FIRST PRINCIPLES EXPLORATION OF ELECTRONIC PROPERTY MODULATION IN LOW-DIMENSIONAL MATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

KIRAN YADAV

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JUNE 2024

FIRST PRINCIPLES EXPLORATION OF ELECTRONIC PROPERTY MODULATION IN LOW-DIMENSIONAL MATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS

by

KIRAN YADAV

Department of Materials Science and Engineering

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JUNE 2024

Dedicated to My Grandparents

Certificate

This is to certify that the thesis entitled **"First Principles Exploration of Electronic Property Modulation in Low-Dimensional Materials for Energy Applications"**, submitted by **Kiran Yadav** to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Materials Science and Engineering department, is a record of the original, bonafide research work carried out by her under my supervision and guidance. The thesis has reached the standards fulfilling the requirements of the regulations related to the award of the degree.

The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma to the best of our knowledge.

Prof. Nirat Ray
Assistant Professor
Department of Materials Science and Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Acknowledgements

First of foremost, I would like to sincerely thank my advisor, Dr. Nirat Ray for giving me the opportunity to join her research group. Her extraordinary patience and unwavering belief in me were invaluable throughout my journey, without her constant guidance and support this thesis would not have been possible. I would also like to extend my deep appreciation to DMSE Head, Prof. Rajesh Prasad and my student research committee members Prof. Josemon Jacob, Prof. Sameer Sapra, Dr. Ankur Goswami, and external expert Prof. Shubhasis Ghosh (from JNU). I sincerely acknowledge their generosity in sharing their expertise and valuable time. I extend my gratitude to all other staff and members of DMSE for making my journey smooth and manageable.

A special thanks to my fellow labmates as well as batchmates for adding humor to challenging moments with their upbeat sarcasm.

I shall forever be indebted to my family for always showering boundless love, care and blessings on me - Thank you!

I sincerely acknowledge the High-Performance Computing (HPC) facility at IITD for providing the computational support essential for my research work. Furthermore, I am grateful to the Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) for their research funding, granted under number 09/086(1415)/2019-EMR-I.

Kiran Yadav

Abstract

Low-dimensional materials, where the motion of charge carriers is confined in one or more dimensions, typically at the scale of the de-Broglie wavelength, possess unique quantum effects and increased surface-to-volume ratios, and have emerged as competitive options for energy-related devices. The role of dimensionality has been explored in a vast range of materials ranging from perovskite materials driving solar cell applications to lightweight conducting materials for portable energy storage. This thesis is divided into two main parts, with an overarching goal of contributing valuable insights into the interplay of dimensionality and electronic properties using density functional theory (DFT).

The first half explores the structure and electronic properties of aluminene, a two-dimensional layer of Aluminium. While two-dimensional (2D) semiconductors have received a lot of attention, the prospect of creating 2D metallic structures has picked up pace recently owing to theoretical and experimental studies in the area. We investigate the structure and stability of 2D aluminene sheets and nanoribbons, crystallizing in a honeycomb like lattice, and explore its potential application as anodes for metal-ion batteries and also for hydrogen storage. The second half of the thesis shifts its focus to low-dimensional perovskite materials, characterized by the essential ABX_3 structural archetype. These materials play a crucial role in various technologically significant properties such as ferroelectricity, piezoelectricity, superconductivity, and photochemical behavior. The soft nature of the perovskites can easily be modulated by the application of strain, and we explore the coupling between dimensionality and strain. Our findings would contribute to the advancement of sustainable technologies and the development of more efficient and resilient energy materials and solutions.

सार

निम्न-आयामी सामग्री, जहाँ चार्ज वाहकों की गति एक या अधिक आयामों में सीमित होती है, आमतौर पर डी-ब्रोगली तरंग दैर्ध्य के पैमाने पर, अद्वितीय क्वांटम प्रभाव और बढ़े हुए सतह-से-आयतन अनुपात रखते हैं, और ऊर्जा-संबंधी उपकरणों के लिए प्रतिस्पर्धी विकल्प के रूप में उभरे हैं। आयामीयता की भूमिका को व्यापक रूप से विभिन्न सामग्रियों में खोजा गया है, जो सौर सेल अनुप्रयोगों को संचालित करने वाली पेरोव्स्काइट सामग्रियों से लेकर पोर्टेबल ऊर्जा भंडारण के लिए हल्के चालक सामग्री तक हैं। यह शोध प्रबंध दो मुख्य भागों में विभाजित है, जिसका मुख्य उद्देश्य घनत्व कार्यात्मक सिद्धांत (DFT) का उपयोग करके आयामीयता और इलेक्ट्रॉनिक गुणों के बीच के संबंध में महत्वपूर्ण अंतर्दृष्टि प्रदान करना है।

पहला भाग एल्युमिनीन, एल्यूमिनियम की द्वि-आयामी परत की संरचना और इलेक्ट्रॉनिक गुणों की जांच करता है। जबकि द्वि-आयामी (2D) अर्धचालकों ने काफी ध्यान आकर्षित किया है, द्वि-आयामी धातु संरचनाएँ बनाने की संभावना हाल ही में इस क्षेत्र में सैद्धांतिक और प्रायोगिक अध्ययनों के कारण गति पकड़ रही है। हम 2D एल्युमिनीन शीट्स और नैनोरिबन की संरचना और स्थिरता की जांच करते हैं, जो एक मधुकोश जैसी जाली में क्रिस्टलीकृत होते हैं, और इसे धातु-आयन बैटरियों के लिए एनोड और हाइड्रोजन भंडारण के लिए संभावित अनुप्रयोग के रूप में इसके संभावनाओं का पता लगाते हैं।

शोध प्रबंध का दूसरा भाग निम्न-आयामी पेरोव्स्काइट सामग्रियों पर ध्यान केंद्रित करता है, जिनकी विशेषता आवश्यक ABX_3 संरचनात्मक आर्किटाइप है। इन सामग्रियों का विभिन्न तकनीकी रूप से महत्वपूर्ण गुणों जैसे फेरैइलेक्ट्रिसिटी, पाईजोइलेक्ट्रिसिटी, सुपरकंडक्टिविटी, और प्रकाश रासायनिक व्यवहार में महत्वपूर्ण भूमिका होती है। पेरोव्स्काइट्स की कोमल प्रकृति को आसानी से तनाव के अनुप्रयोग द्वारा मॉड्यूलेट किया जा सकता है, और हम आयामीयता और तनाव के बीच के युग्मन की खोज करते हैं। हमारे निष्कर्ष स्थायी प्रौद्योगिकियों की प्रगति और अधिक कुशल और लचीली ऊर्जा सामग्री और समाधानों के विकास में योगदान देंगे।

Contents

List of Figures

List of Tables