

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/ Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»



ΠΑΡΑΔΟΤΕΟ 1.4

Μοντελοποίηση των ιδιοτήτων περοβσκιτικών υλικών, διχαλκογενιδίων, διεπιφανειών και χαρακτηρισμός οργανικών μορίων για ΦΒ

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	3
1. Περοβσκίτες και Διχαλκογενίδια	3
1.1 Εισαγωγή.....	3
1.2. Στόχοι	4
1.3. Μεθοδολογία.....	4
1.4. Αποτελέσματα	5
1.4.1. Ηλεκτρονική δομή και δομικές ιδιότητες ατελών περοβσκιτών με βάση το Zr.....	5
1.4.2. Περοβσκίτες κασσιτέρου: Ευθυγράμμιση ζωνών και δονητικό φάσμα	9
1.4.3. Προσομοιώσεις μεταλλικών διχαλκογενιδίων	11
1.4.4. Επίδραση ατελειών προσμίξεων C στην ηλεκτρονική δομή υποξειδίου του Χαλκού, Cu ₂ O ...	12
1.5. Συζήτηση	13
1.5.1. Ατελείς περοβσκίτες Ζιρκονίου	13
1.5.2. Περοβσκίτες κασσιτέρου: Ευθυγράμμιση ζωνών και δονητικό φάσμα	14
1.5.3. Προσομοιώσεις μεταλλικών διχαλκογενιδίων	15
1.5.4. Επίδραση ατελειών προσμίξεων C στην ηλεκτρονική δομή υποξειδίου του Χαλκού, Cu ₂ O ...	16
1.6. Συμπεράσματα.....	16
2. Οργανικοί ημιαγωγοί.....	18
2.1 Εισαγωγή.....	18
2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	18
2.2.1. Ηλεκτροστατική συνεισφορά	20
2.2.2. Συνεισφορά επαγωγής	21
2.2.3. Τανυστές μοριακών και ατομικών πολωσιμότητων.....	23
2.3. Αποτελέσματα	27
2.3.1 Συστήματα μη φουλερενικών αποδεκτών	27
2.3.2. Μοριακές πολωσιμότητες	30
2.3.3 Ενέργειες πόλωσης	32
2.4 Συμπεράσματα.....	36
2.5. Βιβλιογραφία	37

Εισαγωγή

Το παραδοτέο Π1.4 παρουσιάζει μια αναλυτική έκθεση για τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών των δομικών, δονητικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων περοβσκιτικών υλικών, διχαλκογενιδίων, και διεπιφανειών καθώς και μοντελοποίηση και χαρακτηρισμός οργανικών υλικών. Σύγκριση υπολογισμών-μετρήσεων, δημιουργία σχέσεων δομής-ιδιοτήτων.

Στο κεφάλαιο 1 περιγράφεται η μελέτη και προσομοίωση των περοβσκιτικών υλικών και διχαλκογενιδίων, που εκτελέστηκε υπό την καθοδήγηση της ομάδας του ΕΙΕ, και στο κεφάλαιο 2 περιγράφεται η μελέτη και προσομοίωση των οργανικών υλικών, που εκτελέστηκε υπό την καθοδήγηση της ομάδας του Π.Ι.

1. Περοβσκίτες και Διχαλκογενίδια

1.1 Εισαγωγή

Η αναζήτηση και ο σχεδιασμός νέων υλικών για φωτοβολταϊκές και γενικότερα οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην κατανόηση της σχέσης δομής, χημικής σύστασης και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων. Υλικά όπως οι περοβσκίτες, τα δισδιάστατα μεταλλικά διχαλκογενίδια και τα μεταλλικά οξειδία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς προσφέρουν πληθώρα τρόπων για τη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος, της θέσης των ενεργειακών ζωνών και του τύπου της αγωγιμότητας, είτε μέσω χημικών υποκαταστάσεων είτε μέσω ατελειών και εξωτερικών παραμορφώσεων.

Μια υποσχόμενη κατηγορία περοβσκιτών χωρίς μόλυβδο αντιπροσωπεύεται από τα υλικά με βάση τον κασσίτερο της μορφής $A\text{SnX}_3$, τα οποία έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον (Nasti & Abate, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 1902467). Μια άλλη κατεύθυνση αφορά τους λεγόμενους διπλούς περοβσκίτες με γενικό τύπο $A_2\text{BB}'\text{X}_6$ (Vasala et al, *Prog. Sol. St. Chem.* **2015**, *43*, 1). Οι διπλοί περοβσκίτες έχουν δείξει ισχυρές και ασυνήθιστες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, αυξημένη σταθερότητα και θεωρούνται βιώσιμες επιλογές για αντικατάσταση των περοβσκιτών μολύβδου αλογόνων (Gosh et al, *Mater Adv* **2022**, *3*, 3742). Στενά σχετιζόμενες δομές με τους διπλούς περοβσκίτες είναι οι «ατελείς» περοβσκίτες για τις οποίες η θέση B' είναι κενή, άρα έχουν τη μορφή $A_2\text{BX}_6$, και ένα τετρασθενές μεταλλικό κατιόν (Sn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}) καταλαμβάνει τη θέση B ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα (Maughan et al, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1184; Rahim et al, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9573).

Στην παρούσα μελέτη εφαρμόσαμε συστηματικά μεθόδους συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) για να διερευνήσουμε πώς διαφορετικοί μηχανισμοί τροποποίησης της δομής επηρεάζει τις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών. Εξετάσαμε ατελείς περοβσκίτες ζirkονίου $A_2\text{ZrX}_6$, όπου η επιλογή του οργανικού κατιόντος, A , και του ανιόντος αλογόνου, X , οδηγεί σε δομικές παραμορφώσεις και ρυθμιζόμενα ενεργειακά χάσματα (tuned bandgaps). Επίσης, μελετήσαμε περοβσκίτες κασσιτέρου ASnX_3 , εστιάζοντας στις δονητικές τους ιδιότητες, και στη σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών σε ετεροδομές. Επίσης μελετήσαμε μονοστρωματικά μεταλλικά διχαλκογενίδια (MoS_2 και WS_2), και προσδιορίσαμε την επίδραση μηχανικής διαξονικής παραμόρφωσης στις ηλεκτρονικές ιδιότητες καθώς

και το ρόλο των αλληλεπιδράσεων σπιν-τροχιάς. Τέλος, διερευνήσαμε την επίδραση ατελειών και προσμίξεων άνθρακα στο Cu_2O (Zervos et al, *CrystEngComm* **2025**, 27, 1977), αναδεικνύοντας τον ρόλο της νόθευσης στον τύπο της αγωγιμότητας.

Συνολικά, τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η θεωρητική μεθοδολογία πρώτων αρχών που επιλέξαμε και εφαρμόσαμε αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την κατανόηση και την πρόβλεψη ιδιοτήτων περοβσκιτών και μεταλλικών οξειδίων/διχαλκογενιδίων, με άμεσο ενδιαφέρον για φωτοβολταϊκές και άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, παρά τις δομικές διαφορές των εξεταζόμενων συστημάτων.

1.2. Στόχοι

Πρώτο στόχο μας αποτελεί η θεωρητική προσομοίωση των ατελών περοβσκιτών με βάση το Ζιρκόνιο της γενικής μορφής A_2ZrX_6 , αλλάζοντας το οργανικό κατιόν Α και το ανιόν αλογόνου Χ. Αρχικά για τη θέση Α θεωρήσαμε τα κατιόντα μεθυλαμμωνίου, CH_3NH_3^+ , (MA), φορμαμιδινίου, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, (FA), και τριμεθυσουλφονίου, $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$, (TMS). Στη θέση Χ θεωρήσαμε τα ανιόντα αλογόνου Cl^- , Br^- , I^- . Από τα συστήματα αυτά, από όσο γνωρίζουμε, μόνο το $(\text{CH}_3)_3\text{S}$ Zr Cl_6 έχει συντεθεί και έχει μελετηθεί πειραματικά. Το γεγονός ότι το χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα που βρήκαμε είναι για το κατιόν του MA σε συνδυασμό με το I, μας ώθησε να επεκτείνουμε τη μελέτη μας σε κατιόντα της σειράς του αμμωνίου, δηλαδή τα αμμώνιο NH_4^+ , μεθυλαμμώνιο CH_3NH_3^+ , (MA), διμεθυλαμμώνιο και τριμεθυλαμμώνιο, σε συνδυασμό με τα τρία αλογόνα. Με δεδομένο ότι μόνο ένα από τα συστήματα αυτά έχει μελετηθεί πειραματικά, σκοπό της μελέτης μας αποτελεί και η πρόβλεψη των ιδιοτήτων των συστημάτων αυτών ώστε να δημιουργήσει το κίνητρο για μελλοντική σύνθεση και χαρακτηρισμό τους.

Ένας δεύτερος στόχος μας είναι η μελέτη περοβσκιτών με βάση τον κασσίτερο σε συνδυασμό με οργανικά κατιόντα και ανιόντα αλογόνου. Στόχος μας είναι να υπολογίσουμε, εκτός από τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, το δονητικό φάσμα (φωνόνια) και μέσω του οποίου να προσδιορίσουμε το φάσμα υπερύθρου και την ειδική θερμοχωρητικότητα. Επιπλέον στόχο μας αποτελεί ο προσδιορισμός της σχετικής θέσης των ενεργειακών ζωνών των υλικών αυτών (band alignment) σε σχέση με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και μεταλλικών διχαλκογενιδίων που αποτελεί κριτήριο για την αποτελεσματικότητα μεταφοράς φορτίου σε ετεροδομές/διεπαφές.

Τρίτος στόχος είναι η μελέτη μονοστρωματικών μεταλλικών διχαλκογενιδίων και συγκεκριμένα των MoS_2 και WS_2 . Στη μελέτη μας δώσαμε έμφαση στη μεταβολή του ηλεκτρονικού χάσματος υπό διαξονική τάση, καθώς και η σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών των υλικών αυτών συγκριτικά με περοβσκίτες κασσιτέρου.

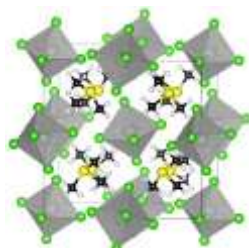
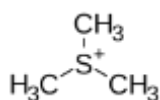
Τέλος στόχο μας αποτελεί η μελέτη του οξειδίου Cu_2O και συγκεκριμένα η φύση της αγωγιμότητάς του (τύπου p ή n) λόγω της εισαγωγής προσμίξεων άνθρακα.

1.3. Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήσαμε περιλαμβάνει υπολογισμούς στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (DFT) χρησιμοποιώντας τον περιοδικό υπολογιστικό κώδικα VASP (<https://www.vasp.at/>). Όσον αφορά τα προσεγγιστικά συναρτησοειδή, χρησιμοποιήσαμε κυρίως GGA/PBE (Perdew et al, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865) για την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά και για τον προσδιορισμό του δονητικού φάσματος, καθώς και το υβριδικό HSE06 (Heyd et al, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 219906) για ακριβέστερη περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων (π.χ. ηλεκτρονικού χάσματος). Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τη ευρεία διεθνή εμπειρία και τη δική μας, με βάση την οποία τα συναρτησοειδή στα πλαίσια της GGA είναι υπολογιστικά

γρήγορα και προσδιορίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα δομικά και δονητικά χαρακτηριστικά των περιοδικών υλικών, αλλά αποτυγχάνουν στις ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σημαντικό βαθμό. Από την άλλη, τα υβριδικά, όπως το HSE06, είναι πολύ πιο απαιτητικά υπολογιστικά, αλλά είναι αρκετά πιο ακριβή (από αυτά της GGA) στις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Για όλες τις δομές που μελετήσαμε, πραγματοποιήθηκε τυπικά πλήρης ελαχιστοποίηση όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά (ατομικές θέσεις και διανύσματα του πλέγματος) στα πλαίσια της GGA/PBE και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στις βέλτιστες γεωμετρικές υπολογισμοί των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων με το υβριδικό HSE06 συναρτησοειδές. Το δονητικό φάσμα (φωνόνια) υπολογίστηκε με τον κώδικα Phonopy (<https://phonopy.github.io/phonopy/>, Togo et al, *Scr. Mater.* **2015**, 108, 1) σε συνδυασμό με το συναρτησοειδές GGA/PBE.

Για τον έλεγχο της ακρίβειας της μεθοδολογίας παραθέτουμε αποτελέσματα για τα δομικά χαρακτηριστικά και το ηλεκτρονικό χάσμα του ατελούς περοβοσκίτη $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrCl}_6$ για τον οποίο διαθέτουμε πειραματικά αποτελέσματα (Tagiara et al, *J. Coord. Chem.* **2024**, 77, 286). Η βέλτιστη δομή του περοβοσκίτη αυτού φαίνεται στο Σχ. 1.1. Η τιμή της πλεγματικής σταθεράς που βρήκαμε είναι 12.65 Å, σε συμφωνία με την πειραματική (12.47 Å). Όπως αναμενόταν, υπολογισμοί σε επίπεδο υβριδικού συναρτησοειδούς, όπως το HSE06, είναι απαραίτητοι για τον ακριβή προσδιορισμό των ηλεκτρονικών χασμάτων στα συστήματα αυτά (Kolokytha et al, *Materials* **2025**, 18, 726).



Σχήμα 1.1: Το κατιόν τριμεθυλοσουλφονίου, $(\text{CH}_3)_3\text{S}$, (αριστερά) και η βέλτιστη δομή του περοβοσκίτη $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrCl}_6$ με το συναρτησοειδές GGA/PBE.

Συναρτησοειδές	Ενεργειακό Χάσμα
GGA-PBE	3.92
MBJ	5.23
HSEsol	4.69
HSE06	5.22
Experimental	5.1

Πίνακας 1.1: Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος του $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrCl}_6$ που προκύπτουν με διάφορα συναρτησοειδή, σε σύγκριση με την πειραματική τιμή (Tagiara et al, *J. Coord. Chem.* **2024**, 77, 286).

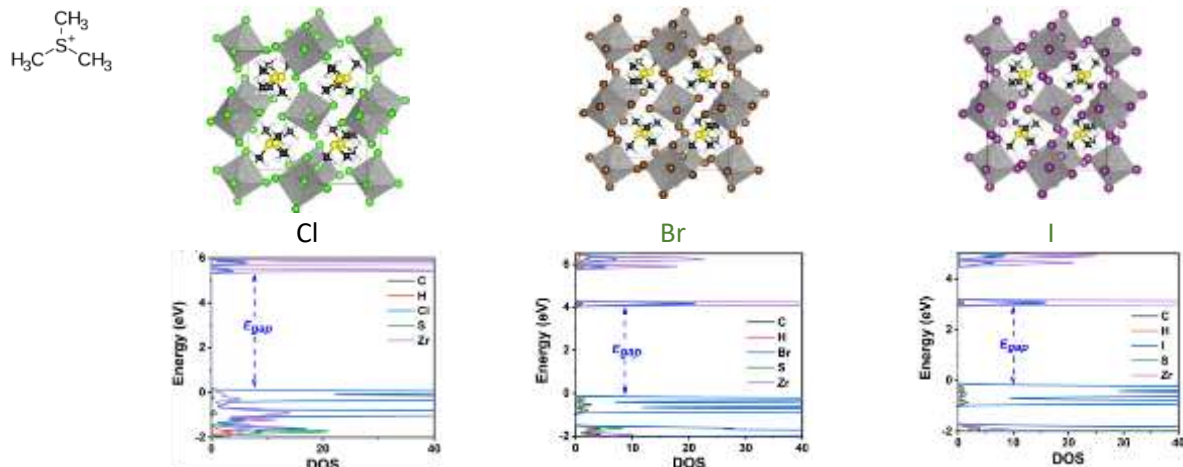
Όσον αφορά το οξείδιο Cu_2O , με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, κρίναμε σκόπιμο να χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο DFT+U (Dudarev et al, *Phs. Rev. B* **1998**, 57, 1505) η οποία κρίθηκε ικανοποιητική για το σκοπό της μελέτης μας και επιπλέον αρκετά αποτελεσματική υπολογιστικά ώστε να προσομοιώσουμε μεγάλες υπερκυψελίδων ($3 \times 3 \times 2$).

1.4. Αποτελέσματα

1.4.1. Ηλεκτρονική δομή και δομικές ιδιότητες ατελών περοβοσκιτών με βάση το Zr.

Υπολογίσαμε τους δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες 9 περοβοσκιτών τους μορφής A_2ZrX_6 , όπου στη θέση Α θεωρήσαμε κατιόντα μεθυλαμμωνίου, CH_3NH_3^+ , φορμαμιδινίου, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, και τριμεθυλοσουλφονίου, $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$, ενώ στη θέση Χ τα ανιόντα αλογόνου Cl^- , Br^- , I^- . Παρακάτω παραθέτουμε σύνοψη των αποτελεσμάτων των υπολογισμών (Kolokytha et al, *Materials* **2025**, 18, 726).

