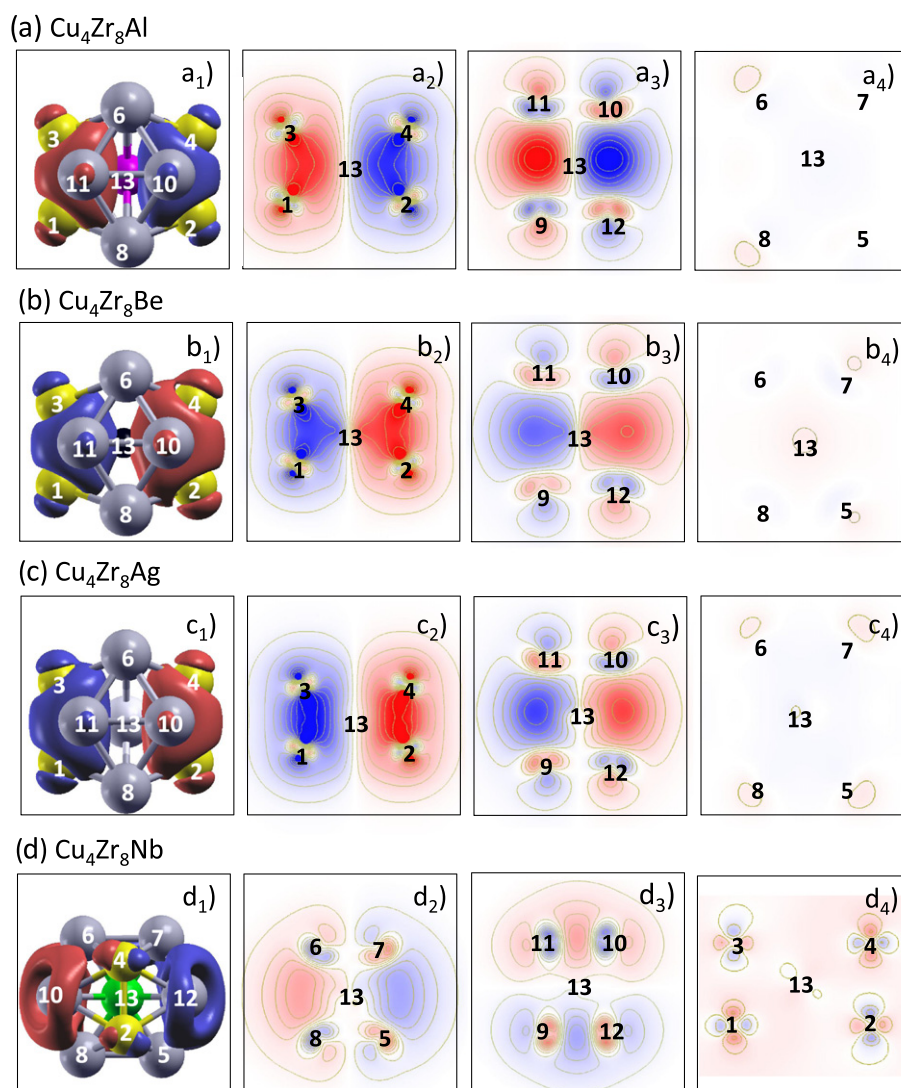


Fig. 3. Same as Fig. 2 but for the b-state (2.19 eV for the Nb case); note the almost negligible wavefunction's contributions (FoB plane), last column of the figure.

of the MGs [19–22,28], would lead to a network of intercepting planes that could be viewed as the analog of Von Mises slip planes of the crystalline materials.

4. Discussion and concluding remarks

In this communication we presented DFT results concerning the bonding nature of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ ICO clusters doped with ($\text{Y} = \text{Mg}, \text{Be}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Nb}, \text{Ag}$). We found that the dopant replaces preferentially the ICO's core atom forming directional hybridizations that are located at low energies. In addition, when the doping element disposes p electronic termination, there exists a FoB plane that may be viewed as a slip plane through which a mechanical solicitation could be accommodated. Interestingly, similar effect can be found also in s or d -type elemental doping cases, like in Be or Ag, due to significant charge transfer from s to p and $4d$ to $5p$, respectively, occurring upon alloying of these elements with the ICO's shell atoms. These results enlighten the role of micro-alloying elements in the GFA and ductility of MGs and may be of valuable help in the design from first principles of new amorphous systems with tailored properties.

References

- [1] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 371.
- [2] J.D. Aiken, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 1.
- [3] G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 179.
- [4] J.P. Chou, H.Y.T. Chen, C.R. Hsing, C.M. Chang, C. Cheng, C.M. Wei, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165412.
- [5] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 235.
- [6] J. Oviedo, R.E. Palmer, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9548.
- [7] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144413.
- [8] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Eur. Phys. J. D* 24 (2003) 81.
- [9] Y.-C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195413.
- [10] Z.Y. Li, J. Yuan, Y. Chen, R.E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 243103.
- [11] J.M.C. Marques, F.B. Pereira, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 211–216.
- [12] M. Matsuura, M. Sakurai, W. Zhang, A. Inoue, *Mater. Sci. Forum* 539–543 (2007) 1959.
- [13] D.B. Miracle, A.L. Greer, K.F. Kelton, *J. Non-Crystal. Solids* 354 (2008) 4049.
- [14] X.D. Wang, S. Yin, Q.P. Cao, J.Z. Jiang, H. Franz, Z.H. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 011902.
- [15] Z.D. Sha, R.Q. Wu, Y.H. Lu, L. Shen, M. Yang, Y.Q. Cai, Y.P. Feng, Y. Li, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 043521.
- [16] X.D. Wang, Q.K. Jiang, Q.P. Cao, J. Bednarcik, H. Franz, J.Z. Jiang, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 093519.
- [17] Q. Wang, J.B. Qiang, J.H. Xia, J. Wu, Y.M. Wang, C. Dong, *Intermetallics* 15 (2007) 711.
- [18] M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, J. Park, *Intermetallics* 15 (2007) 139.

