



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JAANA MÄENPÄÄ
KULLAN, NCCO:N JA VISMUTTITELLURIDIN ELEKTRONISET
RAKENTEET LASKENNALLISELLA MENETELMÄLLÄ

Diplomityö

Tarkastajat: professori Helge Lem-
metyinen ja yliopiston lehtori Matti
Lindroos
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvos-
ton kokouksessa 3. kesäkuuta 2015

TIIVISTELMÄ

JAANA MÄENPÄÄ: Kullan, NCCO:n ja vismuttiteelluridin elektroniset rakenteet laskennallisella menetelmällä

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 63 sivua

Heinäkuu 2015

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Pääaine: Kemia

Tarkastajat: Professori Helge Lemmetyinen

Yliopiston lehtori Matti Lindroos

Avainsanat: Elektroniset rakenteet, Wien 2k, energiavyöt, tilatiheys, elektronitiheys, fermienergia, rakenne, orbitaalit, Kulta, Au, metalli, johtavuus, NCCO, suprajohde, suprajohtavuus, vismuttiteelluridi, Bi_2Te_3 , topologinen eriste

Kiinteän aineen elektronirakenne ja muut ominaisuudet määräytyvät elektronien ja ytimien Schrödingerin yhtälöstä. Kiderakenne määrittää atomien järjestyksen kiteisessä aineessa. Kiderakenteesta puhuttaessa on helpointa puhua sen pienimmästä toistuvasta rakenteesta eli alkeiskopista. Atomit pyrkivät asettumaan hilarakenteeseen mahdollisimman tiiviisti eli energieettisesti edullisimpaan konfiguraatioon. Symmetriaominaisuuksien perusteella hilat voidaan jakaa seitsemään eri kideluokkaan, jotka edelleen muodostavat 14 perushilatyyppeä eli Bravais'n hilaa, ja joiden erilaisia variaatioita on 230 kappaletta. Bravais'n hilat näyttävät kaikista hilapisteistä tarkasteltuina samanlaisilta. Bravais'n hilat määritellään kolmen hilavektorin a , b ja c sekä näiden välisten kulmien α , β ja γ avulla.

Schrödingerin yhtälö on differentiaaliyhtälö, joka liittyy systeemin energian sen hiukasten avaruuskoordinaatteihin. Atomiorbitaalit esittävät elektronin mahdollisia aaltofunktioita kuvaten ydintä kiertävien elektronien todennäköistä sijaintia. Atomiorbitaalit saadaan ratkaistua Schrödingerin yhtälön avulla. Koska vedynkaltaisen (yksielektronisen) atomin elektroni voi liikkua kolmiulotteisessa avaruudessa vapaasti, on jokainen atomiorbitaali määritetty kolmen kvanttiluvun, pää-, sivu- ja magneettisen kvanttiluvun, avulla.

Elektronien vyöteoria antaa yksinkertainen selityksen erityyppisten kiinteiden aineiden sähköisille ominaisuuksille. Kiinteiden aineiden vyörakenne voidaan määrittää WIEN 2k-ohjelman avulla. WIEN 2k:lla voi määrittää myös muita kiinteiden aineiden elektronisia rakenteita, kuten elektronitiheyden ja tilatiheyden. Ohjelmaa käytettäessä tulee tietää aineen kiderakenne, molekyylikaava ja kaavan atomien avaruudellinen sijainti kiteessä. Suoritettujen laskujen perusteella ohjelma laskee pienimolekulaaristen kemiallisten yhdisteiden elektroniset rakenteet oikein. Vyökuvaa määritettäessä, WIEN 2k:n avulla, voi selvittää eri alkuaineiden vaikutukset vyökuvaan, sekä tarkemmin eri atomien eri orbitaalien vaikutukset. Ohjelma on suunniteltu ei-relativististen ja relativististen vöiden laskemiseen, mutta sen avulla pystyy laskemaan myös Muffin'n mallin vyöt.