- Περοβσκίτες με κατιόν τριμεθυλοσουλφονίου (TMS), $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

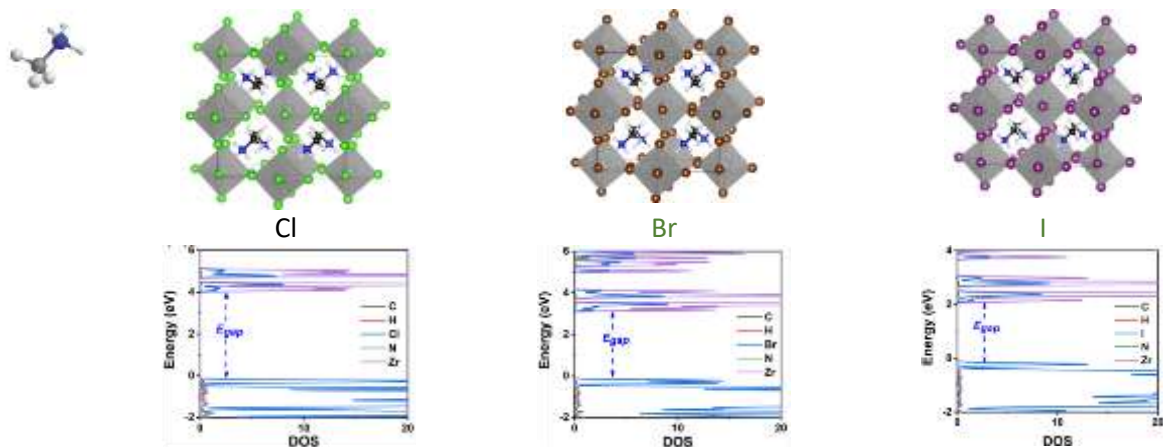


Σχήμα 1.2: Βέλτιστες γεωμετρίες & πυκνότητες καταστάσεων (DOS) των $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Περοβσκίτης	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	E_{gap} Πειρ.	Κρυσταλλική δομή	Πλεγματ. Σταθερές	d^*	d^{**}
$((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrCl}_6$	3.92	5.22	5.1	cubic	12.65	3.51	4.90
$((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrBr}_6$	3.13	4.05	-	cubic	12.86	3.73	4.78
$((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrI}_6$	2.21	2.97	-	cubic	13.49	4.06	4.87

Πίνακας 1.2: Τα ηλεκτρονικά χάσματα, E_{gap} , σε (eV), η κρυσταλλική δομή, οι βέλτιστες πλεγματικές σταθερές (σε Å) και οι αποστάσεις (σε Å) των αλογόνων εντός οκταέδρων, d^* , και μεταξύ γειτονικών οκταέδρων, d^{**} , για τους περοβσκίτες $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{ZrX}_6$.

- Περοβσκίτες με κατιόν μεθυλαμμωνίου (MA), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

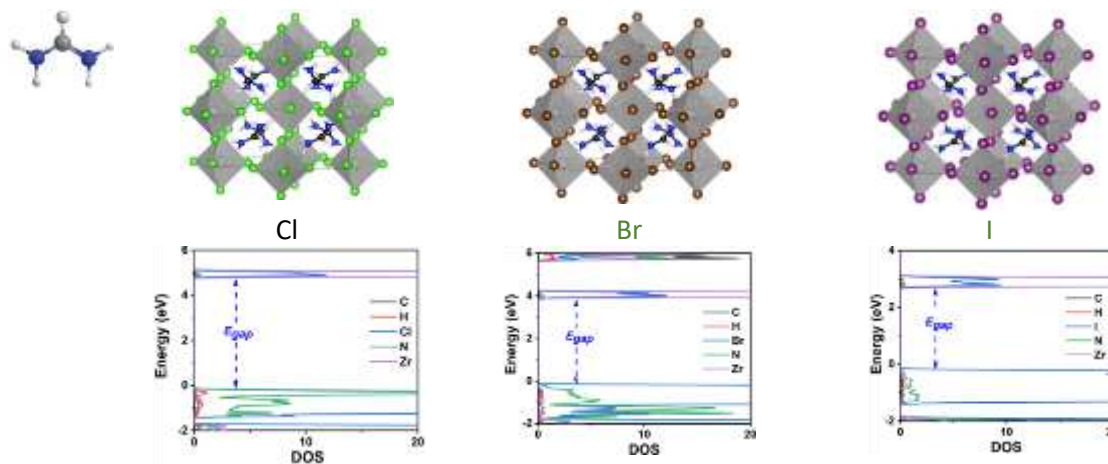


Σχήμα 1.3: Βέλτιστες γεωμετρίες και πυκνότητες καταστάσεων των $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγματικές σταθερές			d^*	d^{**}
				a	b	c		
$((\text{CH}_3)\text{NH}_3)_2\text{ZrCl}_6$	2.88	4.06	triclinic	11.26	10.84	11.18	3.40	4.13
$((\text{CH}_3)\text{NH}_3)_2\text{ZrBr}_6$	2.11	3.14	triclinic	11.64	11.23	11.59	3.63	4.21
$((\text{CH}_3)\text{NH}_3)_2\text{ZrI}_6$	1.21	2.11	triclinic	12.30	11.92	12.28	3.98	4.39

Πίνακας 1.3: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $((\text{CH}_3)\text{NH}_3)_2\text{ZrX}_6$.

- Περοβσκίτες με κατιόν φορμαμιδινίου (FA), $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



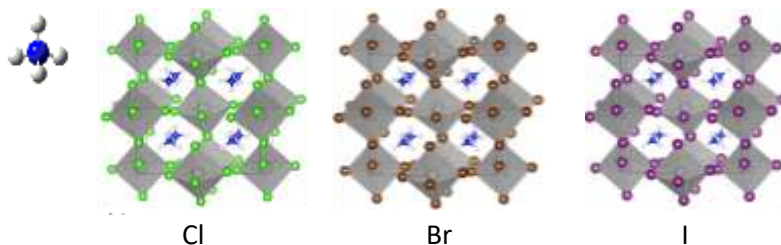
Σχήμα 1.4: Βέλτιστες γεωμετρίες και πυκνότητες καταστάσεων των $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγματικές σταθερές			d^*	d^{**}
				a	b	c		
$(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrCl}_6$	3.70	4.81	triclinic	11.94	9.94	11.49	3.47	4.18
$(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrBr}_6$	2.87	3.89	triclinic	12.40	10.23	11.98	3.70	4.12
$(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrI}_6$	1.86	2.54	triclinic	13.04	10.80	12.69	4.02	4.37

Πίνακας 1.4: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{ZrX}_6$.

Το αποτέλεσμα για το κατιόν μεθυλαμμωνίου που σε συνδυασμό με ανιόν Ιωδίου έδωσε το μικρότερο ηλεκτρονικό χάσμα, μας παρότρυνε να εξετάσουμε περισσότερα κατιόντα με βάση το αμμώνιο και συγκεκριμένα τα κατιόντα αμμωνίου, NH_4^+ διμεθυλαμμωνίου, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, τριμεθυλαμμωνίου $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ καθώς και του φωσφωνίου, PH_4^+ (Kolokytha et al, *Materials* **2025**, 18, 3976).

- Περοβσκίτες με κατιόν αμμωνίου (AM), $(\text{NH}_4)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

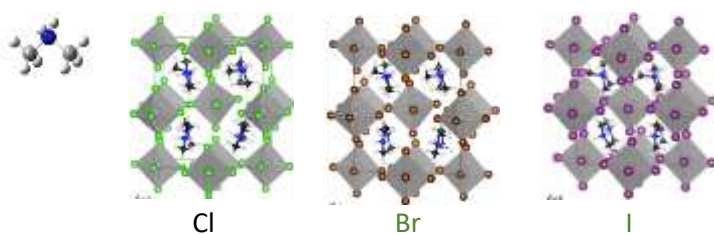


Σχήμα 1.5: Βέλτιστες γεωμετρίες των $(\text{NH}_4)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Δομή	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγμ. Σταθερές			Πλεγμ. Γωνίες		
				a	b	c	α	β	γ
$(NH_4)_2ZrCl_6$	3.58	4.75	triclinic	10.52	10.10	10.04	90.00	90.00	89.68
$(NH_4)_2ZrBr_6$	2.73	3.76	triclinic	11.06	10.58	10.54	90.00	90.00	89.80
$(NH_4)_2ZrI_6$	1.74	2.89	triclinic	11.87	11.35	11.34	90.00	90.00	90.04

Πίνακας 1.5: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $(NH_4)_2ZrX_6$.

- Περοβσκίτες με κατιόν διμεθυλαμμωνίου (DMA), $((CH_3)_2NH_2)_2ZrX_6$, όπου $X = Cl, Br, I$

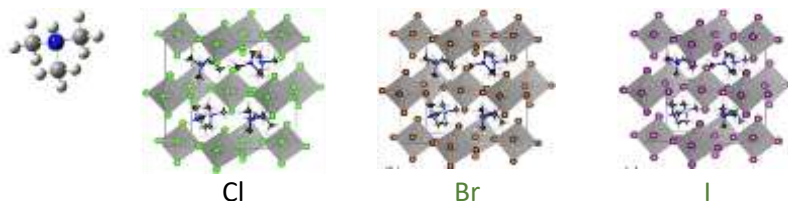


Σχήμα 1.6: Βέλτιστες γεωμετρίες των $((CH_3)_2NH_2)_2ZrX_6$, όπου $X = Cl, Br, I$.

Δομή	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγμ. Σταθερές			Πλεγμ. Γωνίες		
				a	b	c	α	β	γ
DMA_2ZrCl_6	3.56	4.64	triclinic	11.21	12.68	11.41	89.21	88.68	89.07
DMA_2ZrBr_6	2.75	3.70	triclinic	11.55	13.29	11.64	89.30	89.28	91.20
DMA_2ZrI_6	1.84	2.46	triclinic	12.20	13.84	12.30	89.30	89.47	92.14

Πίνακας 1.6: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $((CH_3)_2NH_2)_2ZrX_6$.

- Περοβσκίτες με κατιόν τριμεθυλαμμωνίου (TMA), $((CH_3)_3NH)_2ZrX_6$, όπου $X = Cl, Br, I$

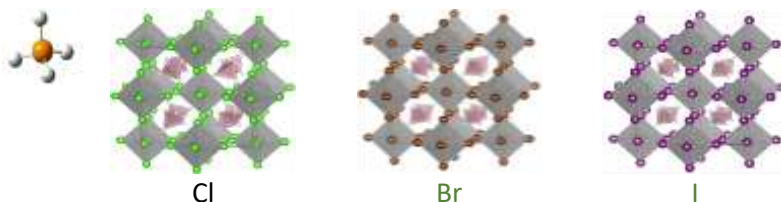


Σχήμα 1.7: Βέλτιστες γεωμετρίες των $((CH_3)_3NH)_2ZrX_6$, όπου $X = Cl, Br, I$.

Δομή	E_{gap} PBE	E_{gap} HSE06	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγμ. Σταθερές			Πλεγμ. Γωνίες		
				a	b	c	α	β	γ
TMA_2ZrCl_6	3.42	4.54	triclinic	11.64	13.21	12.04	91.07	98.32	90.12
TMA_2ZrBr_6	2.67	3.59	triclinic	12.07	13.63	12.42	91.08	97.98	90.64
TMA_2ZrI_6	1.80	2.53	triclinic	12.67	14.25	13.03	91.03	97.16	91.01

Πίνακας 1.7: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $((CH_3)_3NH)_2ZrX_6$.

- Περοβσκίτες με κατιόν φωσφωνίου, $(\text{PH}_4)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



Σχήμα 1.8: Βέλτιστες γεωμετρίες των $(\text{PH}_4)_2\text{ZrX}_6$, όπου $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Δομή	E_{gap} (PBE)	E_{gap} (HSE06)	Κρυστ. Πλέγμα	Πλεγμ. Σταθερές			Πλεγμ. Γωνίες		
				a	b	c	α	β	γ
$(\text{PH}_4)_2\text{ZrCl}_6$	3.42	4.54	triclinic	11.64	13.21	12.04	91.07	98.32	90.12
$(\text{PH}_4)_2\text{ZrBr}_6$	2.67	3.59	triclinic	12.07	13.63	12.42	91.08	97.98	90.64
$(\text{PH}_4)_2\text{ZrI}_6$	1.80	2.53	triclinic	12.67	14.25	13.03	91.03	97.16	91.01

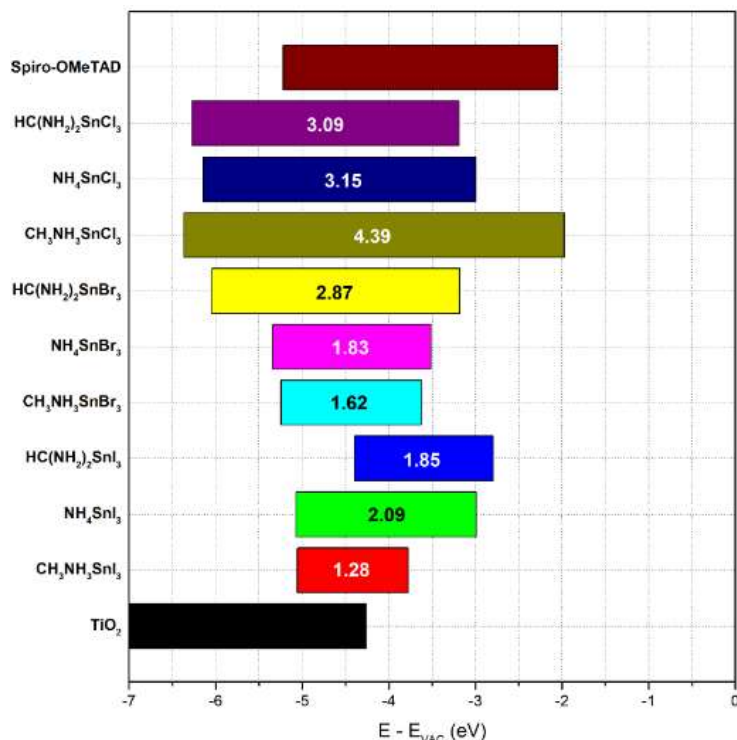
Πίνακας 1.8: Όμοια με τον πίνακα 1.2, για τους περοβσκίτες $(\text{PH}_4)_2\text{ZrX}_6$.

1.4.2. Περοβσκίτες κασσιτέρου: Ευθυγράμμιση ζωνών και δονητικό φάσμα

Σε περοβσκίτες με βάση τον κασσίτερο, ASnX_3 , όπου για το κατιόν A θεωρήσαμε τα φορμαμιδίνιο, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, αμμώνιο, NH_4^+ και μεθυλαμμώνιο, CH_3NH_3^+ , και για το ανιόν X τα τρία ανιόντα Cl^- , Br^- , I^- . υπολογίσαμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τις οποίες βρήκαμε σε καλή συμφωνία με το πείραμα, όπως φαίνεται στον Πίν. 1.9. Η σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών φαίνονται στο Σχ. 1.9.

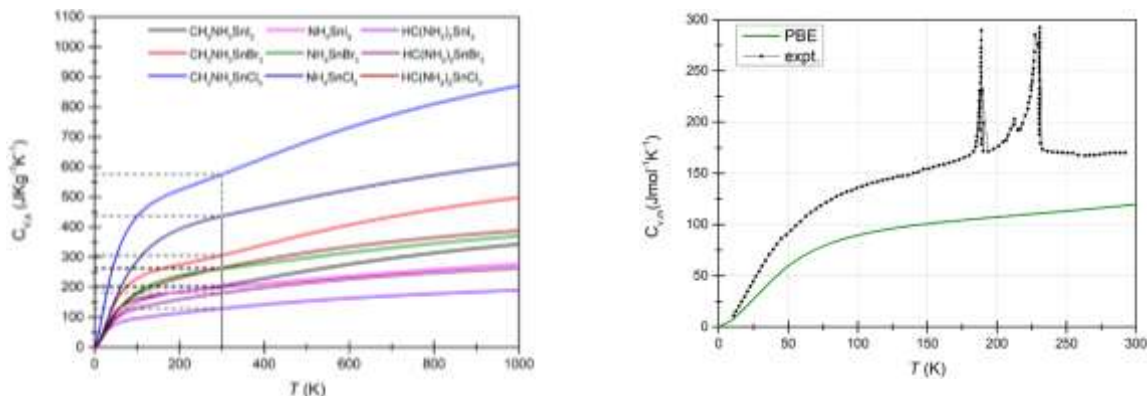
Περοβσκίτης	PBE				HSE06	Πειραμ.	
	VBM	CBM	Φ	ΔE_g	ΔE_g	Φ^a	ΔE_g
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnCl}_3$	5.55	3.73	5.38	1.82	3.09	4.78	3.55 ^a
NH_4SnCl_3	5.04	2.74	5.39	2.30	3.15	-	-
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	5.16	2.86	5.32	2.30	4.39	4.76	3.69 ^b
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$	5.22	3.98	5.12	1.23	2.87	4.89	2.37 ^y
NH_4SnBr_3	4.95	3.71	4.77	1.24	1.83	-	-
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$	4.87	3.79	4.73	1.08	1.62	4.54	2.15 ^b
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$	4.36	3.59	4.14	0.77	1.85	4.85	1.41 ^d
NH_4SnI_3	4.11	3.10	4.02	1.00	2.09	-	-
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	4.73	3.87	4.59	0.86	1.28	4.72	1.20 ^d

Πίνακας 1.9: Μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM), ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (CBM), έργο εξόδου (Φ) και ενεργειακό χάσμα (ΔE_g) των ASnX_3 , (eV) με τα συναρτησιακά PBE και HSE06 σε σύγκριση με πειραματικές τιμές: α: Tao et al, Nature Comm. 10, 2560 (2019); β: Chiarella et al, Phys. Rev. B 77, 045129 (2008); γ: Pisanu et al, ACS Energy Lett. 3, 1353 (2018); δ: Stoumpos, et al, Inorg. Chem. 52, 9019 (2013).