- [19] Ch.E. Lekka, A. Ibenskas, A.R. Yavari, G.A. Evangelakis, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 214103.
- [20] A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, G.A. Evangelakis, *J. Alloys Comp.* 483 (2009) 658.
- [21] G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, N. Mattern, G.A. Evangelakis, *Scripta Mater.* 62 (2010) 33–36.
- [22] Ch.E. Lekka, G.A. Evangelakis, *Scripta Mater.* 61 (2009) 974–977.
- [23] D. Xu, G. Duan, W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245504.
- [24] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, J. Eckert, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 205501.
- [25] K.B. Kim, J. Das, F. Baier, M.B. Tang, W.H. Wang, J. Eckert, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 051911.
- [26] J. Das, K.B. Kim, W. Xu, B.C. Wei, Z.F. Zhang, W.H. Wang, S. Yi, J. Eckert, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2606.
- [27] J. Das, S. Pauly, C. Duhamel, B.C. Wei, J. Eckert, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 326.
- [28] Ch.E. Lekka, *J. Alloys and Comp.* 504 (2010) 190.
- [29] N. Troullier, J.L. Martin, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [30] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425.
- [31] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J. Soler, *Phys. Status Solidi B* 215 (1999) 809.
- [32] S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26 (1992) 1738.
- [33] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235111.
- [34] J.-P. Crocombette, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 282.
- [35] C.D. Gelatt, A.R. Williams Jr., V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.
- [36] A. Pastural, C. Colinet, P. Hicter, *Physica B* 132 (1985) 177.
- [37] T. Hong, T.J.W. Yang, X.Q. Guo, A.J. Freeman, T. Oguchi, J.H. Xu, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1940.
- [38] J.H. Xu, A.J. Freeman, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1188.
- [39] P. Ravindran, R. Asokamani, *Bull. Mater. Sci.* 20 (1997) 613.
- [40] V.L. Moruzzi, P. Oplhafen, A.R. Williams, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 7194.
- [41] M.E. Eberhart, D.P. Clagherts, J.M. MacLaren, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 438.
- [42] H.Z. Fang, X. Hui, G.L. Chen, Z.K. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2010) 63508.

Παράρτημα Β΄

Second Publication



Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations

Ch.E. Lekka^a, G.B. Bokas^a, G.A. Almyras^b, D.G. Papageorgiou^a, G.A. Evangelakis^{b,*}

^a University of Ioannina, Department of Materials Science and Engineering, Ioannina 45100, Greece

^b University of Ioannina, Department of Physics, Ioannina 45110, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2011

Received in revised form 20 October 2011

Accepted 7 November 2011

Available online 16 November 2011

Keywords:

Amorphous materials

Metallic glasses

Computer simulations

Atomic scale structure

Clusters

ABSTRACT

We present results on the microstructure of Cu–Zr metallic glasses (MGs) at equilibrium and under tensile deformation by means of large scale molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT) calculations. We found that the MGs are composed by interpenetrating icosahedral-like (ICO) clusters forming superclusters (SCs). The deformation accommodation is associated with the destruction and recreation of these ICO clusters and SCs. DFT calculations on the Cu₁₃Zr₁₀ SCs with Cu–Cu core atoms revealed the presence of a free of bonds (FoB) plane that could be viewed as analog of a slip plane of the crystalline materials. The microalloying (MA) effect in a similar SC (one of the core atoms substituted by Al) yielded that Al is associated with the formation of a FoB plane. These results provide possible explanations of the experimental findings referring to the short range order, the MA effect and could potentially be used for the design of new MGs.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The lack of crystalline order in metallic glasses (MGs) is closely related to their unique mechanical properties. Due to the amorphous nature of the MGs the deformation accommodation mechanisms are fundamentally different from their polycrystalline counterparts in which individual dislocations and grain boundaries respond plastically under mechanical solicitation. It is now accepted that the MGs' microstructure consists of clusters that are of icosahedral-like (ICO) shape and may be touching and/or interpenetrating [1–14]. Among the various ways that could be envisaged for the clusters' interconnections, simple compositional considerations lead to the prediction of superclusters (SCs) that obey particular sequences of magic numbers [9,10]. It is believed that plastic deformation in MGs occurs through the interconnections of the shear transformation zones (STZs) [1,2,15–17] consisting of tiny clusters, which above certain thresholds of applied stresses respond spontaneously and reorganize their shapes via cooperative movements [1,2,17]. The macroscopic lack of ductility, from which the MGs often suffer, is attributed to the extreme localization of stress into thin bands, of about 10 nm thick, known as shear bands, that are formed when the STZs percolate [5,6,18,19]. In addition, it was found that within the elastic region the deformation accommodation is correlated with a dynamic process of destruction and recreation of these ICO-like clusters [6]. It

comes out therefore that the existence of these clusters, their shape and composition and the way they are interconnected may be decisive for the mechanical properties of the MGs. In this mainstream we could include the so-called microalloying (MA) effect, according to which small additions of an element alter significantly the glass forming ability (GFA) and the ductility of the parent alloys [20–24]. Recent studies report that the MA is related with changes in the clusters' compositions [25–27]. Very recently it was reported that MA with a suitable element (typically s or p type) of the ICO clusters alters the bonding characteristics of the cluster's atoms resulting in a free of bonds (FoB) plane [28]. This plane is usually situated at low energy levels; it is one of the dense planes of the ICO, containing the cluster's core atom and could be viewed as analog of the slip planes existing in the crystalline materials. Nevertheless, the clusters' interconnections, their stability, the MA effect and the possible existence and the role of the FoB planes in the SCs that constitute the MGs are still among the challenging issues.

The aim of the present work is to address these issues; the exploration of clustering and the SCs behavior upon mechanical solicitation is done by means of large scale molecular dynamics (MD) simulations, while ab-initio computations based on the density functional theory (DFT) were used for the assessment of the bonding characteristics of SCs, their alterations upon MA and the exploration for possible FoB planes.

2. Computational setup

We performed large scale MD simulations for the tensile deformation of Cu–Zr systems using a potential model in analogy

* Corresponding author. Tel.: +30 2651008590; fax: +30 2651008675.
E-mail address: gevagel@cc.uoi.gr (G.A. Evangelakis).

to the Tight Binding Theory in the second moment approximation. The glass was prepared in slab geometry with free surfaces from a liquid system of 128,000 atoms that was carefully cooled to room temperature at steps of 100 K, each of which lasted 15 ps, while the final configuration was aged for 0.5 ns. For the deformation simulations we used in the lateral direction with boundary conditions a Poisson ratio value of 0.34 and a strain rate of 10^8 s^{-1} . It has to be noted that due to the usual limitations of the MD simulations, this strain rate is by orders of magnitude faster from those usually applied experimentally and therefore the obtained results have to be considered with caution.

Standard Kohn–Sham self-consistent DFT to local density approximation calculations were performed by means of the SIESTA code for the evaluation of the electronic properties of the CuZr clusters/superclusters found by the MD simulations as well as for the case of substitutions with Al. For all elements core electrons were replaced by norm-conserving pseudopotentials [28] in the fully non-local Kleinman–Bylander [29] form and the basis set was a general and flexible linear combination of numerical atomic orbitals (NAOs) constructed from the eigenstates of the atomic pseudopotentials [30]. The non-local partial core exchange correlation correction was included for Cu and the Zr^{2+} ion pseudopotential was used for the metallic Zr [31]. An auxiliary real space grid equivalent to a plane-wave cutoff of 100 Ry was used, while for the geometry optimization, the structure was considered as being fully relaxed when the magnitude of the forces on the atoms was smaller than $0.04 \text{ eV/\AA}$.