ABSTRACT

JAANA MÄENPÄÄ: Gold, NCCO and bismuth tellurides electronic structures by computational method

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 63 pages

July 2015

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Chemistry

Examiner: Professor Helge Lemmetyinen

University Lecturer Matti Lindroos

Keywords: Electrical structures, Wien 2k, energy bands, density of states, electron density, Fermi energy, structure, orbitals, Gold, Au, metal, conductivity, NCCO, superconductor, superconductivity, bismuth telluride, Bi_2Te_3 , topological insulator

Electronic structure and other properties of the solid is determined by the electrons and nuclei Schrödinger equation. The crystal structure determines the order of atoms in a crystal. When we talk about the crystal structure, it is easiest to talk about the smallest repetitive structure of it, called the unit cell. Atoms tend to settle in the lattice structure as tightly as possible ergo energetically most favorable configuration. Based on the symmetrical properties, lattices can be divided into seven different crystal classes, which still forms 14 basic lattice types called Bravais lattices, and which have 230 different space groups. Bravais lattices looks similar on all lattice points. Bravais lattices are defined by three lattice vectors a , b and c , and the angles between them α , β and γ .

Schrödinger equation is the differential equation which connects the energy of the system to its particles space coordinates. Atomic orbitals describes the possible wave functions of electron by describing the likely position of the electrons around core. Atomic orbital can be solved by the Schrödinger equation. Because the electron of hydrogen-like (one-electron) atom can move freely in three dimensional space, is each atomic orbital determined by three quantum number, principal, azimuthal and magnetic.

Band theory of electrons gives a simple explanation for the electrical properties of different types of solids. Band structures of solids can be determined by program called WIEN 2k. WIEN 2k can also determine other electronic structures of solids, such as electron density and the density of states. Using the program, you will need to know the crystal structure, molecular formula, and the space coordinates of atoms in the crystal. Based on the runned calculations, program calculates the electronic structures of small chemical molecules properly. Determining energy bands, by WIEN 2k, you may find out effects of different chemical elements to the bands, and more closely different orbitals of various atoms. The program is designed to calculate non-relativistic and relativistic bands, but it is also possible to calculate the Muffin'n bands with it.

ALKUSANAT

Tämän diplomityön tarkoituksena oli tutustua WIEN 2k-laskuohjelmaan ja sen käyttöön ja sekä soveltaa sitä kullin ja joidenkin pienimolekulaaristen kemiallisten yhdisteiden energiavöiden energioiden laskentaan. Kokeelliset mittaukset suoritettiin kesällä 2014 ja tulosten laskennallinen analysointi ja kirjoittaminen seuraavana keväänä.

Haluan kiittää työn tarkastajia Helge Lemmetyistä ja Matti Lindroosia mahdollisuudesta toteuttaa diplomityöni tästä aiheesta ja heidän ohjauksestaan. Haluan kiittää myös Minna Ärrälää hänen tuestaan työlle, perhettäni saamastani tuesta kiireisinä kouluaikoina sekä esimiestäni Helena Oralia positiivisuudestaan koulutyötäni kohtaan ja joustavuudesta työvuoroissa. Erityiskiitokset myös pikku-Iinekselle.

Tampereella, 20.7.2015

Jaana Mäenpää

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEOREETTINEN TAUSTA	3
2.1	Kiderakenteet	3
2.2	Orbitaalit.....	6
2.3	Energiavyömalli	12
2.4	Elektronitiheys	15
2.5	Tilatiheys.....	15
2.6	Metallien johtavuus	16
2.6.1	Kulta.....	16
2.6.2	Suprajohtavuus.....	17
2.6.3	NCCO.....	18
2.6.4	Topologiset eristeet	18
2.6.5	Bi_2Te_3	18
2.7	Wien 2k toimintaperiaate	19
2.7.1	Ei-relativistiset laskut.....	20
2.7.2	Relativistiset laskut	20
2.7.3	Muffin-tin approksimaatio	21
3.	TYÖN SUORITUS	22
3.1	Aineen rakenteen määrittäminen.....	22
3.1.1	Kulta.....	22
3.1.2	NCCO.....	24
3.1.3	Bi_2Te_3	26
3.2	Laskujen pohjustus	28
3.3	Elektronitiheyden laskeminen	29
3.4	Tilatiheyden laskeminen	30
3.5	Energiavöiden laskeminen	31
3.6	Eri laskutapojen käyttö.....	33
4.	TULOKSET	35
4.1	Kulta.....	35
4.1.1	Elektronitiheys	35
4.1.2	Tilatiheys.....	36
4.1.3	Energiavyöt	37
4.2	NCCO.....	39
4.2.1	Elektronitiheys	39
4.2.2	Tilatiheys.....	40
4.2.3	Energiavyöt	41
4.3	Bi_2Te_3	46
4.3.1	Elektronitiheys	46
4.3.2	Tilatiheys.....	46