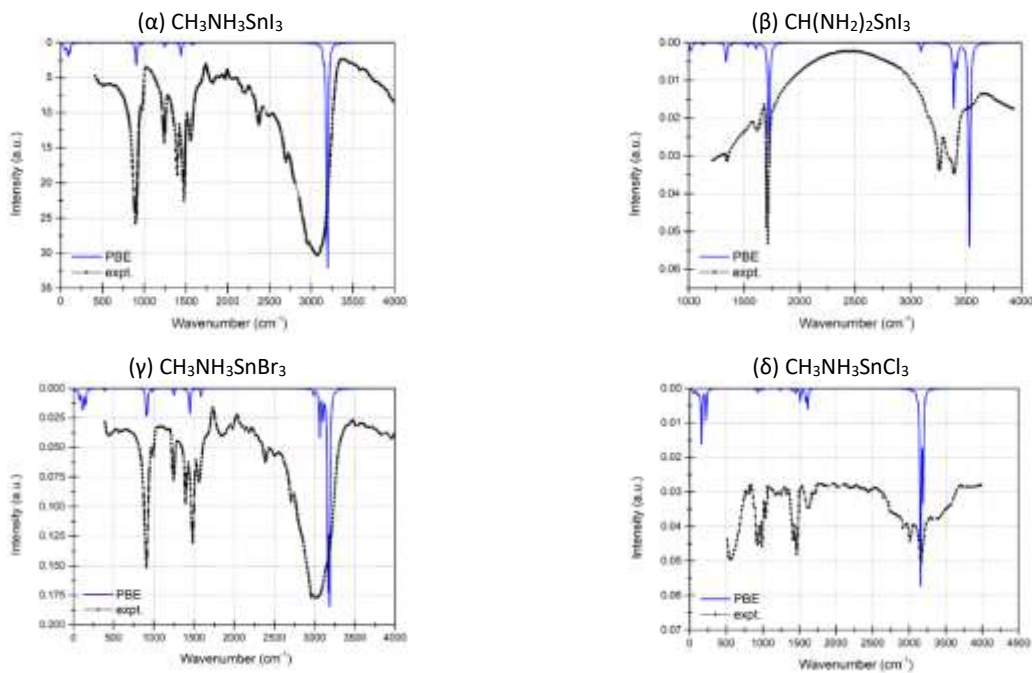


Σχήμα 1.9: Σχετική θέση ενεργειακών ζωνών (*band-alignment*) των περοβσκιτικών κασσιτέρου που μελετήσαμε. Τα ενεργειακά χάσματα έχουν υπολογιστεί με το συναρτησοειδές HSE06, ενώ το έργο εξόδου με PBE.

Για τα συστήματα αυτά πραγματοποιήσαμε φωνονικούς υπολογισμούς που αποδεικνύουν τη δομική σταθερότητα τους. Τα αποτελέσματα των φωνονικών υπολογισμών οδήγησαν στον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο (Σχ. 1.10) και των φασμάτων υπεράυθρου (Σχ. 1.11).



Σχήμα 1.10: Ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο των περοβσκιτικών κασσιτέρου (αριστερά) και αυτή του CH₃NH₃SnBr₃. Συγκρινόμενη με το πείραμα (Onoda-Yamamuro et al, *J. Chem. Thermodyn.* **23**, 987 (1991)).

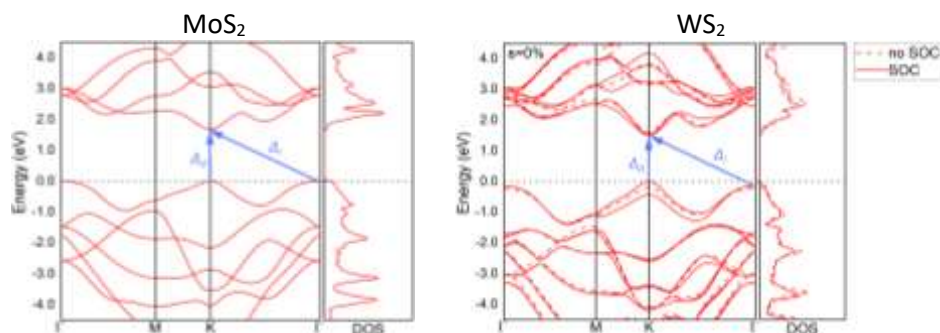


Σχήμα 1.11: Φάσμα υπεράυθρου των περοβσκιτών $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$, και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ σε σύγκριση με πειραματικά φάσματα: (α) Sen et al, Ar. J. Sci. Eng. **49**, 10085 (2024); (β) He et al, Adv. Funct. Mater. **33**, 2300282 (2023); (γ) Sen et al, Ar. J. Sci. Eng. **49**, 10085 (2024); Gopinathan et al, J. Electron. Mater. **53**, 94 (2024).

Τα αποτελέσματα της παραγράφου αυτής είναι μέρος της Μεταπτυχιακή Εργασίας του Π. Λεβέντη, Παν. Πατρών, 2025, Επιβλέποντες: Σ. Μαρινάκης, Ν. Λαθιωτάκης.

1.4.3. Προσομοιώσεις μεταλλικών διχαλκογενιδίων

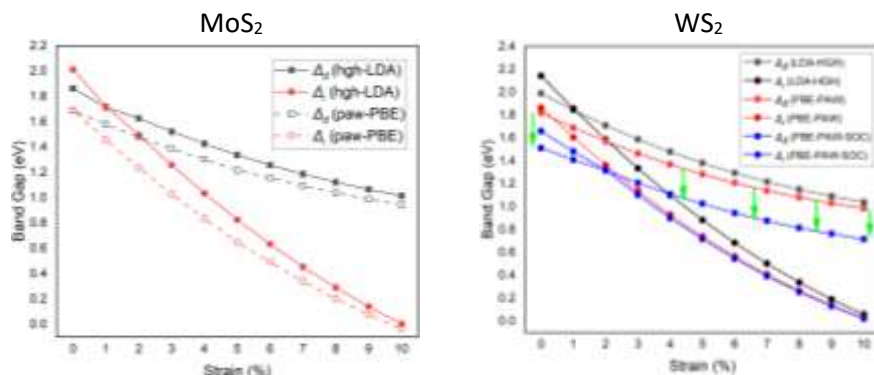
Υπολογίσαμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μεταλλικών διχαλκογενιδίων MoS_2 και WS_2 τόσο στην ενεργειακά βέλτιστη γεωμετρία τους, όσο και υπό διαξονική τάση μέχρι την ακραία παραμόρφωση 10%. Στο Σχ. 1.12 έχουμε συμπεριλάβει τη δομή ζώνης των διχαλκογενιδίων χωρίς παραμόρφωση.



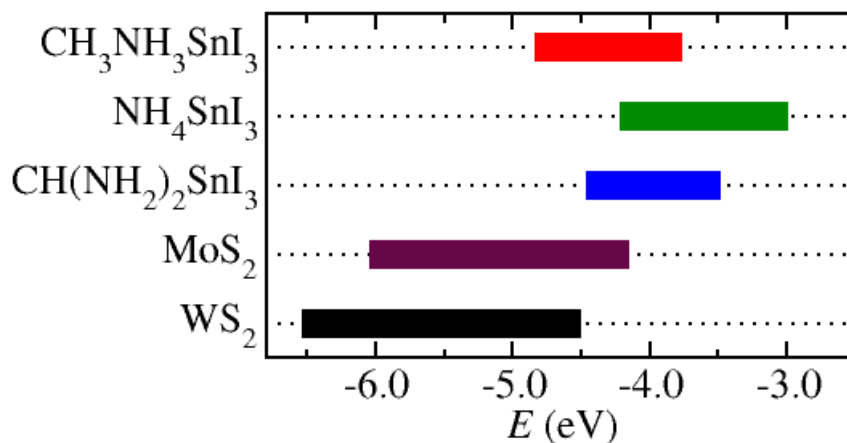
Σχήμα 1.12: Η δομή ζώνης (band structure) και πυκνότητες καταστάσεων (DOS) των μονοστρωματικών MoS_2 και WS_2 για μηδενική παραμόρφωση όπου δείχνουμε τα άμεσα (direct), Δ_d , και έμμεσα (indirect), Δ_i , χάσματα. Για το WS_2 συμπεριλάβαμε και αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling) και παρουσιάζουμε την επίδρασή τους.

Στο Σχ. 1.13 δείχνουμε την εξάρτηση του ηλεκτρονικού χάσματος συναρτήσει της διαξονικής παραμόρφωσης (Ν. Λαθιωτάκης, προς δημοσίευση). Στο σχήμα αυτό αναπαριστούμε τόσο το άμεσο (direct) όσο και το έμμεσο (indirect) χάσμα. Βλέπουμε ότι το βέλτιστο (ελάχιστο) χάσμα για μηδενική

παραμόρφωση είναι άμεσο. Στο Σχ. 1.14 δείχνουμε την σχετική ευθυγράμμιση των ενεργειακών ζωνών των μονοστρωματικών MoS₂ και WS₂ σε σχέση με αυτή των περοβσκιτών κασσιτέρου ASnI₃.



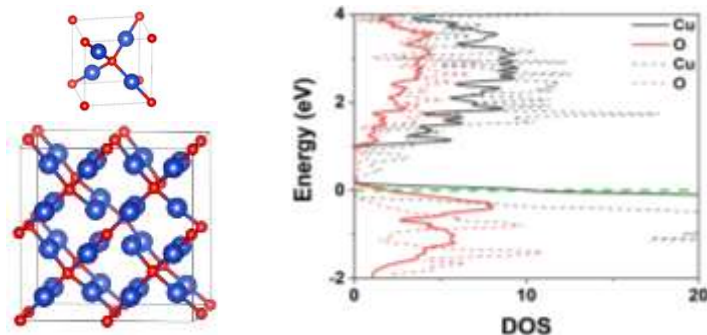
Σχήμα 1.13: Εξάρτηση των άμεσων και έμμεσων χασμάτων των μονοστρωματικών MoS₂, WS₂ από την διαξονική παραμόρφωση.



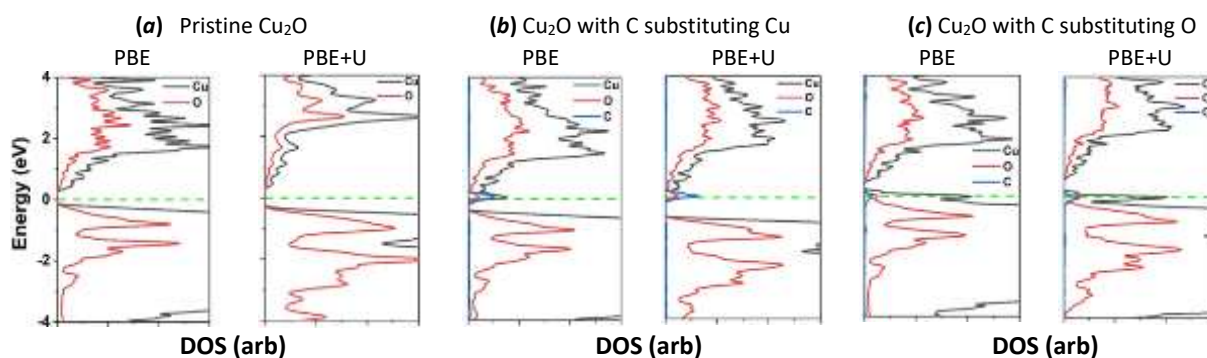
Σχήμα 1.14: Σχετική θέση ενεργειακών ζωνών (band-alignment) (συναρτησιακό PBE) των μονοστρωματικών MoS₂ και WS₂ (χωρίς παραμόρφωση) και των περοβσκιτών ASnI₃.

1.4.4. Επίδραση ατελειών προσμίξεων C στην ηλεκτρονική δομή υποξειδίου του Χαλκού, Cu₂O

Αρχικά επιβεβαιώσαμε το γεγονός ότι οι ελλείψεις (vacancies) Cu οδηγούν σε δημιουργία σπών κοντά στη ζώνη σθένους (αγωγιμότητα τύπου p), όπως φαίνεται στο Σχ. 1.15. Στη συνέχεια προσομοιώσαμε την αντικατάσταση είτε ενός ατόμου Cu είτε ενός ατόμου O από ένα άτομο C χρησιμοποιώντας υπερκυψελίδες 2x2x2 και 3x3x2. Τα αποτελέσματά μας όσον αφορά την επίδραση των αντικαταστάσεων αυτών στην πυκνότητα καταστάσεων είναι ποιοτικά ίδια για τις 2 υπερκυψελίδες. Στα Σχ. 1.16, 1.17 δείχνουμε την πυκνότητα καταστάσεων που προκύπτει με την αντικατάσταση ενός Cu και ενός O αντίστοιχα (C. Colokytha, et al, in preparation).



Σχήμα 1.15: Κυψελίδα του Cu_2O (πάνω αριστερά) και η υπερκυψελίδα 2×2 με μια έλλειψη Cu (κάτω αριστερά), για την οποία υπολογίσαμε την πυκνότητα καταστάσεων (δεξιά).



Σχήμα 1.16: Πυκνότητα καταστάσεων του Cu_2O χωρίς ατέλειες (a), στην περίπτωση που ένα άτομο C αντικαθιστά ένα άτομο Cu (b), και στην περίπτωση που ένα άτομο C αντικαθιστά ένα άτομο O (c), όπως υπολογίζονται σε υπερκυψελίδα $3 \times 3 \times 2$.

1.5. Συζήτηση

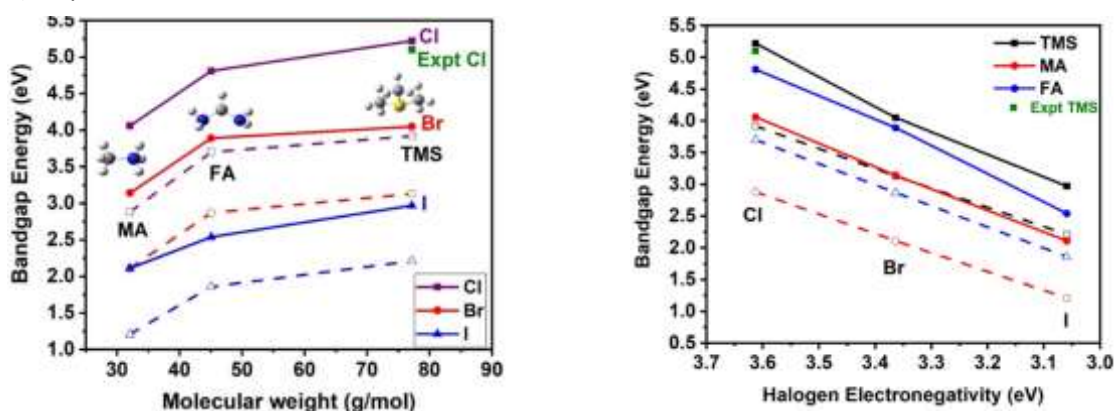
1.5.1. Ατελείς περοβσκίτες Ζιρκονίου

Για τους ατελείς περοβσκίτες Ζιρκονίου βρήκαμε τα δομικά χαρακτηριστικά τους και τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες (Σχ. 1.2-1.8 και Πίν. 1.2-1.8) και όπως προκύπτει επηρεάζονται σημαντικά τόσο από τον A (οργανικό κατιόν) όσο και τον X υποκαταστάτη (ανιόν αλογόνου). (Kolokytha et al, Materials 2025 18, 726; Kolokytha et al, Materials 2025, 18, 3976)

Συγκεκριμένα, όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά, όσο αυξάνεται το μέγεθος του οργανικού κατιόντος τόσο αυξάνονται και οι πλεγματικές σταθερές του περοβσκίτη. Έτσι, οι μικρότερες πλεγματικές σταθερές εμφανίζονται για τα κατιόντα αμμωνίου και φωσφωνίου και οι μεγαλύτερες για τα TMA και TMS. Επιπλέον διαπιστώσαμε ότι η παρουσία του άζωτου στο κατιόν οδηγεί σε δομική διαταραχή του πλέγματος της δομής που μεταβάλλεται από κυβικό σε τρικλινές. Ο λόγος είναι το υψηλό φορτίο που μεταφέρεται από το άζωτο στα υδρογόνα (~0.5e για κάθε υδρογόνο). Έτσι για παράδειγμα τα 4 φορτία του αμμωνίου σε τετραεδρική διάταξη παραμορφώνουν το πλέγμα αλλοιώνοντας τα οκτάεδρα, κάτι που δε συμβαίνει στην περίπτωση του φωσφωνίου λόγω του αρκετά μικρότερου φορτίου στα υδρογόνα.

Συνεπώς, το πλέγμα των με τα κατιόντα φωσφονίου και TMS παραμένει κυβικό ενώ των υπολοίπων έχει μια μικρού ή μεγαλύτερου βαθμού παραμόρφωση προς το τρικλινές.