Besides the single cluster cases that we used as reference, based on the MD trajectory analysis findings of the binary case of $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ we considered the following SCs: (a) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ (Cu–Cu centered), (b) the same composition but with Cu–Zr or, (c) Zr–Zr cluster centers, (d) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}$ (Cu–Al centers), (e) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}$ (Zr–Al centers) and (f) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{Al}_2$ (Al–Al centers).

3. Results and discussion

3.1. Molecular dynamics results

The detailed analysis of the MD trajectories yielded abundance of ICO-like clusters, in agreement with previous studies [6–12]. These clusters are interpenetrating forming SCs, the sizes of which obey predicted specific sequence of magic numbers [9]. It came out that under tensile deformation, ICO-like clusters are destructed and recreated [6], while the formation of SCs is also manifested during this dynamical process. A representative example of such a processes is depicted in Fig. 1 in a sequence of snapshots. As it can be seen, the initial amorphous matrix (Fig. 1a), is locally transformed, an ICO cluster is formed at strain of 0.6‰ (Fig. 1b), followed by the creation of an interpenetrating second one, the processes thus resulting in the formation of a SC at strain of 0.8‰ (Fig. 1c). Interestingly, the Cu–Cu SC's core atoms are aligned along the deformation direction persisting until the eventual SC destruction occurring at strain 1.1‰ (Fig. 1d). We note here that due to the size of the simulating system (which is comparable to the thickness of a shear band), the material dilates homogeneously, effect that is not shown in the present study that focuses on the role of clusters and SCs in the mechanical response.

In addition, we found that the application of tensile deformation affects the existing SCs that are forced to reorganize their shapes and orientations, thus contributing in the accommodation of the mechanical solicitation. A schematic representation of this process is depicted in Fig. 2 in a sequence of snapshots. The SC's Cu–Zr core atoms that are initially randomly oriented (Fig. 2a), align along the deformation direction at strain of 0.3‰ (Fig. 2b), principally by means of the Cu core atom's movements. Meanwhile, the SC is

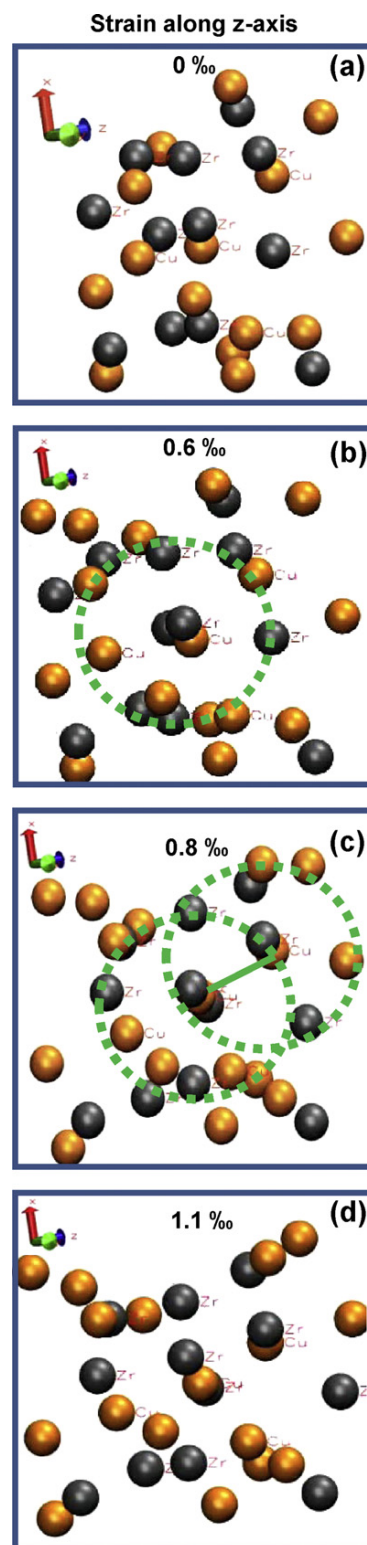


Fig. 1. Sequence of snapshots extracted from MD trajectory of $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ upon tensile deformation showing (a) the initial amorphous matrix, (b) the creation of an ICO cluster, (c) the SC formation from two interpenetrating ICOs and (d) the destruction of the SC.

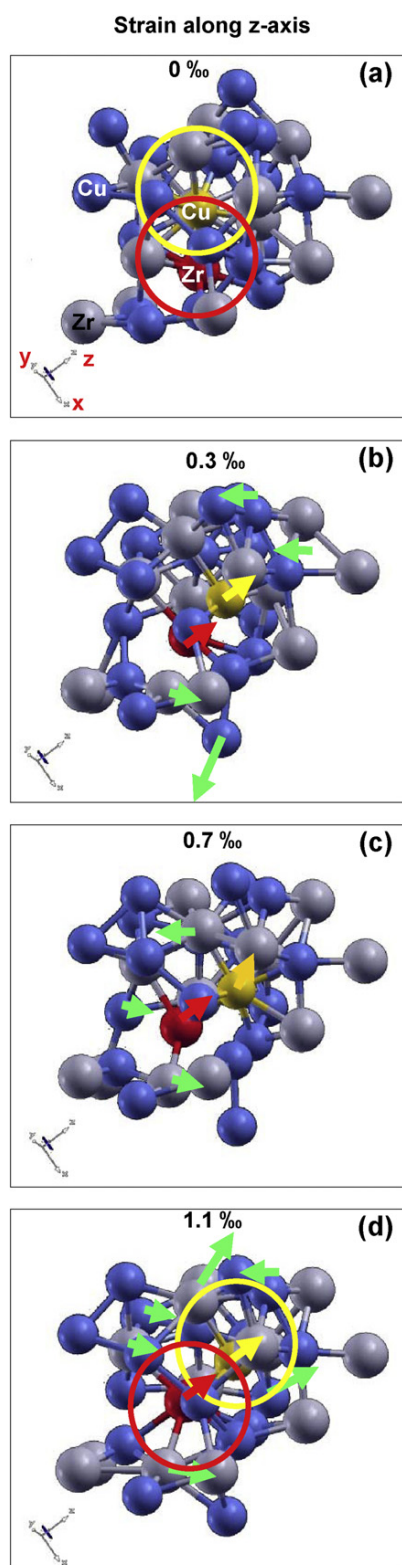


Fig. 2. Sequence of snapshots of MD simulations on $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{45}$ upon tensile deformation showing (a) a SC consisted of two interpenetrating ICOs, (b) the SC reshaping (c) the core–core alignment and (d) Recreation of the SC along the deformation direction.

reshaped via the rearrangements of its shell atoms shown by arrows in Fig. 2b–d. It turns out therefore that in the processes shown in Figs. 1 and 2 the core–core interactions are decisive for the SCs rigidity and are fundamentally distinct from the shell–shell interactions that are weak, thus enabling the SC's reshaping. Therefore, the bonding features of these SC, in particular when considering the various combinations of their core elements (Cu–Cu, Cu–Zr or Zr–Zr) are very important for the mechanical responses of the resulting MGs. In this direction we may also consider the microalloying effect, e.g. substitution of a core atom by Al, thus altering the mechanical properties of the resulting system. Proper treatment of these issues requires electronic structure calculations.