4.3.3 Energiavyöt	48
5. YHTEENVETO	53
LÄHTEET	55

LYHENTEET JA MERKINNÄT

APW	Augment Plane Wave method eli Laajennetun tasoallion menetelmä
Au	Kulta
BCC	body-centered cubic eli tilakeskinen kuutiollinen hilarakenne
BCS	Microscopic theory of superconductivity eli Mikroskooppinen teoria suprajohtavuudelle
Bi	Vismutti
Bi ₂ Te ₃	Vismuttitelluridi, topologinen eriste
Cu	Kupari
CuO ₄	Kuparioksidi
DFT	Density functional theory eli Tiheysfunktionaaliteoria
DOS	Density of States eli Tilatiheys
E	Energia
E _f	Fermienergia
e	Elektronin varaus
ε ₀	Tyhjiön permittiivisyys
FCC	Face-Centered Cubic eli pintakeskinen kuutiollinen hilarakenne
GGA	Generalized gradient approximation eli Yleinen gradientti approksimaatio
ħ	Planckin vakio
H _c	Suprajohteen kriittinen magneettikentän voimakkuus
Initso	WIEN 2k:n aliohjelma, joka auttaa alustamaan spin-orbitaali-laskut
l	Sivukvanttiluku
LAPW	The linearized augment plane wave method eli Linerisoitu laajennettu tasoalto menetelmä
LAPW0	WIEN 2k:n aliohjelma, joka alustusvaiheessa luo potentiaalitiheydestä
LAPW1	WIEN 2k:n aliohjelma, joka laskee valenssivyöt alustusvaiheessa
LAPW2	WIEN 2k:n aliohjelma, joka laskee valenssitiheydet ominaisvektoreista alustusvaiheessa
LAPWSO	WIEN 2k:n aliohjelma, joka laskee spin-orbitaali korjauksen
LSDA	Local spin density approximation eli Paikallinen spin-tiheys – approksimaatio
m	massa
m _e	Elektronin massa
m _l	magneettinen kvanttiluku
n	Pääkvanttiluku
NCCO	Suprajohde, joka sisältää neodyymiä (Nd), kuparia (Cu), happea (O) ja lisäksi voi sisältää ceriumia (Ce), molekyylikaava on Nd _{2-x} Ce _x CuO _{4+δ}
Nd	Neodyymi
O	Happi
r	Etäisyys
RMT	Rigid Muffin-Tin eli Muffin-tin approksiomaatiomallin säde
SC	Simple Cubic eli yksinkertainen kuutiollinen hilarakenne
SCF	The Self-Consistency Cycle eli Itseytyvä sykli

So	Spin-orbit eli spin-orbitaali
τ	Relaksaatioaika
T _c	Suprajohteen kriittinen lämpötila
Te	Telluuri
U	Potentiaalienergia
Z	Atomin järjestysluku eli atomin ytimessä olevien protonien lukumäärä
V	Tilavuus
WIEN 2k	Fortranilla kirjoitettu tietokoneohjelma, joka suorittaa kvanttimekaanisia laskutoimituksia säännöllisillä kiinteillä aineilla

1. JOHDANTO

Jokaisella aineella on niille tyypillisiä ominaisuuksia, joiden perusteella ne voidaan tunnistaa. Aineet esiintyvät luonnossa alkuaineina, yhdisteinä ja seoksina. Aineet voidaan luokitella niiden fysikaalisten tai kemiallisten ominaisuuksien mukaan. Fysikaalisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi aineen olomuoto, väri, kovuus ja tiheys. Nämä ominaisuudet ja niiden muutokset voidaan selvittää aineen koostumusta muuttamatta. Aineiden kemiallisia ominaisuuksia on muun muassa kyky reagoida jonkin toisen aineen kanssa. Aineen reagoitakykyä voidaan tutkia esimerkiksi aineiden syttymistä ja palamista tarkastelemalla. Kemiallisten yhdisteiden ominaisuudet poikkeavat usein huomattavasti reaktioon osallistuvien alkuaineiden ominaisuuksista.