Όλα τα συστήματα ατελών περοβσκίτων με βάση το Zirkόνιο που μελετήσαμε έχουν σχετικά μεγάλο ενεργειακό χάσμα που είναι ρυθμιζόμενο (tunable) και κυμαίνεται από 2-5 eV. Συστηματικά η ζώνη σθένους είχε κύρια συνεισφορά από τροχιακά του αλογόνου, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας από τα τροχιακά του Zr. Το χάσμα επηρεάζεται τόσο από το κατιόν A όσο και από το αλογόνο X, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.17. Η μεταβολή του χάσματος για τους διάφορους υποκαταστάτες του κατιόντος A είναι της τάξης του 1 eV ενώ για τα διάφορα αλογόνα έχουμε μεγαλύτερη μεταβολή της τάξης των 2 eV. Επιπλέον, η εξάρτηση του χάσματος με την ηλεκτραρνητικότητα είναι σχεδόν γραμμική με το χάσμα να ελαττώνεται με τη σειρά Cl > Br > I.



Σχήμα 1.17: Το ενεργειακό χάσμα συναρτήσεις του μοριακού βάρους του κατιόντος A και της ηλεκτραρνητικότητας του αλογόνου X.

Το μικρότερο χάσμα παρατηρείται για το κατιόν μεθυλαμμωνίου στη θέση A, οπότε ο περοβσκίτης με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα που βρήκαμε είναι ο $((\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{ZrI}_6$ (2.11 eV με το HSE06). Παρά τις προσπάθειές μας να μειώσουμε περαιτέρω το ενεργειακό χάσμα, θεωρώντας περισσότερους υποκαταστάτες με βάση το αμμώνιο, ο συγκεκριμένος περοβσκίτης εμφανίζει το χαμηλότερο χάσμα από όλους τους 21 συνολικά ατελείς περοβσκίτες με βάση το Zr που μελετήσαμε. Τα ενεργειακά χάσματα που βρήκαμε (2-5 eV) είναι μεγαλύτερα του ιδανικού για μονοενεργειακά φωτοβολταϊκά. Αυτά με τα μικρότερα χάσματα θα μπορούσαν βέβαια να χρησιμοποιηθούν σε tandem φωτοβολταϊκά. Επιπλέον, αυτά τα συστήματα θα μπορούσαν να έχουν άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως LED.

1.5.2. Περοβσκίτες κασσιτέρου: Ευθυγράμμιση ζωνών και δονητικό φάσμα

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των ASnX_3 που υπολογίσαμε είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα όπως φαίνεται στον Πιν. 1.9 τόσο όσον αφορά τα ενεργειακά χάσματα όσο και τα έργα εξόδου. Αυτό μας επιτρέπει να αναπαραστήσουμε με ακρίβεια τη σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών (band alignment), η οποία σχετίζεται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών σε διεπαφές. Η αναπαράσταση αυτή φαίνεται στο Σχ. 1.9. Στο ίδιο σχήμα έχουν επίσης συμπεριληφθεί οι ενεργειακές στάθμες των TiO_2 (στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, ETM) και Spiro-OMeTAD (στρώμα μεταφοράς οπών, HTM) (από Hao et al, J.

Am. Chem. Soc. **136**, 8094). Παρατηρούμε ότι οι περοβσκίτες μικρού χάσματος, οι οποίοι είναι και πιο ενδιαφέροντες για απορρόφηση φωτός, έχουν την κατάλληλη θέση ζωνών σε σχέση με τα ETM και HTM για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών. Η σχετική θέση των ζωνών των περοβσκιτών με αλογόνο Ιώδιο και των μονοστρωματικών μεταλλικών διχαλκογενιδίων MoS_2 και WS_2 φαίνονται στο Σχ. 1.14.

Για τους ASnX_3 που μελετήσαμε, υπολογίσαμε το δονητικό φάσμα (φωνόνια), από το οποίο στη συνέχεια βρήκαμε την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, C_v , συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματά μας φαίνονται στο Σχ. 1.10. Οι θερμοχωρητικότητες αυτές, ειδικά για τους περοβσκίτες με αλογόνα I και Br, συνηγορούν υπέρ της σταθερότητας των δομών αυτών (έλλειψη μαλακών τρόπων δόνησης) και αποτελούν σημαντική πληροφορία για τη θερμική συμπεριφορά των υλικών αυτών. Μέσω των φωνονίων υπολογίσαμε και το φάσμα υπερύθρου και όπως δείχνουμε στο Σχ. 1.11 είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα. Αυτή η καλή συμφωνία καταδεικνύει ότι η μεθοδολογία μας αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για την ανάλυση των τρόπων δόνησης που αντιστοιχούν σε παρατηρήσιμες κορυφές του υπερύθρου.

1.5.3. Προσομοιώσεις μεταλλικών διχαλκογενιδίων

Στο Σχ. 1.12 παρουσιάζεται η δομή των ζωνών (band structure) των μονοστρωματικών διχαλκογενιδίων MoS_2 και WS_2 επισημαίνοντας το άμεσο ($K \rightarrow K$) και το έμμεσο ($\Gamma \rightarrow K$) ενεργειακό χάσμα. Σε αντίθεση με τα στερεά (bulk), στα μονοστρώματα MoS_2 και WS_2 το ελάχιστο χάσμα είναι άμεσο. Λόγω του μεγάλου ατομικού αριθμού του W οι αλληλεπιδράσεις σπιν-τροχιάς δεν είναι αμελητέες και η επίδρασή τους έχει επίσης συμπεριληφθεί (PBE-SOC). Όπως βλέπουμε η επίδρασή τους αφορά κυρίως τη ζώνη σθένους τροποποιώντας κυρίως το άμεσο ενεργειακό χάσμα. Οι τιμές των άμεσων χάσματος που υπολογίσαμε για το MoS_2 στα πλαίσια των LDA και PBE είναι 1.86 eV και 1.69, αντίστοιχα, με την πειραματική τιμή να είναι 1.8-1.9 eV (M. Ye, et al, Photonics **2**, 288 (2015)). Για το WS_2 , οι τιμές είναι 1.99 eV, 1.82 eV, 1.51 eV με LDA, PBE και PBE-SOC αντίστοιχα, ενώ η πειραματική τιμή είναι 2.0-2.1 eV (J. Park, et al, Sc. Rep. **7**, 16121 (2017)). Παρόλο που το χάσμα που δίνουν οι κλασσικές αυτές προσεγγίσεις για τα MoS_2 και WS_2 δεν αποκλίνουν δραματικά από τις πειραματικές τιμές (όπως σε άλλες περιπτώσεις), πρέπει να τονίσουμε ότι στα συστήματα αυτά έχουμε ισχυρά εξιτονικά φαινόμενα που δυσχεραίνουν σημαντικά τη θεωρητική περιγραφή του χάσματος.

Στη συνέχεια υπολογίσαμε την επίδραση διαξονικής τάσης (παραμόρφωσης) στα συστήματα αυτά, πραγματοποιώντας γεωμετρική ελαχιστοποίηση για κάθε τιμή της παραμόρφωσης. Όπως παρατηρούμε στο Σχ. 1.13, η διαξονική παραμόρφωση έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των χάσματος. Ο ρυθμός της μείωσης φαίνεται να μη διαφοροποιείται σημαντικά για τις μεθόδους PBE, PBE-SOC και LDA. Ο ρυθμός μείωσης με τη διαξονική παραμόρφωση είναι πολύ διαφορετικός για το έμμεσο σε σχέση με το άμεσο χάσμα. Συγκεκριμένα το έμμεσο χάσμα μειώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό και καθίσταται μικρότερο από το άμεσο για παραμορφώσεις μεγαλύτερες από κάποια κρίσιμη. Για το MoS_2 , η πρόβλεψη του PBE συναρτησοειδούς για την κρίσιμη παραμόρφωση είναι σχεδόν μηδέν: Τα δύο χάσματα για μηδενική παραμόρφωση είναι σχεδόν ίσα και για πολύ μικρές διαξονικές παραμορφώσεις το έμμεσο χάσμα γίνεται μικρότερο. Η πρόβλεψη της LDA για την κρίσιμη παραμόρφωση είναι 1%. Η εικόνα είναι παρόμοια και για το WS_2 . Όμως η εισαγωγή αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς (PBE-SOC) μειώνει σε σημαντικό βαθμό, κατά ~ 0.3 eV, το άμεσο χάσμα. Έτσι η πρόβλεψη της PBE-SOC για την κρίσιμη

διαξονική παραμόρφωση που το χάσμα γίνεται έμμεσο είναι της τάξης του 2%. Πάντως, με τις PBE και PBE-SOC προσεγγίσεις το χάσμα μηδενίζεται για πολύ ακραίες παραμορφώσεις (10%).

Για τα μονοστρωματικά MoS_2 και WS_2 προσδιορίσαμε τη σχετική θέση των ενεργειακών ζωνών συγκριτικά με τους περοβσκίτες ASnI_3 . Τα αποτελέσματά μας φαίνονται στο Σχ. 1.14. Όπως παρατηρούμε, τα μονοστρωματικά MoS_2 και WS_2 θα μπορούσαν να δράσουν ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

1.5.4. Επίδραση ατελειών προσμίξεων C στην ηλεκτρονική δομή υποξειδίου του Χαλκού, Cu_2O

Το Cu_2O είναι ημιαγωγός με ενδογενείς ελλείψεις Cu. Στην ύπαρξη των ελλείψεων αυτών έχει αποδοθεί το ότι εμφανίζει p-τύπου αγωγιμότητα (S. Han et al, *Sc. Rep.* **2017**, 7, 5766). Στη μελέτη μας, χρησιμοποιώντας μια έλλειψη Cu σε υπερκυψελίδα $2 \times 2 \times 2$ επιβεβαιώσαμε αυτή τη συμπεριφορά. Αυτό επιδεικνύεται στο Σχ. 1.15 όπου βλέπουμε ότι η έλλειψη οδηγεί την ενέργεια Fermi ελαφρά μέσα στη ζώνη σθένους δημιουργώντας οπές. Στη συνέχεια μελετήσαμε το ρόλο των προσμίξεων ατόμων C στον τύπο της αγωγιμότητας και συγκεκριμένα προσμίξεων όπου το άτομο C αντικαθιστά είτε ένα άτομο Cu είτε ένα άτομο O. Η αντικατάσταση αυτή πραγματοποιήθηκε σε υπερκυψελίδες, όπως $2 \times 2 \times 2$ ή $3 \times 3 \times 2$. Αποδείχτηκε ότι τα συμπεράσματά μας δεν εξαρτώνται από το μέγεθος της υπερκυψελίδας. Επίσης είναι τα ίδια για PBE και PBE+U προσεγγίσεις. Για την υπερκυψελίδα $3 \times 3 \times 2$, οι αντικαταστάσεις αντιστοιχούν σε 1.4% και 2.8% βαθμούς νόθευσης (doping level) αντίστοιχα για αντικατάσταση ατόμου Cu ή O. Στο Σχ. 1.16 παρουσιάζουμε τις πυκνότητες καταστάσεων με τις προσεγγίσεις PBE και PBE+U στις περιπτώσεις αντικατάστασης Cu και O (b), (c), αντίστοιχα και στην αρχική ανόθευτη δομή (a). Όπως παρατηρούμε η αντικατάσταση Cu με C οδηγεί στη δημιουργία επιπλέον ζώνης κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας η οποία έχει κατάληψη. Άρα έχουμε τη συνεισφορά ηλεκτρονίων στο σύστημα (αγωγιμότητα τύπου n). Αντίθετα, η αντικατάσταση ενός ατόμου O με C οδηγεί στη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους (όπως και η έλλειψη Cu). Άρα η αντικατάσταση αυτή διατηρεί τον ενδογενή p-τύπου χαρακτήρα του υλικού. Δεδομένου ότι οι ελλείψεις Cu είναι ενδογενείς στο Cu_2O η κατάληψη θέσης Cu από άτομα C είναι πιο πιθανή από αυτή των ατόμων O. Άρα τα ευρήματά μας είναι συμβατά με την μερική ή ολική αναίρεση του p-τύπου χαρακτήρα του υλικού από την εισαγωγή ατόμων C στο υλικό.

1.6. Συμπεράσματα

Ένα σημαντικό μέρος της μελέτης μας αφιερώθηκε στη μελέτη των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ατελών περοβσκιτών της μορφής A_2ZrX_6 , όπου A είναι οργανικό κατιόν και X ανιόν αλογόνου. Ένα βασικό συμπέρασμα της μελέτης μας είναι τα υλικά αυτά διαθέτουν ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα (tunable bandgap) στο διάστημα 2-5 eV. Συστηματικά το χάσμα των περοβσκιτών αυτών είναι μεγαλύτερο από αυτό των περοβσκιτών κασσιτέρου ASnX_3 που επίσης μελετήσαμε. Όσον αφορά τη μεταβολή του χάσματος, η αλλαγή του αλογόνου επιφέρει διακύμανση περίπου 2 eV, ενώ η αλλαγή του κατιόντος A προκαλεί διακύμανση περίπου 1 eV. Αξίζει να σημειώσουμε ότι το χάσμα εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από την ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου μειούμενο κατά τη σειρά $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Το σύστημα με το μικρότερο χάσμα που βρήκαμε είναι το $((\text{CH}_3)\text{NH}_3)_2\text{ZrI}_6$, με κατιόν μεθυλαμμωνίου και ανιόν ιωδίου, με τιμή χάσματος 2.11 eV. Παρά το γεγονός ότι το χάσμα αυτό είναι μεγαλύτερο από το ιδανικό για μονοενεργειακά φωτοβολταϊκά, τα συστήματα αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν σε tandem φωτοβολταϊκά και σε άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Εκτός από ένα, οι περοβσκίτες A_2ZrX_6 που

μελετήσαμε δεν έχουν συντεθεί πειραματικά, οπότε τα αποτελέσματα μας αποτελούν προβλέψεις ιδιοτήτων των υλικών αυτών και κίνητρο για μελλοντική σύνθεση και χαρακτηρισμό τους.

Επίσης μελετήσαμε χρήσιμες ιδιότητες των περοβσκιτών ASnX_3 . Αρχικά επιβεβαιώσαμε την ακρίβεια των υβριδικών συναρτησοειδών στην αναπαραγωγή των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων σε σύγκριση με το πείραμα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε φωνονικούς υπολογισμούς που αποτέλεσαν τη βάση για την εύρεση της ειδικής θερμοχωρητικότητας και του φάσματος υπερύθρου των υλικών, σε συμφωνία με το πείραμα. Οι υπολογισμοί αυτοί ανέδειξαν τη σταθερότητα των δομών αυτών που αποτελούν υποψήφια υλικά για φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Επιπλέον υπολογίσαμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μονοστρωματικών διχαλκογενιδίων MoS_2 και WS_2 υπό διαξονική τάση/παραμόρφωση, ενώ για το WS_2 εκτιμήσαμε το ρόλο της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς στο ηλεκτρονικό χάσμα. Επίσης σχεδιάσαμε την σχετική θέση των ηλεκτρονικών ζωνών των διχαλκογενιδίων σε σχέση με αυτές των περοβσκιτών ASnX_3 και εκτιμήσαμε ότι είναι κατάλληλα ως υλικά μεταφοράς ηλεκτρονίων σε διεπαφές. Τέλος μελετήσαμε νόθευση (doping) του υποξειδίου του χαλκού με άτομα άνθρακα και βρήκαμε ότι η κατάληψη από τα άτομα C θέσεων ατόμων Cu οδηγεί στην εισαγωγή ηλεκτρονίων στο σύστημα και αντισταθμίζει τον ενδογενή π-τύπου χαρακτήρα του υλικού που οφείλεται σε ελλείψεις ατόμων Cu.

Συμπερασματικά, η μεθοδολογία που επιλέξαμε και εφαρμόσαμε παρέχει τη δυνατότητα σημαντικών προβλέψεων σε συστήματα περοβσκιτών και μεταλλικών οξειδίων/διχαλκογενιδίων για φωτοβολταϊκές και άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

2. Οργανικοί ημιαγωγοί

2.1 Εισαγωγή

Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στη συμπυκνωμένη φάση έχουν σημαντικό αντίκτυπο στον προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων που σχετίζονται με τη μεταφορά φορτίου. Προέρχονται κυρίως από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις επαγωγής των πλεοναζόντων φορτίων με το περιβάλλον τους, συλλογικά γνωστές ως πόλωση, και είναι υπεύθυνες για μια μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων της τάξης του ≈ 1 eV [1]. Οι τυπικές μέθοδοι πρώτων αρχών, όπως η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT), παρέχουν ακριβή αποτελέσματα όταν οι υπολογισμοί περιορίζονται σε τέλεια περιοδικά συστήματα με κυψελίδες που περιέχουν (τυπικά) μερικές εκατοντάδες άτομα, αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την περιγραφή αταξικών υλικών σε πεπερασμένες θερμοκρασίες με τυπικά μεγέθη κυψελίδων $\approx 10^3$ - 10^4 άτομα. Ωστόσο, οι ενεργειακές συνεισφορές που σχετίζονται με ηλεκτροστατικά φαινόμενα και φαινόμενα επαγωγής μπορούν επίσης να ποσοτικοποιηθούν μέσω κλασικών ηλεκτροστατικών μεθόδων, όπως χρησιμοποιούνται π.χ. σε πολώσιμα πεδία δυνάμεων όπως το AMOEBA [2].