3.2. Density functional theory results

The electronic structure calculations on the SCs we considered provided insight in their bonding characteristics yielding some unanticipated results. In Fig. 3 we present the calculated partial electronic density of states (PEDOS) of the simple case of a 23 atom SC, $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$, which is commonly found in the cases of Cu-rich MGs, considering the combinations of Cu–Cu, Cu–Zr and Zr–Zr core–core atoms (Fig. 3a–c), respectively. The overall remarks that come out from the inspection of the SCs' EDOS could be resumed in (a) at the Fermi level (E_F), the Zr d-electrons are basically responsible for the

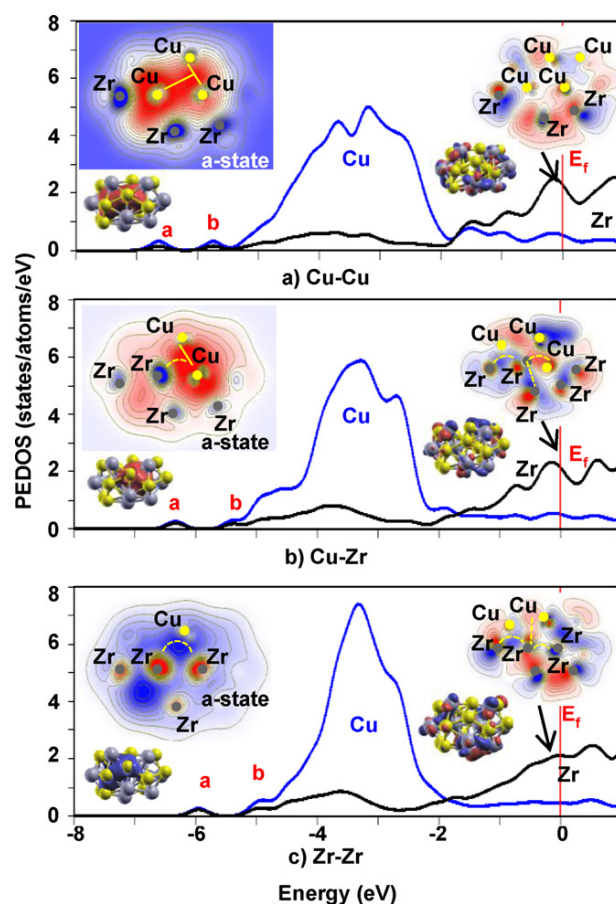


Fig. 3. Partial electronic densities of states for superclusters: (a) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ with Cu–Cu core atoms, (b) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ with Zr–Zr core atoms and (c) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{11}$ with Zr–Zr core atoms. In each case, the insets depict the a-state and the highest occupied state wavefunctions. The vertical red line denotes the Fermi level that has been set to zero. Black and Blue lines refer to Zr and Cu contributions, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

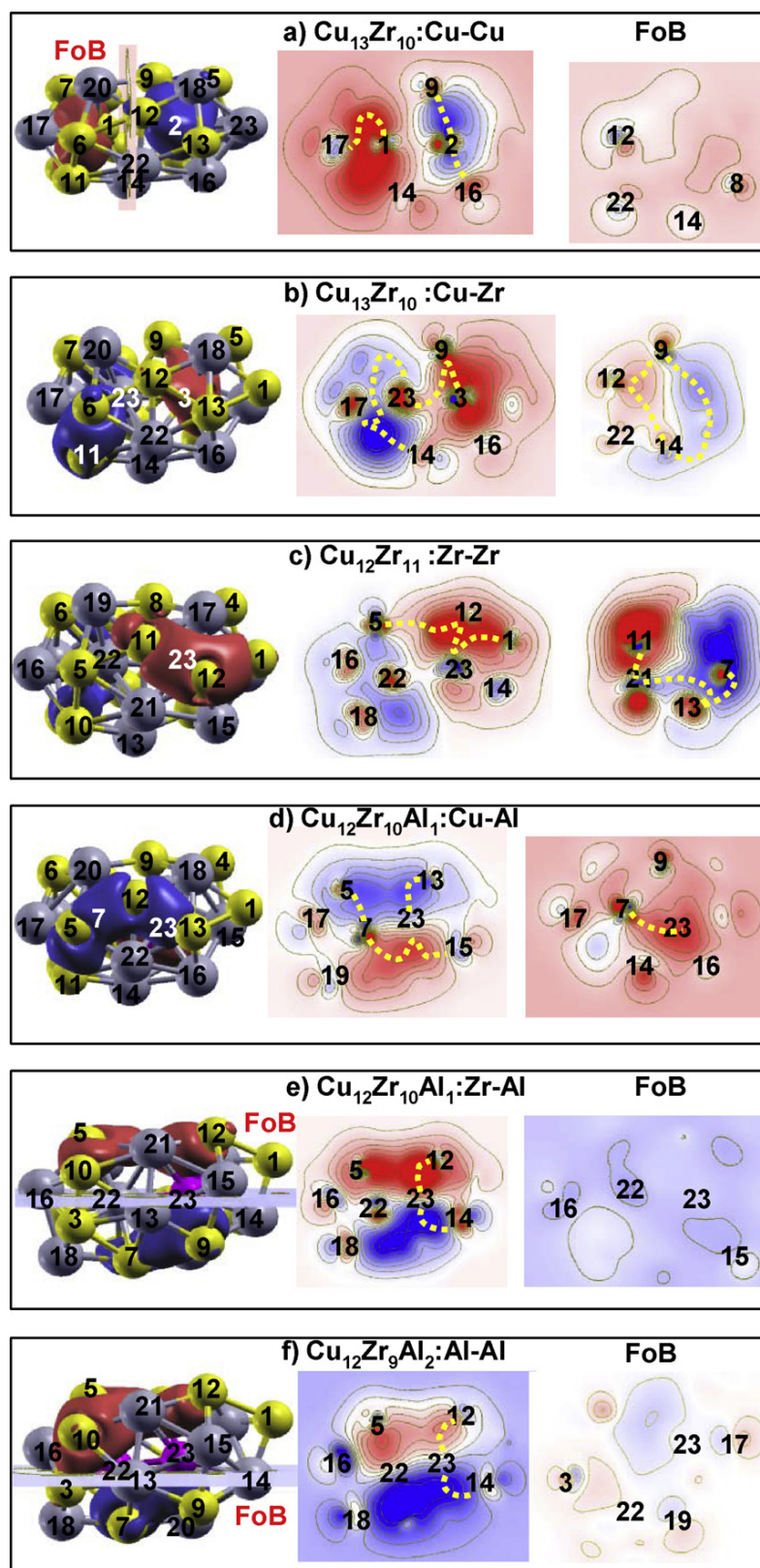


Fig. 4. Wavefunction and contour plots around the b-state demonstrating the presence or absence of a FoB plane: $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ with (a) Cu–Cu and (b) Cu–Zr core atoms, c) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{11}$ with Zr–Zr core atoms, $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}_1$ with (d) Cu–Al and (e) Zr–Al core atoms. (f) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{Al}_2$ with Al–Al core atoms. Big (grey) and small (yellow) spheres stand for Zr and Cu atoms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