Aineet esiintyvät kolmessa eri olomuodossa: kaasuna, nesteinä ja kiteinä. Aineen järjestäytymistä eri olomuotoihin ohjaa energiainimiperiaate ja pyrkimys termodynaamiseen tasapainotilaan. Yksinkertaistaen aine on kaasumaista korkeissa lämpötiloissa ja kun lämpötilan laskee, niin yksittäisten atomien (tai molekyylien) energia pienenee, atomien väliset vetovoimat korostuvat ja aine tiivistyy nesteeksi. Kun lämpötila laskee edelleen, järjestäytyvät atomit (tai molekyylit) kiteeksi. Kiinteän aineen muoto ja tilavuus eivät muutu kun ulkoiset fysikaaliset olosuhteet, kuten paine ja lämpötila, ovat likimain vakioita. [1-3]

Kiinteässä aineessa naapuriatomien läheisyys muuttaa atomin uloimpien elektronikuorien rakennetta siten, että yksittäisen kiteeseen kuuluvan atomin elektronien kokonaisenergia on pienempi kuin vapaassa atomissa. Tämän vuoksi kiteen hajottamiseen tarvitaan energiaa esimerkiksi lämmön muodossa. Kiinteän aineen geometrian määrää kidehilan pienin toistuva rakenne eli yksikkökoppi. Kidehilan rakenne voidaan määrittää röntgen- ja neutronidiffraktiokokeilla. [1-3]

Kiinteän aineen elektronirakenne ja muut ominaisuudet määräytyvät elektronien ja ytimien Schrödingerin yhtälöstä. Elektronirakenteen laskemiseksi tulee löytää sellainen atomiydinten muodostama geometria ja ydinten väliset etäisyydet, joilla kiteen elektronien kokonaisenergia saa minimiarvon. Tämä vastaa kaksiatomisen molekyylin elektronisen kokonaisenergian ja ytimien repulsioenergian minimikohtaa. Verrattaessa kiinteää ainetta ja molekyyliä on erona lähinnä atomien määrä ja atomien järjestäytyminen säännölliseksi hilarakenteeksi. Koska tarkkoja kvanttimekaanisia laskuja kiteen elektronirakenteen selvittämiseksi ei voida suorittaa, on elektronirakenteen ja aineen geometrian ja muiden ominaisuuksien, kuten sähkönjohtavuuden, määrittämiseksi kehitetty useita likimääräismenetelmiä. Yksi esimerkki tällaisesta menetelmästä on elektronien vyöteo-

ria, jonka nopeaan kehitykseen syynä oli sen tarjoama yksinkertainen selitys erityyppisten kiinteiden aineiden sähköisille ominaisuuksille. [1,3]

Diplomityön tarkoituksena oli WIEN 2k-ohjelman avulla selvittää NCCOn eri alkuaineiden karakterit sen energiavöissä, sekä erityisesti kuparin d-orbitaalien karakterit. Ohjelman käyttöön tutustuminen ja tuloksien oikeellisuuden varmistaminen suoritettiin kullin laskujen avulla. Toinen tutkimuskysymys oli Bi_2Te_3 relativistisen vyöraakenteen määrittäminen. WIEN 2k-ohjelmaa haluttiin myös testata Muffin-tin approksimaatiomallin energiavöiden laskemiseen, vaikka ohjelmaa ei ole siihen alun perin suunniteltu.

2. TEOREETTINEN TAUSTA

Työn teoria sisältää sekä käytettyyn ohjelmaan liittyvän teorian, että laskettuihin asioihin liittyvän teorian.

2.1 Kiderakenteet

Kiderakenne määrittää atomien järjestyksen kiteisessä aineessa. Kiderakenteesta puhuttaessa on helpointa puhua sen pienimmästä toistuvasta rakenteesta eli alkeiskopista. Alkeiskopin sivujen pituuksia kutsutaan kideakseleiksi tai hilavakioiksi ja niiden muodostamia kulmia hilakulmiksi. Alkeiskoppi rakentuu molekyyleistä, atomeista tai ioneista, joita voidaan kuvata esimerkiksi pallojen avulla. Kiinteiden aineiden kiderakennetta pitävät koossa kovalenttiset sidokset, ionisidokset, metallisidokset tai heikot sidokset, kuten Van der Waals voimat ja vetysidokset. Useimmat kiteiset kiinteät aineet koostuvat yhdestä sidostyypistä, mutta on olemassa myös materiaaleja, joissa näitä esiintyy samanaikaisesti. [1,2]