Στο παρόν υπολογίζονται οι ενέργειες πόλωσης για τρεις τυπικούς μη φουλερενικούς αποδέκτες, χρησιμοποιώντας το κλασικό μικροηλεκτροστατικό μοντέλο ή μοντέλο επαγόμενων διπόλων με απόσβεση Thole. Για την εφαρμογή του μοντέλου αρχικά υπολογίζονται οι απαιτούμενες ατομικές και μοριακές πολωσιμότητες. Παράλληλα αξιολογούνται δυο τρόποι υπολογισμού των ατομικών πολωσιμοτήτων. Συγκεκριμένα οι ατομικές πολωσιμότητες υπολογίζονται (α) από κατανεμημένη πολυπολική ανάλυση της κυματοσυνάρτησης και (β) χρησιμοποιώντας το καθιερωμένο σύνολο ατομικών πολωσιμοτήτων AMOEBA. Τέλος, οι ενέργειες πόλωσης αξιοποιούνται για να εκτιμηθούν τα ενεργειακά επίπεδα μεταφοράς ηλεκτρονίων στην στερεή φάση, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στην αέρια φάση.

2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι ποσότητες που σχετίζονται με διεγέρσεις ενός μόνο φορέα, δηλαδή η απαιτούμενη ενέργεια για την προσθήκη ή την αφαίρεση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στη συμπυκνωμένη φάση, είναι η ηλεκτρονιακή συγγένεια (Electron Affinity-EA) και το δυναμικό ιονισμού (Ionization Potential-IP), που ορίζονται μέσω των σχέσεων

$$EA = U_- - U_0 \quad (2.1)$$

$$IP = U_0 - U_+ \quad (2.2)$$

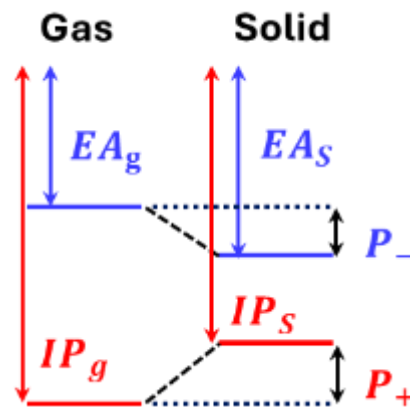
όπου U_- , U_+ και U_0 είναι οι συνολικές (εκτατικές) ενέργειες αρνητικά, θετικά και ουδέτερα φορτισμένων συστημάτων. Η επίδραση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ποσοτικοποιείται ως η ενεργειακή μετατόπιση της ηλεκτρονικής συγγένειας (δυναμικό ιονισμού) στη στερεά φάση (S) σε σχέση με τις τιμές αέριας φάσης (G) των απομονωμένων μορίων:

$$P_- = EA_G - EA_S \quad (2.3)$$

$$P_+ = IP_S - IP_G \quad (2.4)$$

Στο Σχήμα 2.1 δίνεται μια αναπαράσταση των ποσοτήτων αυτών. Οι ενέργειες πόλωσης $P_{-/+}$ μπορούν να χωριστούν σε δύο συνεισφορές: ηλεκτροστατική συνεισφορά και συνεισφορά επαγωγής, δηλαδή

$$P_{-/+} = E_{-/+}^{ele} + E_{-/+}^{ind}. \quad (2.5)$$



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της μετατόπισης της ενεργειακής στάθμης στη συμπυκνωμένη φάση σε σχέση με τις τιμές της αέριας φάσης. Τα EA_g και IP_g είναι η ηλεκτρονιακή συγγένεια και το δυναμικό ιονισμού απομονωμένων μορίων, ενώ τα $P_{-/+}$ είναι οι κλασικές διορθώσεις στα ενεργειακά επίπεδα που προκύπτουν από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Ο πρώτος όρος της σχέσης (2.5) εκφράζει την ενεργειακή συνεισφορά που σχετίζεται με τις διαμοριακές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της μοριακής φορτισμένης πυκνότητας ενός επιπλέον φορέα (ηλεκτρόνιο/οπτή) με την πυκνότητα φορτίου του μοριακού περιβάλλοντος, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει τη γραμμική απόκριση του συστήματος, η οποία ελέγχει το πλεονάζον φορτίο μέσω δυναμικών αλληλεπιδράσεων επαγωγής. Δεδομένου ότι ένας πλήρης προσδιορισμός της κβαντικής κατάστασης μιας διέγερσης ενός μόνο φορέα στη συμπυκνωμένη φάση απέχει πολύ από το να είναι προσβάσιμος ακόμη και με τους σημερινούς υπολογιστικούς πόρους, απαιτείται μια κλασική προσέγγιση για την ακριβή περιγραφή των πυκνοτήτων φορτίου των ουδέτερων και φορτισμένων μορίων, καθώς και των σχετικών τανυστών μοριακής πολωσιμότητας, οι οποίοι είναι οι βασικές ποσότητες για τον προσδιορισμό των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συμπυκνωμένης φάσης. Από μια κλασική οπτική γωνία, η πυκνότητα μοριακού φορτίου και ο τανυστής πολωσιμότητας περιγράφονται μέσω συνόλων μερικών φορτίων κατανομημένων σε άτομα και ιστροπικών πολωσιμοτήτων. Στη συνέχεια, περιγράφουμε λεπτομερώς τη διαδικασία [3,4] που χρησιμοποιείται για την απόκτηση των μεμονωμένων ενεργειακών συνεισφορών της εξίσωσης (2.5) που παρέχουν έναν κλασικό ποσοτικό προσδιορισμό της μετατόπισης των ενεργειακών επιπέδων και, ως εκ τούτου, μια ακριβή περιγραφή των ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου στη συμπυκνωμένη φάση.

2.2.1. Ηλεκτροστατική συνεισφορά

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά στη μετατόπιση της ενεργειακής στάθμης για μια συγκεκριμένη φορτισμένη κατάσταση m (το πλεονάζον φορτίο θεωρείται ότι εντοπίζεται εξ ολοκλήρου στο m -οστό μόριο του στερεού) ορίζεται ως η εντατική ποσότητα

$$E_m^{ele} = U_{m,C}^{ele} - U_0^{ele} \quad (2.6)$$

όπου $U_{m,C}^{ele}$ είναι αποκλειστικά η ηλεκτροστατική συνιστώσα της συνολικής ενέργειας του συστήματος στην φορτισμένη κατάσταση m , δηλαδή η διαμόρφωση μοριακού φορτίου του m -οστού μορίου έχει συνολικό φορτίο $Q_m = \int \rho_m(\vec{r}') d^3r' = \pm 1e$, ενώ όλα τα άλλα μόρια είναι ουδέτερα, και U_0^{ele} είναι η συνολική ηλεκτροστατική ενέργεια του ουδέτερου συστήματος. Από κλασική άποψη, το σύστημα περιγράφεται μέσω μιας συλλογής N μερικών ατομικών φορτίων και η σχετική διαμοριακή ηλεκτροστατική ενέργεια είναι απλώς

$$U_{m,C/0}^{ele} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

q_i, q_j είναι τα μερικά ατομικά φορτία που εμπλέκονται στην αλληλεπίδραση ζευγών, και βρίσκονται σε απόσταση $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, ενώ τα αθροίσματα πραγματοποιούνται μόνο για διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δηλαδή τα άτομα i και j ανήκουν σε διαφορετικά μόρια). Υπάρχουν καθιερωμένες μεθοδολογίες για τον αποτελεσματικό υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας, οι οποίες βασίζονται κυρίως σε αθροίσματα στον αντίστροφο χώρο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο άθροισης Ewald [5]. Αυτές εφαρμόζονται σε όλα τα λογισμικά προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (π.χ. NAMD [6]) για την περιγραφή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και είναι ταυτόχρονα ακριβείς και γρήγορες. Ωστόσο, απαιτούν το κελί της προσομοίωσης να είναι ουδέτερο, κάτι που δεν συμβαίνει όταν υπάρχουν πλεονάζοντα φορτία, οδηγώντας έτσι σε συστηματικά σφάλματα. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιούμε ένα αλγόριθμο που βασίζεται στον άμεσο υπολογισμό της εντατικής ποσότητας της εξίσωσης (2.7) όπου οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις θεωρούνται μηδέν μετά από μια απόσταση αποκοπής. Επίσης, εκμεταλευόμαστε το γεγονός ότι οι όροι που εμπλέκονται στο διπλό άθροισμα για τον υπολογισμό των εκατοκίων ποσοτήτων $U_{m,C}^{ele}$ και U_0^{ele} και αντιστοιχούν σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων μορίων, ακυρώνονται κατά τον υπολογισμό του E_m^{ele} , αφήνοντας μόνο τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του φορτισμένου και των λοιπών ουδέτερων μορίων. Έτσι η ηλεκτροστατική συνεισφορά δίνεται από

$$E_m^{ele} = \sum_i \Delta q_{mi} \Phi(r_{mi}) \quad (2.8)$$

όπου η άθροιση πραγματοποιείται σε όλα τα άτομα i του μορίου m , $\Phi(r_{mi})$ και είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό στη θέση r_{mi} που δημιουργείται από όλα τα υπόλοιπα ουδέτερα μόρια που βρίσκονται εντός μιας συγκεκριμένης απόστασης αποκοπής, και $\Delta q_{mi} = q_{mi,C} - q_{mi,0}$ είναι η διαφορά φορτίου του φορτισμένου (C) από το ουδέτερο (0) μόριο.

2.2.2. Συνεισφορά επαγωγής

Η δεύτερη ενεργειακή διόρθωση που σχετίζεται με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στη συμπυκνωμένη φάση είναι η ενέργεια επαγωγής που ορίζεται ως η εντατική ποσότητα:

$$E_m^{ind} = U_{m,c}^{ind} - U_0^{ind} \quad (2.9)$$

Το $U_{m,c}^{ind}$ είναι η συνιστώσα επαγωγής της συνολικής ενέργειας του συστήματος στην φορτισμένη κατάσταση m , ενώ το U_0^{ind} αναφέρεται στην ενέργεια επαγωγής του ουδέτερου συστήματος. Αυτοί οι ενεργειακοί όροι προκύπτουν όταν η γραμμική απόκριση του συστήματος στην παρουσία ενός πλεονάζοντος φορτίου λαμβάνεται επιπλέον υπόψη με όρους δυναμικών επαγόμενων διπολικών αλληλεπιδράσεων. Σε αντίθεση με την μεθοδολογία που περιγράφηκε προηγουμένως για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, εδώ οι εκατοκτικές συνολικές ενέργειες πόλωσης στο δεξί σκέλος της εξίσωσης (2.9) πρέπει να υπολογιστούν ρητά. Σε αυτήν την περίπτωση, το σύστημα αντιπροσωπεύεται από μια συλλογή N ατομικών μερικών φορτίων που περιγράφουν το ηλεκτροστατικό δυναμικό της φορτισμένης κατάστασης, η οποία μπορεί επιπλέον να πολωθεί με ισότροπες ατομικές πολωσιμότητες υπό την επίδραση του συνολικού ηλεκτρικού πεδίου. Σε κάθε μία από τις ατομικές θέσεις μπορεί να αναπτυχθεί επαγόμενη διπολική ροπή p_i σύμφωνα με την έκφραση

$$p_i^\beta = a_i \left[\sum_j M_{ij}^\beta q_j + \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\beta\gamma} p_j^\gamma \right], \quad \beta, \gamma = x, y, z \quad (2.10)$$

όπου M_{ij}^β και $D_{ij}^{\beta\gamma}$ είναι οι τανυστές αλληλεπίδρασης του μονοπολικού και διπολικού πεδίου αντίστοιχα, και a_i είναι η ιστροπική ατομική πολωσιμότητα. Ο πρώτος όρος εντός της αγκύλης είναι το διαμοριακό μονοπολικό ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από την κατανομή των μερικών ατομικών φορτίων, ενώ ο δεύτερος όρος είναι το διπολικό ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από όλα τα άλλα επαγόμενα δίπολα, τόσο διαμοριακά όσο και ενδομοριακά. Ο προσδιορισμός της επαγόμενης διπολικής διαμόρφωσης που περιγράφει όλες τις ατομικές θέσεις στο σύστημα για μια φορτισμένη κατάσταση, απαιτεί την ταυτόχρονη επίλυση ενός συστήματος $3N \times 3N$ εξισώσεων, με τυπικές τιμές για $N \approx 10^3 - 10^4$, γεγονός που καθιστά τις διαδικασίες άμεσης αντιστροφής πίνακα υπολογιστικά δαπανηρές. Έτσι, χρησιμοποιείται μια εναλλακτική προσέγγιση μέσω ενός επαναληπτικού αυτοσυνεπούς σχήματος με τροποποιημένους τανυστές αλληλεπίδρασης στο πλαίσιο του μοντέλου Thole [7]. Σύμφωνα με το τελευταίο, σε κάθε αλληλεπίδραση ζευγών, ένα από τα ατομικά μερικά φορτία αντικαθίσταται από μια κατανομή φορτίου. Έχουν προταθεί αρκετές συναρτησιακές μορφές για αυτή την κατανομή φορτίου [8], αλλά στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούμε την εκθετική συναρτησιακή μορφή που χρησιμοποιείται στο πεδίο δυνάμεων AMOEBA [2], δηλαδή

$$\rho(u_{ij}) = \frac{3w}{4\pi} \exp(-wu_{ij}^3) \quad (2.11)$$

όπου $u_{ij} = r_{ij}/(a_i a_j)^{1/6}$ είναι μια αδιάστατη «απόσταση», κατάλληλα κλιμακωμένη από τις πολωσιμότητες των ατόμων i και j , και το w είναι μια παράμετρος που ελέγχει την απόσβεση των

αλληλεπιδράσεων σε κοντινές αποστάσεις. Σε όλους τους υπολογισμούς χρησιμοποιείται η τιμή $w = 0.39$. Η εισαγωγή της κατανομής φορτίου $\rho(u)$ δημιουργεί τροποποιημένους τανυστές αλληλεπίδρασης πεδίου τόσο για μονοπολικά όσο και για διπολικά πεδία:

$$M_{ij}^{\beta} = \frac{r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^3} f_3(u_{ij}) \quad (2.12)$$

$$D_{ij}^{\beta\gamma} = \frac{3r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^5} f_5(u_{ij}) - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij}^3} f_3(u_{ij}). \quad (2.13)$$

όπου $f_3(u)$ και $f_5(u)$ είναι συναρτήσεις απόσβεσης που προκύπτουν από την κατανομή φορτίου της εξίσωσης (2.11) και $\delta_{\beta\gamma}$ είναι η συνάρτηση δέλτα του Kronecker. Τα $f_3(u)$ και $f_5(u)$ δίνονται από τις σχέσεις [9]:

$$f_3(u_{ij}) = 1 - \exp(-wu_{ij}^3) \quad (2.14)$$

$$f_5(u_{ij}) = 1 - (1 + wu_{ij}^3) \exp(-wu_{ij}^3) \quad (2.15)$$

Η απόσβεση στους τανυστές των εξισώσεων (2.12) και (2.13) είναι απαραίτητη για την εξάλειψη μιας αριθμητικής αστάθειας γνωστής ως καταστροφή πόλωσης (polarization catastrophe) [7], που συμβαίνει όταν δύο ιδανικά δίπολα βρίσκονται σε μικρή απόσταση. Το τελευταίο είναι άμεση συνέπεια της κλασικής ατομιστικής προσέγγισης που έγινε για την περιγραφή του συστήματος, η οποία υποθέτει σημειακά φορτία και ιδανικά σημειακά δίπολα αντίστοιχα στη θέση του κάθε ατόμου.