filling of these energy states, (b) the wide energy band from -4.5 eV to -2 eV is mainly due to Cu d-electrons, (c) for the two lowest energy states (labeled (a) and (b)) both Cu and Zr atoms contribute and (d) at the lowest energy states the SC's wavefunction (WF) is mainly due to core–core and core–shell atoms' hybridizations, while close to E_F is dominated by the shell–shell hybridizations (insets of Fig. 3). More specifically In the case of a SC with Cu–Cu core atoms the lowest energy state (a-state) is marked by a directional bond between the d_{eg} -electrons of the core atoms (shown by yellow solid line), while in the SC cases with Cu–Zr or Zr–Zr core atoms no direct core–core bond was found. Nevertheless at the a-state the Cu shell atoms may form direct bonds with the Cu core atoms (Fig. 3a and b), or with the Zr core atoms (d_{eg} -electrons) (Fig. 3c), in line with previous studies [11,14]. At the Fermi level, hybridization occurs mainly between the d electrons of the Zr shell atoms, while in the cases of Zr core atom direct bonds may be also formed (Fig. 3c). We have to note that the directional bonding is substantially different from the usual metallic one and it is closely related to the local structure and the amorphous nature of the MGs [14].

The b-state has been found for the case of single ICOs to selectively exhibit a plane FoB depending on the valence electrons of the substitutional core atom [28]. Although for the case of Cu core Cu_8Zr_5 the b-state has mainly d-electron character and therefore does not exhibit any FoB plane [28], the case of Cu–Cu centered SC yields a clear FoB plane around the energy of -5 eV (Fig. 4a). Careful analysis of the Mulliken charge populations and of the wavefunction revealed that at this energy the Cu central atoms participate with their $4s^1$ electrons, while in the other combinations of the central atoms, i.e. Cu–Zr or Zr–Zr, the d–d-electron hybridizations of the Cu or Zr atoms prohibit the existence of a possible FoB plane (Fig. 4b and c), respectively. This finding suggests that probably the existence of a FoB plane is related with s or p type contributions and consequently the effect would be accentuated upon microalloying, e.g. with Al. Aiming in exploring this possibility, we replaced the SC's core atoms with Al covering the following cases: $Cu_{12}Zr_{10}Al_1$ having Cu–Al or Zr–Al core atoms and $Cu_{12}Zr_9Al_2$ with Al–Al core atoms. Albeit the introduction of new lower energy states due to the presence of Al, the basic wavefunction's characteristics persist. However, the b-state exhibits now basically p-electron character [11]. Interestingly, with the exception of the combination of Cu–Al centered ICOs, whose core atoms are bonded via d–p hybridizations (Fig. 4d), in the Zr–Al and the Al–Al core–core combinations of the $Cu_{12}Zr_{10}Al_1$ and the $Cu_{12}Zr_9Al_2$ SCs, respectively, the prediction for the existence of a FoB plane in presence of s or p type contributions is fulfilled (Fig. 4e and f), thus justifying the MA effect.

4. Concluding remarks

The microstructure of MD Cu–Zr MGs models was found to consist of ICO-like clusters that combine together forming SCs that follow specific sequences of magic numbers. Upon tensile deformation the SCs follow a dynamic process of destruction and recreation during which the SCs' core–core atoms are aligned along the deformation direction and the shell atoms reorganize their positions and reshape the SCs. Density functional theory calculations revealed

that the Zr d-electrons dominate the states close to the Fermi level, they are responsible mainly for the shell–shell interactions, while the Cu contributions are essentially localized well below E_F . The low energy states are due to core–core and core–shell interactions, while interestingly we found that in the case of SC with Cu–Cu core atoms the participation of Cu $4s^1$ electrons at these states results in a free of bonds plane, which could be considered as the analog of the slip planes of crystalline materials. The effect of electronic depletion at certain energies due to the presence of s or p electrons in a d environment was further explored considering the case of Al microalloying. We found that substitution of a SCs core atom with Al results in the manifestation of a FoB plane, with the exception of the Cu–Al core–core atoms due to their d–p hybridizations. It turns out therefore that the electronic structure of the SCs that compose the MGs is closely related to their mechanical properties and the microalloying effect. We think that this approach could ultimately lead to the possible design of metallic glasses with predefined properties.

References

- [1] A.R. Yavari, Nature (London) 439 (2006) 405.
- [2] C.A. Schuh, A.C. Lund, Nat. Mater. 2 (2003) 449.
- [3] D.B. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, K.F. Kelton, MRS Bull. 32 (2007) 629.
- [4] D.B. Miracle, Nat. Mater. 3 (2004) 697.
- [5] H. Guo, P.F. Yan, Y.B. Wang, Z.F. Zhang, J. Tan, M.L. Sui, E. Ma, Nat. Mater. 6 (2007) 73.
- [6] Ch.E. Lekka, A. Ibenskas, A.R. Yavari, G.A. Evangelakis, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 214103.
- [7] M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata, J. Park, Intermetallics 15 (2007) 139.
- [8] A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, D.G. Papageorgiou, G.A. Evangelakis, J. Alloys Compd. 483 (2009) 658.
- [9] G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, N. Mattern, G.A. Evangelakis, Scripta Mater. 62 (2010) 33.
- [10] G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou, Ch.E. Lekka, N. Mattern, J. Eckert, G.A. Evangelakis, Intermetallics 19 (2011) 657.
- [11] Ch.E. Lekka, G.A. Evangelakis, Scripta Mater. 61 (2009) 974.
- [12] Ch.E. Lekka, J. Alloys Compd. 504 (2010) 190.
- [13] Y.Q. Cheng, E. Ma, H.W. Sheng, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 245501.
- [14] Y.Q. Cheng, E. Ma, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379–473.
- [15] A.S. Argon, Acta Metall. 27 (1979) 47.
- [16] F. Spaepen, Acta Metall. 25 (1977) 407.
- [17] R.D. Conner, W.L. Johnson, N.E. Paton, W.D. Nix, J. Appl. Phys. 4 (2003) 904.
- [18] C.A. Schuh, A.C. Lund, T.G. Nieh, Acta Mater. 52 (2004) 5879.
- [19] A.R. Yavari, J.J. Lewandowski, J. Eckert, MRS Bull. 32 (2007) 635.
- [20] K. Hajlaoui, B. Doisneau, A.R. Yavari, W.J. Botta, W. Zhang, G. Vaughan, A. Kvik, A. Inoue, A.L. Greer, Mater. Sci. Eng. A449–451 (2007) 105.
- [21] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, J. Das, G. Vaughan, J. Alloys Compd. 6 (2007) 434–435.
- [22] W. Zhang, C. Qin, X. Zhang, A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A631 (2007) 448.
- [23] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, A. LeMoulec, W.J. Botta, F.G. Vaughan, J. Das, A.L. Greer, A. Kvik, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 327.
- [24] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, J. Eckert, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 205501.
- [25] K. Georgarakis, A.R. Yavari, D.V. Louzguine-Luzgin, J. Antonowicz, M. Stoica, Y. Li, M. Satta, A. LeMoulec, G. Vaughan, A. Inoue, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 191912.
- [26] D.V. Dudina, K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, M. Braccini, A.R. Yavari, A. Inoue, Composites Part A: Appl. Sci. Manuf. 41 (2010) 1551–1557.
- [27] J. Antonowicz, A. Pietnoczka, W. Zalewski, R. Bacewicz, M. Stoica, K. Georgarakis, A.R. Yavari, J. Alloys Compd. 509 (2011) S34–S37.
- [28] G.B. Bokas, G.A. Evangelakis, Ch.E. Lekka, Comp. Mater. Sci. 50 (2011) 2658–2662.
- [29] N. Troullier, J.L. Martin, Phys. Rev. B43 (1991) 1993.
- [30] L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1425.
- [31] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J. Soler, Phys. Status Solidi B215 (1999) 809.