Ioniset kiteet koostuvat varautuneista ioneista, jotka pysyvät koossa sähköstaattisten voimien avulla. Ioneista muodostuva kide koostuu anioneista ja kationeista, jotka ovat pakkautuneet geometrisesti. Kiteiden kidemuodot riippuvat ionien varauksista ja suhteellisesta koosta. Atomi, jolla on uloimmalla kuorellaan vain yksi, kaksi tai kolme elektronia pyrkii luovuttamaan uloimman kuorensa elektronit pois päästäkseen oktettilakenteeseen. Atomi, jonka uloin kuori on saman verran vajaa, pyrkii puolestaan oktettilakenteeseen vastaanottamalla elektroneja. Kun atomi luovuttaa elektronin, siitä muodostuu positiivisesti varautunut ioni, kationi. Kun taas atomi vastaanottaa elektronin, muodostuu siitä negatiivisesti varautunut ioni, anioni. Kationien ja anionien välille muodostuu sähköinen vuorovaikutus eli ionisidos. [2-4]

Kovalenttisessa kiteessä kiteen rakenneosat eivät kuljeta efektiivisiä varauksia. Niitä yhdistää kovalenttisten siteiden runkorakenne, jossa atomit jakavat elektroniensa varaukset. Kovalenttisen sidoksen atomit jakavat uloimmat valenssielektronit siten, että niiden uloimmat elektronikuoret saavat oktettilakenteen. Useimmiten kovalenttinen sidos syntyy sellaisten atomien välille, joilla on likimain yhtä suuri elektronegatiivisuusarvo. Kovalenttisen sidoksen elektronit ovat sidoksen muodostamien atomien yhteisiä. Kovalenttinen sidos voi olla yksin-, kaksin- tai kolminkertainen. [2-4]

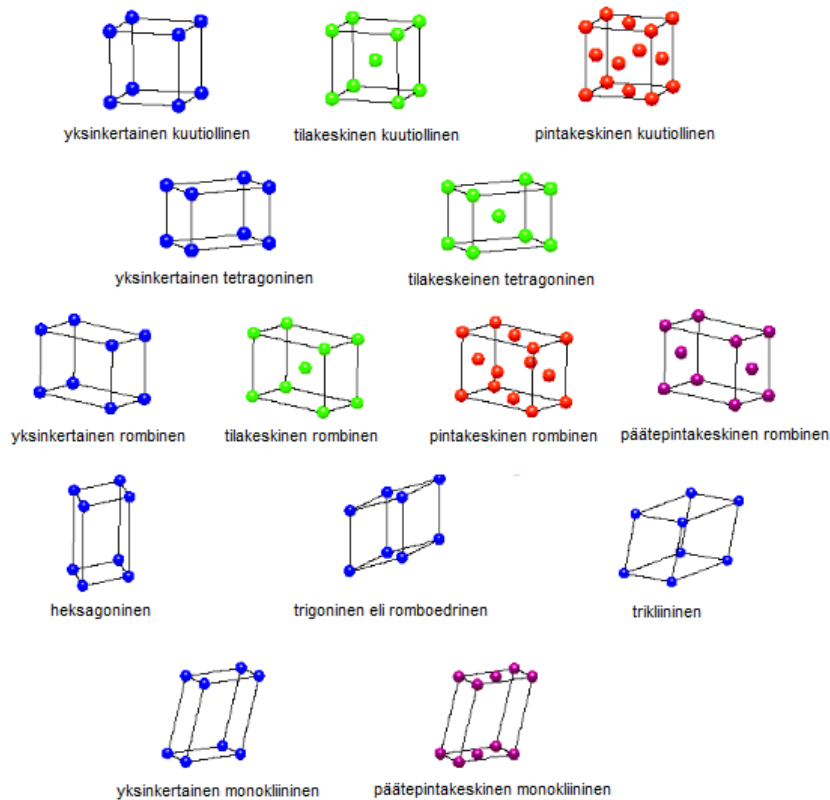
Puhtaasti kovalenttinen sidos syntyy, kun kaksi saman alkuaineen atomia sitoutuu toisiinsa, kuten kaksi vetyatomia muodostaa vetymolekyylin H_2 yksinkertaisella kovalenttisella sidoksella, kaksi happiatomia happimolekyylin O_2 kaksoissidoksella ja kaksi typ-