Για τον προσδιορισμό της κατάστασης πόλωσης, που χαρακτηρίζεται από τα επαγόμενα ατομικά δίπολα p_i , εφαρμόζεται η μέθοδος διαδοχικής υπερ-χαλάρωσης (Successive OverRelaxation-SOR) [10]. Στο πρώτο βήμα της διαδικασίας, υπολογίζεται το πεδίο άμεσης επαγωγής $\sum_j M_{ij}^{\beta} q_j$ σε κάθε ατομική θέση, με αλληλεπιδράσεις που αποκόπτονται σε μια προκαθορισμένη απόσταση r_c . Έτσι λαμβάνεται η αρχική εκτίμηση για τα επαγόμενα δίπολα $p_i^{\beta,(0)} = \alpha_i \sum_j M_{ij}^{\beta} q_j$. Ένα νέο σύνολο επαγόμενων διπόλων $\{\vec{p}^{(k)}\}$ λαμβάνεται σε κάθε επανάληψη k χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη ανάμειξη του προηγούμενου ($k - 1$) συνόλου επανάληψης $\{\vec{p}^{(k-1)}\}$, σύμφωνα με την έκφραση

$$p_i^{\beta,(k)} = (1 - \xi) p_i^{\beta,(k-1)} + \xi \left[p_i^{\beta,(0)} + \alpha_i \sum_j D_{ij}^{\beta\gamma} p_j^{\gamma,(k-1)} \right] \quad (2.16)$$

όπου $\xi \in (0,1)$ είναι ο παράγοντας ανάμειξης SOR για τα σύνολα των επαγόμενων διπόλων. Η ενέργεια πόλωσης του συστήματος υπολογίζεται σε κάθε επανάληψη (k) ως

$$U_m^{ind,(k)} = -\frac{1}{2} \sum_i p_i^{\beta,(k)} \sum_j M_{ij}^{\beta} q_j \quad (2.17)$$

Η επαναληπτική βελτίωση των επαγόμενων διπόλων επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί μια προκαθορισμένη ανοχή σύγκλισης και να ληφθεί η τελική συνεισφορά διπόλου, μαζί με την αντίστοιχη ενέργεια πόλωσης για την φορτισμένη κατάσταση m . Επαναλαμβάνοντας την υπολογιστική ροή εργασίας για όλες τις πιθανές φορτισμένες καταστάσεις που είναι διαθέσιμες σε μια μοριακή συλλογή,

μπορεί να ληφθεί η πυκνότητα καταστάσεων. Το μοντέλο μας χρησιμοποιεί τις ίδιες παραμέτρους εισόδου όπως στην περίπτωση της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς όσον αφορά ατομικές συντεταγμένες και μερικά ατομικά φορτία, αλλά επιπλέον απαιτεί τις ισοτροπικές ατομικές πολωσιμότητες ουδέτερων και φορτισμένων μορίων. Επιπλέον, για την επαναληπτική μέθοδο SOR, πρέπει να οριστεί η απόσταση αποκοπής r_c για τις αλληλεπιδράσεις μονοπόλου και διπόλου, το κατώφλι σύγκλισης για τη διαμόρφωση του επαγόμενου διπόλου, καθώς και ο συντελεστής ξ για την ανάμειξη SOR, κατάλληλα επιλεγμένος για να εξασφαλιστεί γρήγορη σύγκλιση. Δύο πιθανές ποσότητες μπορούν να ελεγχθούν για σύγκλιση μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων k και $k - 1$: α) η διαφορά κάθε συνιστώσας διπολικής ροπής $\delta p_i^\beta = |p_i^{\beta,(k)} - p_i^{\beta,(k-1)}|$ ή β) η διαφορά ενέργειας πόλωσης του συστήματος, $\delta U^{pol} = |U_{m,c}^{pol,(k)} - U_{m,c}^{pol,(k-1)}|$. Διαπιστώσαμε ότι για $\delta p_i^\beta \leq 10^{-5}$ Debye ή $\delta U^{pol} \leq 10^{-3}$ eV και τιμή SOR $\xi = 0.9$, οι καταστάσεις πόλωσης συγκλίνουν εντός 7-13 επαναλήψεων ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα.

2.2.3. Τανυστές μοριακών και ατομικών πολωσιμότητων

Η προτεινόμενη μεθοδολογία για την παραμετροποίηση της μοριακής πολωσιμότητας γίνεται στα παρακάτω τρία βήματα:

A. Υπολογισμός μοριακών και ατομικών πολωσιμότητων από πρώτες αρχές

Η πολωσιμότητα μπορεί να ληφθεί μέσω της σχέσης του Stark, η οποία συνδέει την ενέργεια E μιας κατάστασης με ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

$$E(F) = E^0 - \mu^\beta F^\beta - \frac{1}{2} \alpha^{\beta\gamma} F^\beta F^\gamma + \dots O(F^3) \quad (2.18)$$

όπου E^0 είναι η αδιατάρακτη συνολική ενέργεια του συστήματος, μ^β είναι η μοριακή διπολική ροπή και $\alpha^{\beta\gamma}$ είναι οι συνιστώσες του μοριακού τανυστή πολωσιμότητας. Οι δείκτες β, γ υποδηλώνουν τις συνιστώσες x, y, z και οι επαναλαμβανόμενοι δείκτες υποδηλώνουν άθροισμα. Για τον υπολογισμό των συνιστωσών του τανυστή πολωσιμότητας a μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας είτε η πρώτη παράγωγος της διπολικής ροπής ως προς το ηλεκτρικό πεδίο

$$a^{\beta\gamma} = -\frac{\partial^2 E}{\partial F^\beta \partial F^\gamma} = \frac{\partial \mu^\beta}{\partial F^\gamma} \quad (2.19)$$

Η ισοτροπική πολωσιμότητα ορίζεται στη συνέχεια από το ίχνος του τανυστή πολωσιμότητας a

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(a) \quad (2.20)$$

και η ανισοτροπία

$$\Delta\alpha_0 = \sqrt{\frac{3}{2} \text{Tr}(a^2) - \frac{1}{2} [\text{Tr}(a)]^2} \quad (2.21)$$

Η ατομική πολωσιμότητα μπορεί να υπολογιστεί ως η παράγωγος της ατομικής διπολικής ροπής ως προς το ηλεκτρικό πεδίο σε αναλογία με την εξίσωση (2.19) και επομένως πρέπει να προσδιοριστούν οι ατομικές διπολικές ροπές.

Η συνολική μοριακή διπολική ροπή για ένα ουδέτερο μόριο μπορεί να υπολογιστεί σε σχέση με ένα αυθαίρετο σημείο αναφοράς:

$$\mu = \sum_i Z_i R_i + \int \rho(r) r dr \quad (2.22)$$

Εδώ, η αρχή του συστήματος συντεταγμένων είναι στο κέντρο μάζας, Z_i είναι ο ατομικός αριθμός, R_i είναι η θέση του πυρήνα, $\rho(r)$ είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων και r η ηλεκτρονιακή συντεταγμένη. Η συνολική διπολική ροπή μ , εξίσωση (2.22), μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως άθροισμα των συνεισφορών των ατομικών διπόλων [11]

$$\mu = \sum_i \mu_i \quad (2.23)$$

Τα ατομικά φορτία και τα ατομικά δίπολα μπορούν να οριστούν σε κάθε άτομο (εντός μιας μη επικαλυπτόμενης περιοχής ατομικής ολοκλήρωσης Ω_i)

$$\mu_i = q_i R_i + \int_{\Omega_i} \rho(\rho)(\rho - R_i) dr = \mu_{ic} + \mu_{ip} \quad (2.24)$$

Το ατομικό φορτίο q_i περιλαμβάνει το φορτίο των πυρήνων και την τοπική περιβάλλουσα πυκνότητα ηλεκτρονίων. Μέσα σε μια ατομική λεκάνη, η πυκνότητα ηλεκτρονίων μπορεί να πολωθεί και να συμβάλει σε μια ατομική διπολική ροπή μ_{ip} . Έτσι, το q_i δεν είναι το «κανονικό» ατομικό φορτίο το οποίο σχετίζεται με μηδενική ατομική διπολική ροπή. Ονομάζουμε μ_{ic} τη συνεισφορά του ατομικού διπολικού φορτίου και μ_{ip} τη συνεισφορά της ατομικής διπολικής πόλωσης. Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο σε ένα μόριο, η κατανομή του φορτίου διαταράσσεται, η πυκνότητα ηλεκτρονίων μπορεί να μεταφερθεί από το ένα άτομο στο άλλο και οι ατομικές θέσεις R_i μπορούν να αλλάξουν, δημιουργώντας το $\Delta\mu_{ic}$. Η κατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονίων γύρω από μια ατομική θέση θα αλλάξει και η ατομική λεκάνη που ορίζει τον όγκο του ατόμου μπορεί επίσης να αλλάξει, δημιουργώντας το $\Delta\mu_{ip}$.

Για κάθε ατομική συνεισφορά, ο όρος φορτίου εξαρτάται από την απόλυτη θέση του ατόμου (ενώ ο όρος πόλωσης δεν εξαρτάται, αφού περιγράφει μόνο τις σχετικές θέσεις του πυρήνα και του ηλεκτρονιακού νέφους). Για να αποφευχθεί αυτή η εξάρτηση, τα μερικά φορτία (σε ατομικές θέσεις i σε ένα ουδέτερο μόριο) μπορούν να μετατραπούν σε ένα άθροισμα των περιβαλλόντων φορτίων δεσμού $q_{b(ij)}$ όπου j είναι μια γειτονική δεσμευμένη ατομική θέση και η συντεταγμένη συνεισφορά στο m ορίζεται σε σχέση με το ατομικό κέντρο.

$$\mu_{ic} = \sum_{j=1}^{N_b} q_{b(ij)} (R_i - R_{b(ij)}) \quad (2.25)$$

Έτσι, το $q_{b(ij)}$ είναι η συνεισφορά στο καθαρό φορτίο του i από τον κατευθυντικό δεσμό μεταξύ των ατόμων i και j , N_b είναι ο αριθμός των δεσμών ή των κρίσιμων σημείων δεσμού που συνδέονται με το άτομο i , και το $R_{b(ij)}$ είναι η θέση του φορτίου. Αυτό μπορεί να βρίσκεται σε ένα κρίσιμο σημείο δεσμού μεταξύ του ατόμου i και του j , ωστόσο το $R_{b(ij)}$ μπορεί επίσης να βρίσκεται απλώς στη μέση μεταξύ των ατόμων, $(R_i + R_j)/2$. Το καθαρό φορτίο στα σημεία δεσμού $q_{b(ij)}$ πρέπει να προστίθεται στη συνεισφορά του ατομικού διπολικού φορτίου του αντίστοιχου ατόμου, και το $q_{b(ij)}$ συμβάλλει επίσης στο άτομο j .

$$q_i = \sum_{j=1}^{N_b} q_{b(ij)} \quad (2.26)$$

Δεδομένου ότι το $q_{b(ij)}$ περιγράφει κατευθυντικές συνεισφορές, μια αντιστροφή των i και j οδηγεί σε αλλαγή στο πρόσημο, $q_{b(ij)} = -q_{b(ji)}$. Εάν υπάρχει δακτύλιος στο μόριο, το άθροισμα όλων των φορτίων δεσμών στον δακτύλιο είναι μηδέν. Για τον προσδιορισμό των σημειακών φορτίων δεσμού, δημιουργείται και στη συνέχεια λύνεται ένα σύνολο γραμμικών εξισώσεων με βάση τον χημικό δεσμό και τους ορισμένους φυσικούς περιορισμούς. Εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο και χρησιμοποιώντας μεθόδους πεπερασμένων διαφορών, μπορούν να υπολογιστούν οι αλλαγές στο φορτίο του ατομικού διπόλου και στην πολωσιμότητα του ατομικού διπόλου.

$$a_i^{\beta\gamma} = \frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial F^\gamma} \approx \frac{\mu_i^\beta (\delta F^\gamma) - \mu_i^\beta (-\delta F^\gamma)}{2 \delta F^\gamma} \quad (2.27)$$

Στη συνέχεια, η μοριακή πολωσιμότητα μπορεί να υπολογιστεί ως το άθροισμα των επιμέρους ατομικών πολωσιμοτήτων

$$a^{\beta\gamma} = \sum_i a_i^{\beta\gamma} \quad (2.28)$$

Οι περισσότεροι κώδικες ηλεκτρονιακής δομής έχουν τη δυνατότητα υπολογισμού της μοριακής διπολικής ροπής και του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας μέσω ενός αναλυτικού ή αριθμητικού υπολογισμού. Τα ατομικά διπολικά φορτία (q_i) και η ατομική διπολική πόλωση (μ_{ip}) ελήφθησαν από τον κώδικα GDMA των Misquitta και Stone [12,13] (πολυπολικές ροπές 1^{ης} τάξης).

B. Κλασικός υπολογισμός

Από μια κλασική οπτική γωνία, το μόριο σε ουδέτερη ή φορτισμένη κατάσταση αντιμετωπίζεται ως μια συλλογή N ιστροπικών ατομικών πολωσιμότητας. Όταν το σύστημα υπόκειται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο F , επάγεται μια ατομική διπολική ροπή σε κάθε ατομική θέση σύμφωνα με τη σχέση

$$p_i^\beta = a_i \left[F_i^\beta + \sum_j D_{ij}^{\beta\gamma} p_j^\gamma \right], \quad \beta, \gamma = x, y, z. \quad (2.29)$$

Με κατάλληλη αναδιάταξη, οι συζευγμένες εξισώσεις (2.29) μπορούν να μετατραπούν σε μία ενιαία εξίσωση με τη μορφή πινάκων για ολόκληρο το σύστημα των N πολωσιμων ατομικών θέσεων

$$\mathcal{R}\mathcal{P} = \mathcal{F} \quad (2.30)$$

όπου \mathcal{P} και \mathcal{F} είναι διανύσματα $3N$ θέσεων που περιέχουν τις συνιστώσες των επαγόμενων διπόλων και του εξωτερικού πεδίου αντίστοιχα για κάθε άτομο, και \mathcal{R} είναι ένας πίνακας $3N \times 3N$ της μορφής

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^{-1} & -\mathbf{D}_{12} & \cdots & -\mathbf{D}_{1N} \\ -\mathbf{D}_{21} & \mathbf{a}_2^{-1} & \cdots & -\mathbf{D}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\mathbf{D}_{N1} & -\mathbf{D}_{N2} & \cdots & \mathbf{a}_N^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Τα διαγώνια στοιχεία του \mathcal{R} περιέχουν 3×3 τμήματα του αντίστροφου ιστροπικού (διαγώνιου) τανυστή πολωσιμότητας κάθε ατόμου, ενώ τα μη διαγώνια στοιχεία είναι οι τανυστές του διπολικού πεδίου με απόσβεση D_{ij} για τα άτομα i και j , σύμφωνα με τη σχέση (2.2.5). Γράφοντας την Εξίσωση (2.30) στη μορφή $\mathcal{P} = \mathcal{R}^{-1}\mathcal{F}$, βλέπουμε ότι ο πίνακας \mathcal{R}^{-1} αποτελεί τη γραμμική απόκριση του συστήματος υπό την επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου \mathcal{F} . Τελικά, ο μοριακός τανυστής πολωσιμότητας \mathbf{a}_{mol} υπολογίζεται αθροίζοντας όλα τα άτομα στο σύστημα, σύμφωνα με την έκφραση

$$\mathbf{a}_{mol} = \sum_{i,j}^N (\mathcal{R}^{-1})_{ij} \quad (2.32)$$

Γ. Διαδικασία βελτιστοποίησης των ατομικών πολωσιμοτήτων

Σύμφωνα με την κλασική προσέγγιση, οι απαιτούμενες παράμετροι του μοντέλου Thole είναι οι ιστροπικές ατομικές πολωσιμότητες, που χαρακτηρίζουν κάθε άτομο στο εξεταζόμενο μοριακό σύστημα, και ο συντελεστής απόσβεσης w . Εδώ χρησιμοποιήσαμε την τιμή $w = 0.39$, για τον συντελεστή απόσβεσης, όπως δίνεται στο πεδίο δυνάμεων AMOEBA [14], και ορίζουμε ένα αρχικό σύνολο ιστροπικών ατομικών πολωσιμοτήτων με βάση τις τιμές αναφοράς [14,15] που φαίνονται στον Πίνακα 2.1 για κάθε μόριο.

Πίνακας 2.1: Ατομικές πολωσιμότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των κλασικών τανυστών μοριακής πολωσιμότητας. Τα «A» και «NA» αντιπροσωπεύουν αρωματικά και μη αρωματικά άτομα.

Άτομο	Ατομική πολωσιμότητα (\AA^3)
Hydrogen A	0.696
Hydrogen NA	0.496
Carbon A	1.750
Carbon NA	1.434
Oxygen	0.837
Nitrogen	1.073
Sulfur	2.800
Fluorine	0.554

Έχοντας στη διάθεσή μας τόσο τον ταυιστή μοριακής πολωσιμότητας από πρώτες αρχές όσο και τον αντίστοιχο κλασικό ταυιστή (που περιγράφονται στις ενότητες A και B αντίστοιχα), εξάγουμε τις αντίστοιχες τιμές ιστροπικής μοριακής πολωσιμότητας a_0^{QM} και a_0^{CL} και υπολογίζουμε τη συνάρτηση σφάλματος:

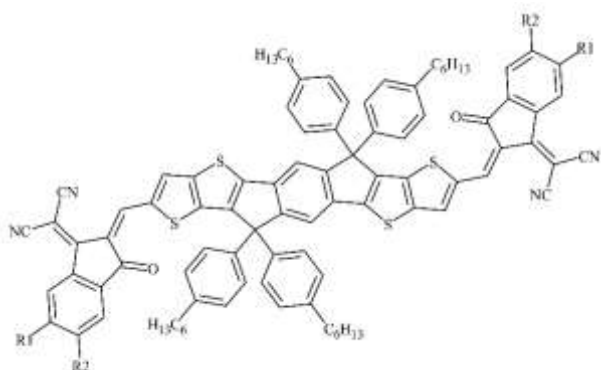
$$\chi^2 = (a_0^{QM} - a_0^{CL})^2 \quad (2.33)$$

Το νέο σύνολο ατομικών πολωσιμοτήτων $\{a\}^{new}$ που θα χρησιμοποιηθεί στην κλασική προσέγγιση (B), λαμβάνεται εφαρμόζοντας μια ομοιόμορφη κλιμάκωση στο αρχικό σύνολο $\{a\}^{initial}$ ως $\{a\}^{new} = f \cdot \{a\}^{initial}$. Ο συντελεστής κλιμάκωσης f προσδιορίζεται με τεχνικές αριθμητικής βελτιστοποίησης στη συνάρτηση σφάλματος χ^2 . Τονίζουμε εδώ ότι παρόλο που το αρχικό σύνολο είναι πάντα το ίδιο ανεξάρτητα από το μόριο ή την φορτισμένη κατάσταση που εξετάζεται, το τελικό σύνολο είναι μοναδικό για κάθε σύστημα.