Παράρτημα Γ΄

Third Publication



On the role of Icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu–Zr metallic glasses by Molecular Dynamics simulations and Density Functional Theory computations



G.B. Bokas^{a,*}, A.E. Lagogianni^b, G.A. Almyras^b, Ch.E. Lekka^a, D.G. Papageorgiou^a, G.A. Evangelakis^b

^a University of Ioannina, Department of Materials Science and Engineering, Ioannina 45100, Greece

^b University of Ioannina, Department of Physics, Ioannina 45110, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 May 2013

Received in revised form

13 June 2013

Accepted 26 July 2013

Available online

Keywords:

B. Glasses, metallic

C. Rapid solidification processing

E. Simulations, atomistic

E. Electronic structure, calculation

E. Mechanical properties, theory

ABSTRACT

Cu–Zr Metallic glasses (MG) are considered to be composed of Icosahedral-like (ICO) clusters that may be distorted, truncated and/or interconnected. Aiming in gaining insight on the role of these units in the solidification-glass formation processes, as well as under mechanical solicitation, we performed detailed analysis of the electronic density of states, based on the Density Functional Theory, of the basic ICO-like clusters that were extracted from Cu₆₅Zr₃₅ equilibrium Molecular Dynamics (MD) configurations at various temperatures within the range from 2000 K to 300 K. In line with previous studies, we found that the *d* valence electrons of the Zr shell atoms occupy states close to the Fermi level, while *s*–*s* and *d*–*s* electronic hybridizations of the Cu-core/Cu-shell with the Cu shell atoms, respectively, occur at lower energy states and account for the deformation of the clusters, which is exclusively accomplished by these Cu–Cu distortions. Moreover, we found that upon quenching the mean atomic distances of the ICOs are decreasing due to shortening of the Cu-core/shell – Cu shell bonds, resulting in shifts of the corresponding states towards lower energies. Interestingly, it came out that the temperature dependence of these energies is linear, exhibiting slope changes at the melting and glass transition points. We applied the same analysis on ICOs extracted from Cu₅₀Zr₅₀ MD configurations under tensile solicitation from where we deduced the alterations that are caused in the electronic densities of states. These results could be of use for the understanding of the bonding characteristics of Cu–Zr model MGs and the mechanisms for the accommodation of the mechanical deformation.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

MGs is an attractive class of metallic materials due to their unique combination of interesting properties like high elastic limit, yield strength, anti-corrosion, wear resistance etc [1]. Cu–Zr are well studied MGs due to their simplicity and because they may be used as basis for a large variety of ternary and quaternary alloys [2,3]. It is now accepted that these binary MGs exhibit short-range order (SRO) consisted of tiny clusters (ICO) [4–18], the shapes and the compositions of which appear to be closely related with their properties. Despite the considerable efforts (mostly by means of theoretical approaches) devoted in uncovering the exact nature of these clusters [19,20], which in the Cu–Zr cases are regarded as

being basically Icosahedral-like [20,21], their formation upon rapid quenching as well as the correlation between the microstructure with the MGs response under mechanical deformation remain still challenging questions. The aim of the present study focuses on the detailed analysis of basic clusters (ICO) and their evolution during the solidification process and upon tensile deformation. The study was performed using Molecular Dynamics simulations for the production of sufficient number of equilibrium configurations/clusters, in conjunction with Density Functional Theory (DFT) computations for the investigation of the alterations occurring in the bonding nature and the electronic properties of these structural units upon quenching and under mechanical solicitation.

2. Computational details

We performed standard MD simulations for the solidification process and the mechanical response of the MGs under tensile

* Corresponding author. Tel.: +30 2651007311.

E-mail address: gbokas@cc.uoi.gr (G.B. Bokas).

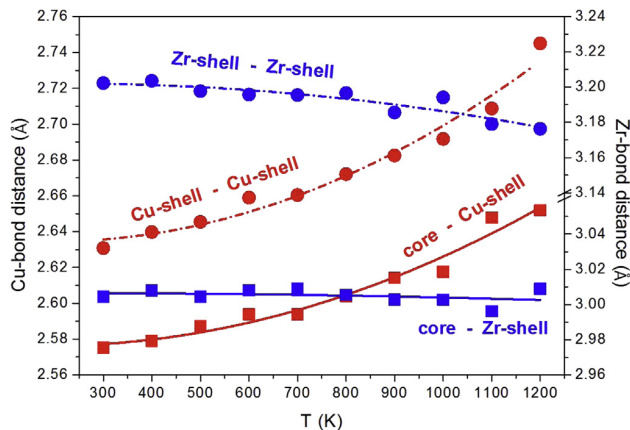


Fig. 1. Core-shell and shell-shell cluster bond lengths in $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ MG as a function of temperature upon quenching.

deformation based on the embedded atom method (EAM [22] and the tight-binding scheme in the second moment approximation (TBSMA [23]), respectively. We prepared two amorphous alloys, $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ and $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, starting from a cubic cell box with periodic boundary conditions containing 78,608 and 128,000 atoms in the B2 structure, respectively, in which the atoms were randomly distributed and the systems were heated to 2000 K for melting. Subsequently, the systems were cooled down to room temperature imposing cooling rates of 2.5 and 10 K/ps, respectively. The integration timestep in both cases was 5 fs. For the deformation simulations we used the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ system and we applied tensile load with a strain rate of $10^9 \text{ (sec}^{-1})$ in one direction and Poisson ratio of 0.34 in the other two. We chose this composition in order to ensure no influence of the results from any elemental preference, e.g. preferential diffusion or segregation.