piatomia typpimolekyylin N_2 kolmoissidoksella. Puhtaasti kovalenttinen sidos on symmetrinen ja pooliton, jolloin sidoksen ydinten ja elektronien välinen sähköinen vuorovaikutus on ulospäin täysin neutraali. Kun kaksi erilaista atomia sitoutuu toisiinsa kovalenttisella sidoksella, sidos ei ole symmetrinen eikä tällöin molekyylin sisäinen sähköinen vuorovaikutus ole neutraali ulospäin. Tällöin kovalenttinen sidos on poolinen ja sidoksen toisella atomilla on positiivinen ja toisella negatiivinen osittaisvaraus. Kovalenttisten sidosten mallintamisessa käytetään molekyyliorbitaaliteoriaa ja valenssidosteoriaa. Atomiorbitaalit, joiden energiat ovat keskenään samaa suuruusluokkaa ja joiden symmetria sidosakselin suhteen on samankaltainen, voivat muodostaa molekyyliorbitaaleja. [2-4]

Metalliatomien uloimmat elektronikuoret ovat vain osittain täynnä. Metallien kiderakennetta pitää koossa metallisidos, jonka voidaan yksinkertaistetusti ajateltuna koostuvan metallikationeista, joiden ympärillä ja välissä on vapaasti liikkuvaa ”elektronikaasua”, jonka liike pystyy siirtämään helposti ja nopeasti sähköä, lämpöä ja valoa metallikiteen lävitse. Metallikiteessä siis kaikki atomit jakavat ulkoelektroninsa keskenään ja koska kiteessä on liikkuvia ”vapaita” elektroneja, ovat metallisidokselliset kiteet hyviä johteita. [2-4]

Atomit pyrkivät asettumaan hilarakenteeseen mahdollisimman tiiviisti eli energeettisesti edullisimpaan konfiguraatioon. Symmetriaominaisuuksien perusteella hilat voidaan jakaa seitsemään eri kideluokkaan, jotka edelleen muodostavat 14 perushilatyyppeä eli Bravais-hilaa. Bravais-hilat näyttävät kaikista hilapisteistä tarkasteltuina samanlaisilta. Erilaisia kidejärjestelmiä ovat kuutiollinen, tetragoninen, heksagoninen, trigoninen, rombinen, monokliininen ja trikliininen. Bravais'n hilat määritellään kolmen hilavektorin a , b ja c sekä näiden välisten kulmien α , β ja γ avulla. Bravais'n hilat ovat esitettyinä kuvassa 1. Vaikka itse hiloja on vain 14 erilaista, on niiden erilaisia variaatioita olemassa 230 kappaletta. [1-3]

Bravais'n hilat



Kuva 1. Bravais'n hilat.

Kuutiollisilla rakenteilla on kolme erilaista alkeiskoppia, jotka on esitetty kuvassa 1. Näissä rakenteissa kaikki hilavakiot ovat yhtä suuret ($a = b = c$) ja kaikki hilakulmat ovat 90° ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Rakennetta, jossa atomit ovat kuution kärkipisteissä, kutsutaan yksinkertaiseksi kuutiolliseksi rakenteeksi. Tästä rakenteesta käytetään usein lyhennettä SC, mikä tulee sen englanninkielisestä nimestä simple cubic. Rakennetta, jossa atomit ovat kuution kärkipisteissä sekä kuution keskipisteessä, kutsutaan nimellä tilakeskinen kuutiollinen hilarakenne. Tämän rakenteen yleinen lyhenne on BCC, joka tulee rakenteen englanninkielisestä nimestä body-centered cubic. Viimeinen kuutiollinen rakenne on nimeltään pintakeskinen kuutiollinen hilarakenne. Tässä rakenteessa atomit ovat sijoittuneet kuution kärkipisteiden lisäksi myös kuution sivutahkojen keskipisteisiin. Rakenteen yleinen lyhenne on FCC ja tämäkin lyhenne tulee rakenteen englanninkielisestä nimestä, joka on face-centered cubic. [1-3]