2.3. Αποτελέσματα

2.3.1 Συστήματα μη φουλερενικών αποδεκτών

Στους υπολογισμούς ατομικών και μοριακών πολωσιμοτήτων εξετάστηκαν μη φουλερενικοί αποδέκτες (non-fullerene acceptors-NFAs) βασισμένοι στη δομή συγχωνευμένων δακτυλίων με τερματικές ομάδες 1,1-dicyano-methylene-3-indanone (IC). Συνολικά δέκα μοριακές δομές που περιέχουν την τερματική ομάδα IC καθώς και αλογονωμένες παραλλαγές της επιλέχθηκαν και ταξινομήθηκαν σύμφωνα με τη δομική τους ομοιότητα σε τρεις διακριτές οικογένειες. Η πρώτη οικογένεια αποτελείται από μόρια NFA με δομή A-D-A (Acceptor-Donor-Acceptor) και έναν επταμελή πυρήνα indacenodithieno[3,2-b]thiophene. Ο κύριος εκπρόσωπος αυτής της οικογένειας είναι το ITIC, το οποίο διαθέτει τέσσερις πλευρικές αλυσίδες hexylphenyl συνδεδεμένες με τον πυρήνα. Επιπλέον, εξετάστηκαν δύο επιπλέον μόρια NFA με αλογονωμένες παραλλαγές της τελικής ομάδας IC, δηλαδή το ITIC-4F και το ITIC-2Br. Οι μοριακές δομές της οικογένειας ITIC απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2.

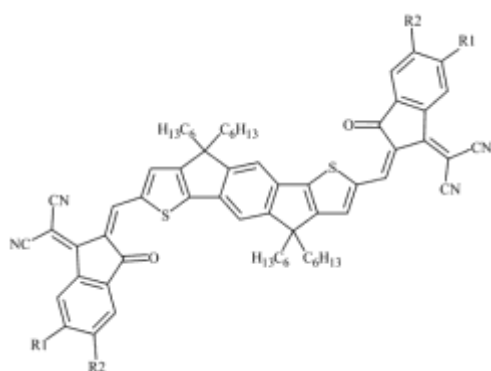


Οικογένεια ITIC. Περιλαμβάνει:

ITIC	$R_1=R_2=H$
ITIC-2Br	$R_1=H, R_2=Br$
ITIC-4F	$R_1=R_2=F$

Σχήμα 2.2: Η οικογένεια ITIC.

Τρεις μοριακές δομές ταξινομήθηκαν στη δεύτερη οικογένεια, με κύριο εκπρόσωπο το IDIC. Το IDIC έχει επίσης δομή A-D-A με πενταμελή πυρήνα indacenodithiophene και τέσσερις πλευρικές αλυσίδες. Στην ίδια οικογένεια συμπεριλήφθηκαν δύο επιπλέον μόρια NFA με αλογονωμένες παραλλαγές της τελικής ομάδας IC, δηλαδή το IDIC-4F και το IDIC-4Cl. Οι μοριακές δομές της οικογένειας IDIC απεικονίζονται στο Σχήμα 2.3.

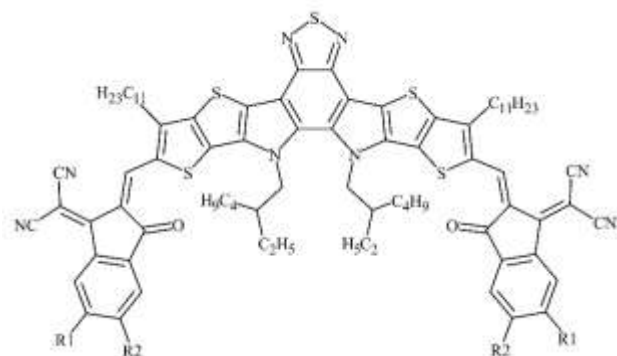


Σχήμα 2.3: Η οικογένεια IDIC.

Οικογένεια IDIC. Περιλαμβάνει:

IDIC	$R_1=R_2=H$
IDIC-4F	$R_1=R_2=F$
IDIC-4Cl	$R_1=R_2=Cl$

Η τρίτη οικογένεια περιέχει τρεις μοριακές δομές με το Y5 να είναι ο κύριος εκπρόσωπος. Σε σύγκριση με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η οικογένεια Y ακολουθεί ένα διαφορετικό μοριακό πρότυπο, όπου ο ίδιος ο πυρήνας έχει δομή D-A'-D. Περιέχει μια μονάδα benzothiadiazole με έλλειμα ηλεκτρονίων και δύο μονάδες thienothienopyrrole με περίσσεια ηλεκτρονίων. Στην ίδια οικογένεια συμπεριλήφθηκαν μόρια με αλογονωμένες παραλλαγές της τελικής ομάδας IC, συγκεκριμένα το Y5-2Cl και το Y6. Οι μοριακές δομές στην οικογένεια Y παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Η οικογένεια Y5.

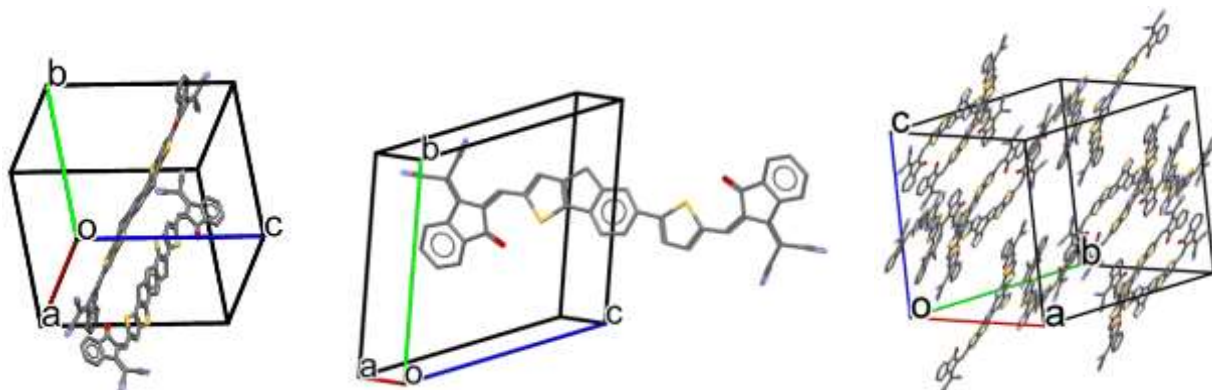
Οικογένεια Y. Περιλαμβάνει:

Y5	$R_1=R_2=H$
Y5-2Cl	$R_1=Cl, R_2=H$
Y6	$R_1=R_2=F$

Για τον υπολογισμό των ενεργειών πόλωσης και των ενεργειακών επιπέδων μεταφοράς στην στερά φάση χρησιμοποιήσαμε πειραματικά γνωστές κρυσταλλικές δομές για τους τρεις εκπροσώπους των οικογενειών, δηλαδή το ITIC [20], IDIC [21] και Y5 [22], οι οποίες ανακτήθηκαν από τη βάση κρυσταλλογραφικών δεδομένων του Cambridge [23]. Όλες ανήκουν στο μονοκλινές ή τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα. Ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει τα βασικά χαρακτηριστικά των τριων κρυσταλλικών δομών ενώ στο Σχήμα 2.5 δίνεται μια αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας για τους εκπροσώπους των τριών οικογενειών.

Πίνακας 2.2: Δεδομένα για τις κρυσταλλικές δομές των ITIC, IDIC και Y5.

	ITIC	IDIC	Y5
CCDC Number	1575971	1942951	2039693
Chemical Formula	C ₉₄ H ₈₂ N ₄ O ₂ S ₄	C ₆₆ H ₆₆ N ₄ O ₂ S ₂	C ₈₂ H ₉₀ N ₈ O ₂ S ₅
Molecular Weight	1427.87	1011.34	1379.91
Crystal type	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	I2/a
a (Å)	14.880(3)	8.6679(4)	19.1409(2)
b (Å)	15.470(3)	12.5073(7)	56.7502(7)
c (Å)	18.080(4)	13.5784(6)	24.6205(2)
α (deg)	99.27(3)	72.096(4)	90
β (deg)	101.50(3)	75.545(4)	96.7880(10)
γ (deg)	108.37(3)	88.839(4)	90
V (Å ³)	3756.7(15)	1353.88(12)	26556.5(5)
Z	2	1	12
ρ (g/cm ³)	1.262	1.240	1.035



Σχήμα 2.5: Οι μοναδιαίες κυψελίδες των ITIC, IDIC και Y5. Τα άτομα υδρογόνου και οι πλευρικές αλυσίδες δεν εμφανίζονται για λόγους σαφήνειας.

2.3.2. Μοριακές πολωσιμότητες

Για κάθε μόριο των τριών οικογενειών χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες για τον προσδιορισμό της μοριακής πολωσιμότητας.

(α) Με υπολογισμούς DFT. Αρχικά έγινε βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του κάθε μορίου με B3LYP/6-31G(d,p) και στη συνέχεια υπολογίστηκε η μοριακή πολωσιμότητα με B3LYP/6-311++G(d,p).

(β) Χρησιμοποιώντας το μοντέλο επαγόμενων διπόλων με απόσβεση Thole. Για τις ιστροπικές ατομικές πολωσιμότητες αρχικά λήφθηκαν οι ατομικές διπολικές ροπές μ_i με κατανεμημένη πολυπολική ανάλυση GDMA. Στη συνέχεια έγινε αριθμητική παραγωγή των μ_i ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο χρησιμοποιώντας ένταση πεδίου 0.001 au στις πεπερασμένες διαφορές. Κατόπιν ακολούθησε ενιαία κλιμάκωση όλων των ατομικών πολωσιμοτήτων, έτσι ώστε να αναπαράγεται από το μοντέλο Thole η ιστροπική μοριακή πολωσιμότητα που λήφθηκε από πρώτες αρχές. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τα λογισμικά Gaussian16 [16] και GDMA [12,13].

(γ) Χρησιμοποιώντας το μοντέλο επαγόμενων διπόλων με απόσβεση Thole. Για τις ιστροπικές ατομικές πολωσιμότητες χρησιμοποιήθηκαν οι ατομικές πολωσιμότητες του πεδίου δυνάμεων AMOEBA στις οποίες έγινε ενιαία κλιμάκωση έτσι ώστε να αναπαράγεται από το μοντέλο Thole η ιστροπική μοριακή πολωσιμότητα που λήφθηκε από πρώτες αρχές. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό Polar-Shift [19].

Στους Πίνακες 2.3-2.5 φαίνονται οι ιδιοτιμές λ_1 , λ_2 , λ_3 του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας, η ιστροπική πολωσιμότητα α_0 και ανιστροπία $\Delta\alpha$ για τις τρεις ανωτέρω περιπτώσεις υπολογισμού για τις τρεις οικογένειες, δηλαδή ITIC, IDIC, Y.

Πίνακας 2.3: Οι ιδιοτιμές λ_1 , λ_2 , λ_3 του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας, ιστροπική πολωσιμότητα α_0 και ανιστροπία $\Delta\alpha$ της ομάδας ITIC (σε Å³).

	λ_1	λ_2	λ_3	α_0	$\Delta\alpha$
ITIC					
Ab initio	143.1	195.4	462.1	266.9	296.3
GDMA	179.7	232.4	388.5	266.9	188.0
AMOEBA	208.5	257.3	334.8	266.9	110.4
ITIC-4F					
Ab initio	128.6	181.4	460.9	257.0	309.3
GDMA	166.7	218.3	385.9	257.0	198.5
AMOEBA	198.0	238.9	334.1	257.0	120.9
ITIC-2Br					
Ab initio	157.1	205.7	483.3	282.0	304.7
GDMA	202.5	239.0	404.6	282.0	186.5
AMOEBA	239.6	261.4	345.1	282.0	96.5

Πίνακας 2.4: Οι ιδιοτιμές λ_1 , λ_2 , λ_3 του ταυστή μοριακής πολωσιμότητας, ιστροπική πολωσιμότητα α_0 και ανισοτροπία $\Delta\alpha$ της ομάδας IDIC (σε Å³).

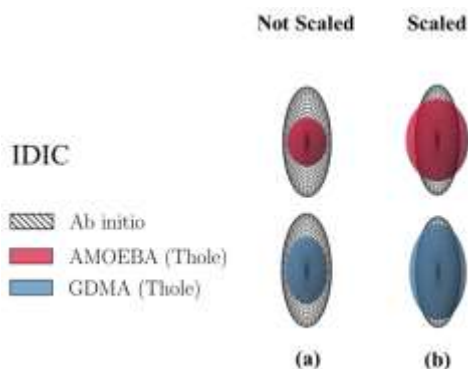
	λ_1	λ_2	λ_3	α_0	$\Delta\alpha$
IDIC					
Ab initio	89.0	141.1	346.3	192.1	235.6
GDMA	128.3	166.9	281.1	192.1	137.6
AMOEBA	149.6	185.2	241.5	192.1	80.3
IDIC-4F					
Ab initio	88.6	142.3	351.8	194.2	240.9
GDMA	128.2	168.4	286.0	194.2	142.1
AMOEBA	151.3	184.4	246.9	194.2	84.1
IDIC-4Cl					
Ab initio	92.2	155.0	381.5	209.6	263.6
GDMA	134.3	181.9	312.5	209.6	159.8
AMOEBA	159.0	198.9	270.8	209.6	98.1

Πίνακας 2.5: Οι ιδιοτιμές λ_1 , λ_2 , λ_3 του ταυστή μοριακής πολωσιμότητας, ιστροπική πολωσιμότητα α_0 και ανισοτροπία $\Delta\alpha$ της ομάδας Y (σε Å³).

	λ_1	λ_2	λ_3	α_0	$\Delta\alpha$
Y5					
Ab initio	112.8	228.2	415.7	252.2	264.7
GDMA	148.9	254.5	353.3	252.2	177.0
AMOEBA	171.8	270.3	314.6	252.2	126.5
Y6					
Ab initio	114.0	237.5	417.9	256.5	264.7
GDMA	149.4	266.6	353.5	256.5	177.4
AMOEBA	174.0	282.2	313.2	256.5	126.5
Y5-2Cl					
Ab initio	112.0	242.5	432.4	262.3	279.1
GDMA	148.5	273.2	365.1	262.3	188.3
AMOEBA	169.0	286.8	331.0	262.3	145.0

Σε όλες τις περιπτώσεις η ενιαία κλιμάκωση των ατομικών πολωσιμοτήτων εξασφαλίζει ότι η ιστροπική πολωσιμότητα α_0 ταιριάζει ακριβώς με την αντίστοιχη τιμή που λήφθηκε από πρώτες αρχές. Παρατηρείται όμως ότι η ανισοτροπία $\Delta\alpha$ δεν αναπαράγεται ακριβώς. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η ενιαία κλιμάκωση των ατομικών πολωσιμοτήτων εξαρτάται από μια μόνο παράμετρο. Οι τιμές ανισοτροπίας από το κλασικό μοντέλο Thole είναι πάντα μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές πρώτων

αρχών καθώς το πρώτο υποθέτει ιστροπική συμπεριφορά. Επιπλέον εξετάζοντας την ανιστροπία $\Delta\alpha$ για τις περιπτώσεις ατομικών πολωσιμοτήτων GDMA και AMOEBA παρατηρούμε ότι η δεύτερη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση από τις τιμές πρώτων αρχών, έως και 65%. Οι ατομικές πολωσιμότητες GDMA επίσης δίνουν μεγάλες αποκλίσεις από τις τιμές πρώτων αρχών, όμως σαφώς μικρότερες από τις τιμές AMOEBA. Η παρατήρηση αυτή είναι συστηματική και αφορά όλα τα μοριακά συστήματα που εξετάστηκαν. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται το ελλειψοειδές που δημιουργείται από τις ιδιοτιμές του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας για την περίπτωση του IDIC. Το ελλειψοειδές υποεκτιμάται και στις δυο μεθόδους GDMA, AMOEBA αν δεν γίνει η ενιαία κλιμάκωση των ατομικών πολωσιμοτήτων (Σχήμα 2.6α). Μετά την κλιμάκωση (Σχήμα 2.6β) είναι φανερό ότι το ελλειψοειδές GDMA προσαρμόζεται καλύτερα, δίνοντας βελτιωμένη ανιστροπία. Τέλος, προκύπτει ότι η αλογόνωση των τερματικών ομάδων κατά κανόνα αυξάνει την ιστροπική μοριακή πολωσιμότητα αλλά και την ανιστροπία, με τα βαρύτερα αλογόνα να επάγουν μεγαλύτερες αλλαγές.