From the trajectory analysis of these simulations we identified and extracted the ICO clusters present (several thousands to ensure satisfactory statistics), on which we performed (DFT) calculations to reveal their electronic characteristics and their atomic bonding nature. For the identification we consider every atom of the system as potential central cluster atom and we formed an aggregate taking into account its first neighbouring atoms. The candidate clusters were subsequently fitted to prototype ICO [14] and further cross verified by usual common neighbour analysis (CNA) [24]. Only nearly perfect ICOs were kept for the subsequent DFT handling.

In the DFT computations we used standard Kohn–Sham self-consistent scheme in the local density approximation employing

the SIESTA code [25–27]. Core electrons were replaced by norm-conserving pseudo-potentials [28] in the fully non-local Kleinman–Bylander form [29] and the basis set is a general and flexible linear combination of numerical atomic orbitals constructed from the eigen-states of the atomic pseudo-potentials [30]. The nonlocal partial-core exchange-correlation correction was included for Cu to improve the description of the core–valence interactions [31]. For the Zr case, the pseudo-potential was calculated for the Zr^{2+} ion and it was found to give satisfactory results for the metallic Zr [26]. The accuracy in the calculation of the total energy of the system is estimated of the order of 0.001 eV.

3. Results and discussion

From the MD trajectories analysis we found that upon quenching the ICOs population was increasing [11,12], in line with previous studies [11,20], while the mean atomic distances were decreasing. These clusters are mainly Cu centred and their Cu content ranges mostly from 7 to 9 atoms, with Cu_8Zr_5 being the dominant one, in the case of $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ [12]. More detailed inspection of the partial bond lengths revealed that these atomic distance changes are due to core-Cu shell and Cu–Cu shell bond shortening, while the Zr–Zr and core-Zr shell bonds remain approximately unchanged, Fig. 1. These results demonstrate that the origin of the clusters' distortion stems not only from their geometrical differences Zr is almost twice as large as Cu [33] but also from the elemental chemistry and the associated electronic interactions, thus evidencing the role of electronic contributions in these processes.

In order to obtain more insight of these effects and understand the bonding nature between the atoms in these clusters, we calculated the electronic density of states (EDOS) of the Cu_8Zr_5 clusters. In line with previous work [32], it came out that the density of states in the region between -4 eV and -2 eV are due to Cu–Cu (shell–shell) d – d hybridization, while the low states are attributed to s – s σ -like strong bonds (denoted as a-state) and s – d hybridization between the Cu-core and Cu-shell atoms, respectively, Fig. 2i). A close view of the evolution of the a-state at various temperatures is provided in Fig. 2ii). We can notice that upon solidification the a-state peak is sharpened and clearly shifted towards lower energies, indicating larger electronic Cu–Cu (core–shell) s – s overlaps, bond strengthening and therefore shorter bond distances. Similar effect, although less visible, is also found around -4.5 eV corresponding again to core-Cu and Cu–Cu shell atoms but through s – d hybridization this time, which also moves towards lower energies. We note at this point that these alterations are also responsible for the changes of the clusters' shape and size

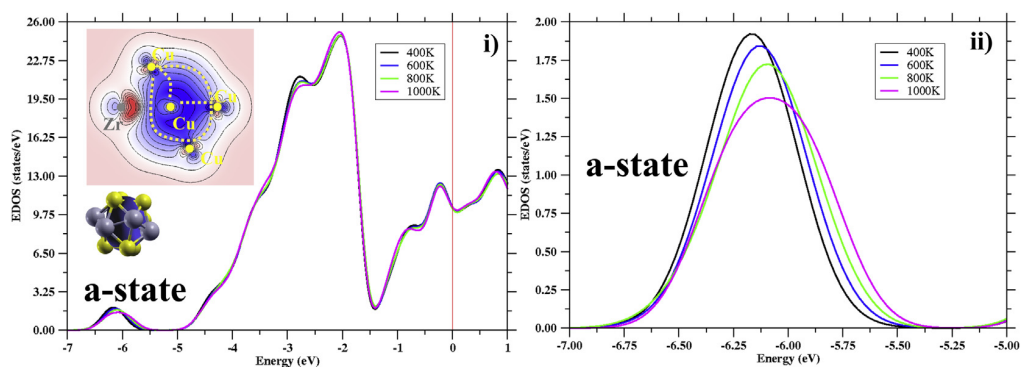


Fig. 2. i) Averaged EDOS of Cu_8Zr_5 ICO clusters and ii) close view of the a-state at representative temperatures. The vertical line in Fig. 2 i) indicates the Fermi Energy.

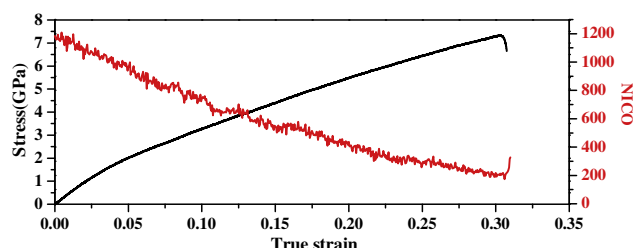


Fig. 3. Strain–Stress curve for the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ system along with the evolution of the ICOs number.

[32]. At higher energies and close to the Fermi level, no noticeable changes are visible; atomic bonds at these energies are due to abundant d – d hybridization between shell atoms and any possible alteration, e.g. in the case of Cu–Cu shell atoms cannot be visible.

Turning to the microscopic mechanisms acting for the accommodation of the mechanical solicitation and the possible alterations induced in the EDOS, we focussed on the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ system and we calculated and averaged the ICO clusters' EDOSs that were extracted from MD simulations trajectories for tensile strains up to 40%. We note here that Cu centered ICOs of the same composition (or close to that), although less than in the Cu rich case, are still the majority in between the cluster types present in the system. We anticipate that similar effects would occur in clusters like Rhombic Dodecahedra, which are also present at this stoichiometry. The strain–stress curve along with the ICO evolution is depicted in Fig. 3. We can see that in the elastic region (up to strain of 2.5%) the ICOs number remains constant, in line with previous calculations [9], while in the plastic region there is a continuous decrease of the ICOs' number until fracture that occurs at strain of 32%. Taking into account that the perfect ICOs we are considering in our analysis represent only 10% of the system's atoms and in order to ensure that these findings are representative of the systems response under tensile deformation, we calculated the mean atomic distances in these clusters and the average first neighbour distances obtained from the Radial Distribution Functions (RDF) of the system versus strain, Fig. 4. As we can see these quantities exhibit almost identical behaviour upon tension. More specifically, inside the elastic region both quantities remain practically constant (ICOs are destroyed and recreated with the same rates [9]), while they both exhibit continuous increases with the same slope in the plastic region, followed by a sharp drop at failure.