Tetragonisia hilarakenteita on kahta tyyppiä, yksinkertainen ja tilakeskinen. Yhteistä näille hilarakenteille on, että kaikki hilakulmat ovat 90° ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), mutta vain kaksi hilavakioista ovat yhtä suuria a ja b ($a = b \neq c$). Rombisia hilarakenteita puolestaan on neljää erilaista, yksinkertainen, tilakeskinen, päätepintakeskinen ja pintakeskinen. Rombisissa hilarakenteissa hilavakiot ovat erisuuruisia ($a \neq b \neq c$), mutta hilakulmat ovat kaikki 90° . Trigonisesta eli romboedrisesta rakenteesta on kaksi erilaista va-

riaatiota. Ensimmäisellä versiolla on heksagonaaliset akselit, jolloin hilavektoreista a ja b ovat yhtä suuret, mutta c on erisuuruinen ($a = b \neq c$) ja hilakulmista kaksi ovat 90° , mutta kolmas on 120° ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Toisessa versiossa akselit ovat romboedriset, jossa hilavektorit ovat kaikki yhtä pitkät ($a = b = c$) ja hilakulmista yksikään ei ole 90° ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$). [1-3]

Heksagonisessa hilarakenteessa hilavakioista kaksi on yhtä pitkiä, mutta kolmas on eripituinen ($a = b \neq c$). Hilakulmissa kaksi ovat 90° , mutta kolmas on 120° ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Monokliinisia hilarakenteita on kahdenlaisia, yksinkertainen ja päätepintakeskinen monokliininen rakenne. Näille rakenteille yhteistä on, että hilarakenteessa kaikki hilavektorit ovat erisuuruisia ($a \neq b \neq c$) ja niiden välisistä hilakulmista kaksi ovat 90° , mutta kolmas on erisuuruinen ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$). Trikliinisessä hilarakenteessa kaikki hilavektorit ovat erisuuruisia ($a \neq b \neq c$) ja niiden väliset hilakulmat ovat kaikki erisuuruisia kuin 90° ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). [1-3]

Yksi tärkeä kiderakenteen tekijä sen ominaisuuksien kannalta on kiderakenteen tiivispakkauksellisuus. Tiivispakkauksellisuus kuvaa hilassa olevan tyhjän tilan määrää, kun atomit oletetaan koviksi, pyöreiksi palloiksi. Yleisesti ajatellen aineen kiderakenne määräytyy siten, että kiteen energia tulee mahdollisimman pieneksi. [1-3]

Kiteiden suunnista ja tasoista puhutaan Millerin indeksien avulla. Millerin indeksejä merkitään kirjaimilla h , k ja l ja ne vastaavat Bravais -hilojen hilavektoreita. Haka-suluissa olevat Millerin indeksit viittaavat kiteen kidesuuntaan, kun taas kaarisulkeissa olevat viittaavat puolestaan kidetasoon. Mikäli joku indekseistä on nolla, taso ei leikkaa sitä vastaavaa yksikkökopin akselia lainkaan. [1-3]

2.2 Orbitaalit

Kvanttimekaanisessa atomiorbitaalit esittävät elektronin aaltoyhtälön ratkaisua. Orbitaalit kuvaavat atomin ydintä kiertävien elektronien todennäköistä sijaintia, vaikka niiden tarkkaa paikkaa ei voida määrittää. Vuonna 1926 Schrödinger esitti differentiaaliyhtälön liittäen systeemin energian sen hiukkasten avaruuskoordinaatteihin. Kolmiulotteisessa avaruudessa hiukkasen tilaa kuvaa Schrödingerin yhtälö

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (1)$$

jossa ψ on aaltofunktio, x , y ja z ovat hiukkasen karteesiset koordinaatit, m hiukkasen massa, E kokonaisenergia ja U potentiaalienergia. [5]

Elektronin mahdollisia aaltofunktioita yksielektronisessa atomissa kutsutaan atomiorbitaaleiksi. Ne saadaan asettamalla Schrödingerin yhtälön potentiaalienergian arvoksi Coulombin potentiaalienergian arvo eli

$$-\frac{Ze^2}{r}, \quad (2)$$

jossa Z on atomin järjestysluku eli atomin ytimessä olevien protonien lukumäärä, e on elektronin varaus ja yhtälö jaetaan etäisyydellä r . [6]

Koska vedynkaltaisen (yksielektronisen) atomin elektroni voi liikkua kolmiulotteisessa avaruudessa vapaasti, on jokainen atomiorbitaali määritetty kolmen kvanttiluvun avulla. Nämä kvanttiluvut ovat n , l ja m_l . [5,6]