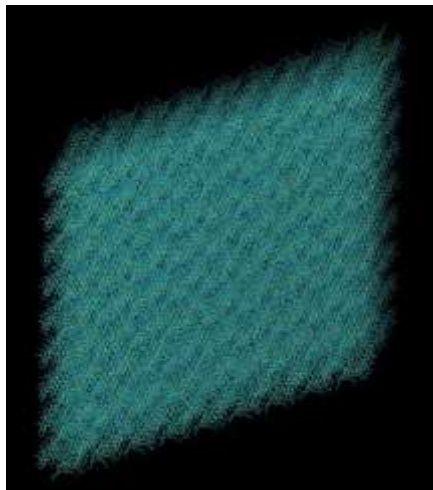
Σχήμα 2.6: Το ελλειψοειδές που δημιουργείται από τις ιδιοτιμές του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας του IDIC σε σύγκριση με τις *ab initio* ιδιοτιμές. (a) μοντέλο Thole χωρίς κλιμάκωση, (b) μοντέλο Thole με κλιμάκωση

2.3.3 Ενέργειες πόλωσης

2.3.3.1 Δημιουργία θερμικά διαταραγμένων κρυσταλλικών δομών

Χρησιμοποιήθηκε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής για να δημιουργηθούν θερμικά διαταραγμένες κρυσταλλικές δομές σε θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά, κατασκευάστηκαν υπολογιστικά κελιά με διαστάσεις περίπου 10 nm αντιγράφοντας την πειραματική μοναδιαία κυψελίδα κατά μήκος των τριών διανυσμάτων της. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1 atm, χρησιμοποιώντας ανιστροπική σύζευξη πίεσης στα τρία διανύσματα των κελιών. Τα κελιά εξισορροπήθηκαν για χρόνο 10 ns. Η μέθοδος Particle Mesh Ewald με διαμέριση 1 Å χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ενώ η απόσταση αποκοπής για τις αλληλεπιδράσεις μη συνδεδεμένων ατόμων τέθηκε στα 10 Å. Ο αλγόριθμος SHAKE χρησιμοποιήθηκε για τον περιορισμό του μήκους των δεσμών μεταξύ βαρέων ατόμων και υδρογόνου στις τιμές ισορροπίας τους. Το χρονικό βήμα ήταν 1 fs και οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό NAMD [6]. Στο Σχήμα 2.7 φαίνεται

για αναπαράσταση του υπολογιστικού κελιού για το θερμικά διαταραγμένο κρυσταλλικό σύστημα IDIC στους 300 K, το οποίο περιέχει 1053 μόρια.



Σχήμα 2.7: Αναπαράσταση του θερμικά διαταραγμένου κρυσταλλικού συστήματος IDIC στους 300 K. Το υπολογιστικό κελί περιέχει 1053 μόρια.

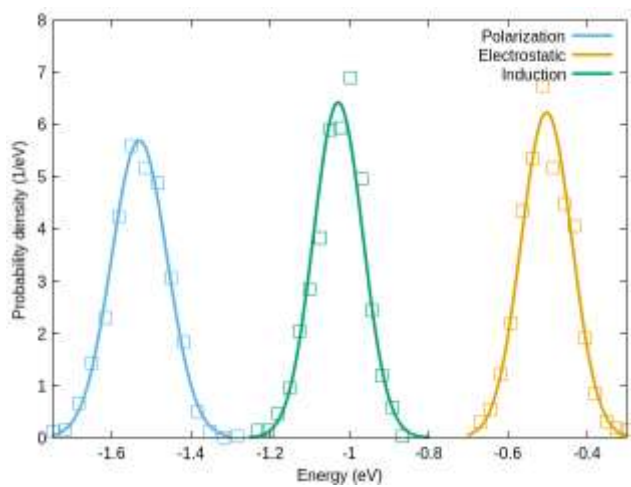
2.3.3.2 Ενέργειες πόλωσης και ενεργειακά επίπεδα μεταφοράς φορτίου στην στερεά φάση.

Οι ενέργειες πόλωσης P_- υπολογίστηκαν για τα τρία θερμικά διαταραγμένα κρυσταλλικά συστήματα ITIC, IDIC και Y5 με δύο τρόπους.

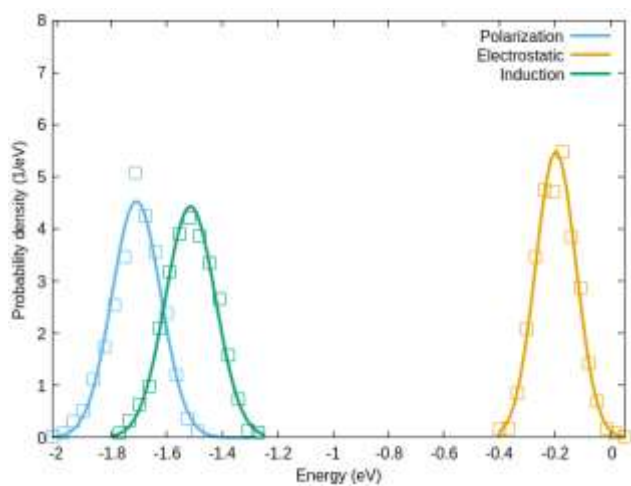
(α) Χρησιμοποιώντας ατομικές πολωσιμότητες GDMA μετά από ενιαία κλιμάκωση.

(β) Χρησιμοποιώντας ατομικές πολωσιμότητες AMOEBA επίσης μετά από ενιαία κλιμάκωση

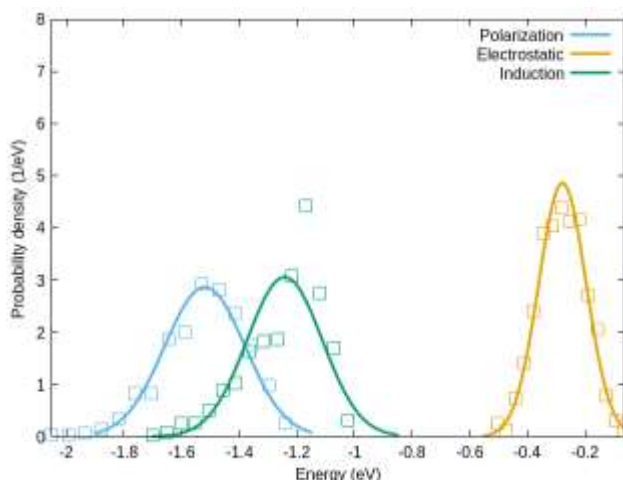
Στα Σχήματα 2.8-2.10 παρουσιάζονται οι πυκνότητες καταστάσεων για την περίπτωση (α) για τα τρία μόρια ITIC, IDIC και Y5, καθώς και οι επιμέρους συνεισφορές, ηλεκτροστατική και επαγωγική. Όπως φαίνεται στα σχήματα, και στις τρεις περιπτώσεις η επαγωγική συνεισφορά είναι η πλέον σημαντική. Επιπλέον, στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται οι ενέργειες πόλωσης P_- για τους δυο διαφορετικούς τρόπους υπολογισμού μαζί με την ενεργειακή αταξία. Παρατηρείται ότι η ενεργειακή αταξία αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε από το απλό σύστημα IDIC με πέντε δακτυλίους στον πυρήνα, στο πιο σύνθετο ITIC με επτά δακτυλίους στον πυρήνα και μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες. Τέλος τη μεγαλύτερη ενεργειακή αταξία παρουσιάζει το Y5 με το μεγαλύτερο πλήθος δακτυλίων στον πυρήνα, αλλά και πιο σύνθετη δομή πλευρικών αλυσίδων.



Σχήμα 2.8: Πυκνότητα καταστάσεων για το θερμικά διαταραγμένο κρυσταλλικό σύστημα IDIC στους 300K με ατομικές πολωσιμότητες GDMA.



Σχήμα 2.9: Πυκνότητα καταστάσεων για το θερμικά διαταραγμένο κρυσταλλικό σύστημα ITIC στους 300K με ατομικές πολωσιμότητες GDMA.



Σχήμα 2.10: Πυκνότητα καταστάσεων για το θερμικά διαταραγμένο κρυσταλλικό σύστημα Y5 στους 300K με ατομικές πολωσιμότητες GDMA.

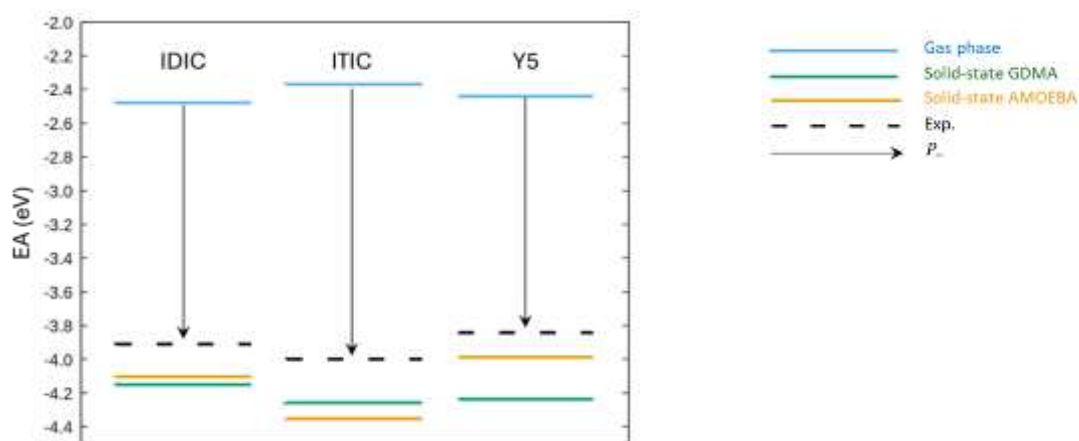
Πίνακας 2.6: Ενέργειες πόλωσης και ενεργειακή αταξία υπολογισμένες με το κλασικό μοντέλο επαγόμενων διπόλων με απόσβεση Thole για τις περιπτώσεις όπου για τις ατομικές πολωσιμότητες χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές GDMA ή AMOEBA.

	GDMA		AMOEBA	
	P_- (eV)	Αταξία (eV)	P_- (eV)	Αταξία (eV)
IDIC	-1.53	0.070	-1.51	0.057
ITIC	-1.71	0.088	-1.76	0.111
Y5	-1.52	0.139	-1.38	0.084

Τέλος, υπολογίστηκε η ηλεκτρονική συγγένεια στην στερεά φάση EA_s λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτρονική συγγένεια EA_g του απομονωμένου μορίου καθώς και τη συνεισφορά πόλωσης P_- . Η EA_g λήφθηκε από υπολογισμούς CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Η συνεισφορά P_- δίνεται από την έναρξη της πυκνότητας καταστάσεων, δηλαδή σε απόσταση -2σ από τη μέση τιμή της, όπου σ είναι η ενεργειακή αταξία. Τα υπολογισμένα ενεργειακά επίπεδα στην στερεή φάση ακολουθούν την τάση των βιβλιογραφικών πειραματικών τιμών. Η συμφωνία με τις πειραματικές τιμές είναι καλή με το ITIC να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση ≈ 0.4 eV. Εδώ, τα δύο σχήματα ατομικών πολωσιμότητων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Στο Σχήμα 2.12 δίνεται μια αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων EA_g (μπλε γραμμή) μαζί με τα ενεργειακά επίπεδα της στερεής φάσης EA_s (πράσινο GDMA, πορτοκαλί AMOEBA).

Πίνακας 2.7: Ηλεκτρονιακή συγγένεια για τα τρία συστήματα που μελετήθηκαν. Παρατίθενται τιμές για απομονωμένα μόρια (EA_g), την στερεά φάση (EA_s) για την περίπτωση πολωσιμότητας GDMA και AMOEBA, καθώς και οι διαθέσιμες πειραματικές τιμές EA_{exp} από τη βιβλιογραφία

	EA_g (eV)	EA_s GDMA(eV)	EA_s AMOEBA (eV)	EA_{exp} (eV)
ITIC	2.37	4.26	4.35	3.83 [24]
IDIC	2.48	4.15	4.10	3.91 [25]
Y5	2.44	4.24	3.94	3.87 [24]



Σχήμα 2.12: Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων για τους τρεις μη φουλερενικούς αποδέκτες IDIC, ITIC και Y5.

2.4 Συμπεράσματα

Υπολογίστηκαν οι ενέργειες πόλωσης για τρεις τυπικούς μη φουλερενικούς αποδέκτες, ITIC, IDIC, Y5, χρησιμοποιώντας το κλασικό μοντέλο επαγόμενων διπόλων με απόσβεση Thole. Για τις ατομικές πολωσιμότητες δοκιμάστηκαν δύο σχήματα. Στο πρώτο οι ατομικές πολωσιμότητες λήφθηκαν από καταναμημένη πολυπολική ανάλυση GDMA ενώ στο δεύτερο χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές από το πεδίο δυνάμεων AMOEBA. Και στα δύο σχήματα εφαρμόστηκε ενιαία κλιμάκωση έτσι ώστε η ιστροπική μοριακή πολωσιμότητα να είναι σε συμφωνία με υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Και τα δύο σχήματα αναπαρήγαγαν ακριβώς την ιστροπική μοριακή πολωσιμότητα, όμως το σχήμα AMOEBA παρουσίασε τις μεγαλύτερες αποκλίσεις στην ανισοτροπία. Για να διαπιστωθεί κατά πόσον η συμπεριφορά αυτή είναι συστηματική, η διαδικασία επαναλήφθηκε σε αλογονωμένες παραλλαγές των ανωτέρω τριών μη φουλερενικών αποδεκτών. Σε όλες τις περιπτώσεις η ανισοτροπία του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας με το σχήμα GDMA είναι βελτιωμένη σε σχέση με το σχήμα AMOEBA. Οι ενέργειες πόλωσης των τριών μορίων είναι της τάξης του -1.5 eV ενώ τη μεγαλύτερη συνεισφορά παρουσιάζει η επαγωγική συνιστώσα. Τα υπολογισμένα ενεργειακά επίπεδα στην στερεή φάση ακολουθούν την τάση των βιβλιογραφικών πειραματικών τιμών. Η συμφωνία με τις πειραματικές τιμές είναι καλή με το ITIC να παρουσιάζει τη

μεγαλύτερη απόκλιση ≈ 0.4 eV ενώ τα δύο σχήματα ατομικών πολωσιμοτήτων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

2.5. Βιβλιογραφία

- [1] G. D'Avino et al., Electrostatic phenomena in organic semiconductors: fundamentals and implications for photovoltaics, *J. Phys. Condens. Matter* **28.43** (2016): 433002.
- [2] Shi, Yue, et al. "Polarizable atomic multipole-based AMOEBA force field for proteins." *Journal of chemical theory and computation* **9.9** (2013): 4046-4063.
- [3] J. Sala et al., The polarizable point dipoles method with electrostatic damping: implementation on a model system, *J. Chem. Phys.* **133** (2010):234101.
- [4] P.T. Van Duijnen et al., Molecular and atomic polarizabilities: Thole's model revisited, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998):2399.
- [5] Toukmaji, Abdulnour Y., and John A. Board Jr. "Ewald summation techniques in perspective: a survey." *Computer Physics Communications* **95.2-3** (1996): 73-92.
- [6] Phillips, James C., et al. " Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD NAMD." *J. Chem. Phys.* **153** (2020):044130.
- [7] B. T. Thole, Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction, *Chem. Phys.* **59.3** (1981): 341-350.
- [8] P. T. Van Duijnen, and M. Swart. Molecular and atomic polarizabilities: Thole's model revisited, *J. Phys. Chem. A* **102.14** (1998): 2399-2407.
- [9] Ren, Pengyu, and Jay W. Ponder. "Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation." *The Journal of Physical Chemistry B* **107.24** (2003): 5933-5947.
- [10] Young, David. "Iterative methods for solving partial difference equations of elliptic type." *Transactions of the American Mathematical Society* **76.1** (1954): 92-111.
- [11] E. Heid et al. Evaluating excited state atomic polarizabilities of chromophores, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018): 8554-8563.
- [12] A. J. Misquitta et al. Distributed polarizabilities obtained using a constrained density-fitting algorithm, *J. Chem. Phys.* **124** (2006):024111.
- [13] A. J. Stone, Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets, *J. Chem. Theory Comput.* **1** (2005): 1128–1132.
- [14] J.W. Ponder, C. Wu, P. Ren et al., Current status of the AMOEBA polarizable force field. *J Phys Chem B.* **114** (2010): 2549-2564.
- [15] P. Ren, C. Wu and J. W. Ponder, Polarizable Atomic Multipole-Based Molecular Mechanics for Organic Molecules, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011), Supporting Information: AMOEBA Force Field parameterization protocol.
- [16] Gaussian 16 Revision C.01. M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
- [17] B. T. Thole, Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction, *Chem. Phys.* **59** (1981): 341-350.
- [18] P. T. Van Duijnen, and M. Swart. Molecular and atomic polarizabilities: Thole's model revisited, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998): 2399-2407.
- [19] K. Kaklamanis et al. Polar Shift: Charge carrier polarization energies in organic electronic materials, *Comp. Phys. Commun.* **315** (2025): 109700.
- [20] G. Han et al., Terminal π - π Stacking determines three-dimensional molecular packing and isotropic charge transport in an A- π -A electron acceptor for non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. C.* **5** (2017):4852.

- [21] P. Mondelli et al. Meta-analysis: The molecular organization of non-fullerene acceptors. *Mater. Horiz.* 7 (2020):1062.
- [22] G. Li et al., Systematic Merging of Nonfullerene Acceptor π -Extension and Tetrafluorination Strategies Affords Polymer Solar Cells with >16% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* 16 (2021):6123.
- [23] C. R. Groom et al., The Cambridge structural database. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 72 (2016):171.
- [24] J. Bertrandie et al., The Energy Level Conundrum of Organic Semiconductors in Solar Cells, *Advanced Materials* 34 (2022):2202575.
- [25] Y. Lin et al., A Facile Planar Fused-Ring Electron Acceptor for As-Cast Polymer Solar Cells with 8.71% Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016):2973–2976.