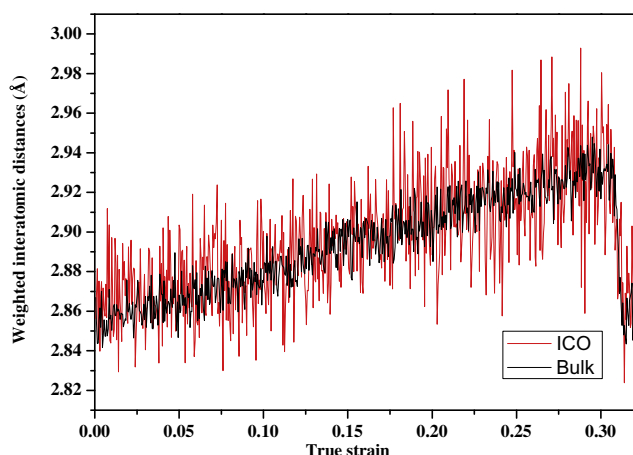


Fig. 4. Averaged atomic distances in ICO clusters and in the bulk system (obtained from the RDF) under tensile deformation.

Aiming in capturing the essence of the microstructural alterations under tensile deformation we also looked at the “distorted” ICOs and their evolution. We clarify at this point that by “distorted” we consider ICOs that are not identifiable by CNA at a given strain but they were present at just a previous one. It came out that their behaviour is quite similar with the one described for the perfect ICOs, the effects being slightly enhanced, while their EDOSs yielded a small shift of the a -state towards higher energies and smaller occupation at the Fermi level, indication of less stable systems.

4. Concluding remarks

In this communication we present MD simulations and DFT computations results on the microstructural alterations (deduced from the ICO clusters) and EDOS modifications during solidification and tensile deformation of $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ and $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ MGs, respectively. It came out that upon solidification and down to the glass formation temperature, the ICO number increases, while the average distances between their constituent atoms decreases, pursuing incisively the evolution of the mean first neighbour distances, as extracted from the corresponding RDFs. In addition, we found that these changes are basically due to Cu core/shell–Cu shell bond shortenings, while Zr–Cu/Zr distances suffer smaller alterations. EDOSs calculated by means of DFT yielded that these inhomogeneous cluster modifications are originated from s – d strong hybridization between Cu core/shell (a -state) and Cu shell atoms that are shifted to lower energies, the Zr–Cu/Zr interactions exhibiting smaller changes. Furthermore, we found that upon deformation the number, the mean radius and the main EDOS characteristics of the ICO clusters remain unchanged in the elastic region, while in the plastic region their number decreases, their mean atomic distances increase similarly to the RDFs' characteristic peaks evolution and the a -state shifts towards higher energies, resulting in less stable system. It turns out therefore, that the ICO evolution under solidification or mechanical solicitation is sufficient to capture the essentials of the microstructural alterations, which are also imprinted in the corresponding EDOSs.

Acknowledgement

This study is co-funded by the European Union -European Social Fund (ESF) & National Sources, in the framework of the program “HRAKLEITOS II” of the “Operational Program Education and Life Long Learning” of the Hellenic Ministry of Education, Life Long Learning and religious affairs.

References

- [1] Inoue A. *Acta Mater* 2000;48:279–306.
- [2] Inoue A, Kawase D, Tsai AP, Zhang T, Masumoto T. *Mater Sci Eng A* 1994;178: 255–63.
- [3] Papoular M. *Phys Rev E* 2001;64:21602–216024.
- [4] Yavari AR. *Nature (London)* 2006;439:405–6.
- [5] Schuh CA, Lund AC. *Nat Mater* 2003;2:449–52.
- [6] Miracle DB, Egami T, Flores KM, Kelton KF. *MRS Bull* 2007;32:629–34.
- [7] Miracle DB. *Nat Mater* 2004;3:697–702.
- [8] Guo H, Yan PF, Wang YB, Tan J, Zhang ZF, Sui ML, et al. *Nat Mater* 2007;6: 735–9.
- [9] Lekka ChE, Ibenskas A, Yavari AR, Evangelakis GA. *App Phys Lett* 2007;91: 214103.
- [10] Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S, Park J. *Intermetallics* 2007;15:139–44.
- [11] Lagogianni AE, Almyras GA, Lekka ChE, Papageorgiou DG, Evangelakis GA. *J Alloys Compd* 2009;483:658–61.
- [12] Xia J, Qiang J, Wang Y, Wang Q, Dong C. *App Phys Lett* 2006;88:101907.
- [13] Almyras GA, Lekka ChE, Mattern N, Evangelakis GA. *Scri Mater* 2010;62: 33–6.
- [14] Almyras GA, Papageorgiou DG, Lekka ChE, Mattern N, Eckert J, Evangelakis GA. *Intermetallics* 2011;19:657–61.
- [15] Lekka ChE, Evangelakis GA. *Scri Mater* 2009;61:974–7.

- [16] Lekka Ch E. *J Alloys Compd* 2010;504:S190–3.
- [17] Cheng YQ, Ma E, Sheng HW. *Phys Rev Lett* 2009;102:245501.
- [18] Cheng YQ, Ma E. *Progr Mater Sci* 2011;56:379–473.
- [19] Hao SG, Wang CZ, Kramer MJ, Ho KM. *J Appl Phys* 2010;107:053511.
- [20] Tian H, Zhang Ch, Wang L, Zhao J, Dong Ch, Wen B, et al. *J Appl Phys* 2011;109:123520.
- [21] Mattern N, Jovari P, Kaban I, Gruner S, Elsner A, Kokotin V, et al. *J Alloy Compd* 2009;485:163–9.
- [22] Cheng YQ, Sheng HW, Ma E. *Phys Rev B* 2008;78:014207.
- [23] Duan G, Xu D, Zhang Q, Zhang G, Cagin T, Johnson WL, et al. *Phys.Rev B* 2005;71:224208.
- [24] Honeycutt JD, Andersen HC. *J Phys Chem* 1987;91:4950–63.
- [25] Sanchez-Portal D, Ordejon P, Artacho E, Soler JM. *Int J Quantum Chem* 1997;65:453–61.
- [26] Artacho E, Sanchez-Portal D, Ordejon P, Garcia A, Soler JM. *Phys Stat Sol B* 1999;215:809–17.
- [27] Soler J, Artacho E, Gale JD, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, et al. *J Phys Condens Matter* 2002;14:2745–79.
- [28] Troullier N, Martin JL. *Phys Rev B* 1991;43:1993–2006.
- [29] Kleinman L, Bylander DM. *Phys Rev Lett* 1982;48:1425–8.
- [30] Junquera J, Paz O, Sanchez-Portal D, Artacho E. *Phys Rev B* 2001;64:235111.
- [31] Crocombette JP, Ghaleb D. *J Nucl Mater* 1998;257:282–6.
- [32] Bokas GB, Evangelakis GA, Lekka ChE. *Comp Mater Sci* 2011;50:2658–62.
- [33] Egami T, Waseda Y. *J Non-Cryst Solids* 1984;64:113–34.