Pääkvanttiluku n määrittelee orbitaalin energian yhtälön 3 avulla:

$$E = \frac{-Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{1}{n^2}, n = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Yhtälössä 3 e on elektronin varaus, m_e on elektronin massa, ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys, Z on atomin järjestysluku ja \hbar on Planckin vakio. Vedyn kaltaisessa atomissa kaikilla orbitaaleilla, joilla on sama pääkvanttiluvun arvo, on sama energia ja näiden orbitaalien sanotaan olevan degeneroituja. Täten pääkvanttiluku määrittää sarjan atomin kuoria eli orbitaaleja, joilla on sama pääkvanttiluvun arvo ja täten sama energia. [6]

Orbitaaleja, jotka kuuluvat tiettyyn kuoreen (orbitaalit joilla tietty n -arvo), kutsutaan alikuoriksi. Jokainen kuoren alikuori on määritelty kvanttiluvun l avulla. Kvanttilukua l kutsutaan sivukvanttiluvuksi. Tietyllä pääkvanttiluvulla n , sivukvanttiluku l saa arvot $l = 0, 1, \dots, n-1$ saaden n kappaletta erilaisia arvoja. Alikuorien energia kasvaa samassa järjestyksessä, kun sivukvanttilukukin. On yleistä viitata sivukvanttilukuun kirjaimilla siten, että 0 viittaa kvanttilukuun s , 1 kvanttilukuun p , 2 kvanttilukuun d , 3 kvanttilukuun f , ja niin edelleen. Tästä seuraa, että on olemassa vain yksi alikuori, s -kuori, koko elektronikuorella, kun pääkvanttiluvun arvo on yksi. Kun pääkvanttiluku on kaksi, niin alikuoria on s - ja p -kuoret. Mikäli pääkvanttiluku on kolme, alikuoria on s -, p - ja d -kuoret, ja jos pääkvanttiluku on neljä, niin alikuoria on s -, p -, d - ja f -kuoret ja niin edelleen. Useimmissa tapauksissa aineiden tarkasteluun riittää s -, p -, d - ja f -kuorien tarkastelu. [5-7]

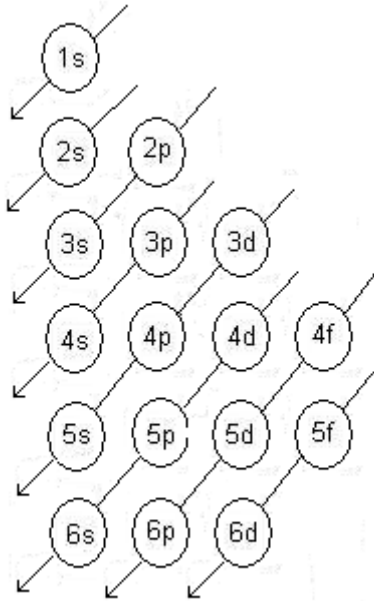
Alikuori, jolla on sivukvanttiluku l , koostuu yksittäisistä orbitaaleista, joita on $2l + 1$ kappaletta. On olemassa magneettinen kvanttiluku m_l , joka saa nämä arvot $2l + 1$ siten, että $m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$. s -kuorella on vain yksi orbitaali ja sen $m_l = 0$, tätä orbitaalia kutsutaan s -orbitaaliksi. p -kuorella on s -orbitaalin lisäksi kolme p -orbitaalia, p_x , p_y ja p_z . d -kuorella on s - ja p -orbitaalien lisäksi viisi d -orbitaalia, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ ja d_z^2 . f -kuorella on edellä mainittujen kaltaisten orbitaalien lisäksi vielä seitsemän f -orbitaalia f_{xyz} , $f_{y(x^2-z^2)}$, $f_{x(z^2-y^2)}$, $f_{z(y^2-x^2)}$, f_x^3 , f_y^3 ja f_z^3 . Taulukko 1 esittää elektronikuorien ja niiden orbitaalien yhteenvedon. Orbitaaleista puhuttaessa numero-kirjain -yhdistelmä on pääkvanttiluvun, sivukvanttiluvun ja avaruussuunnan yhdistelmä, kuten $2p_x$. [5-7]

Taulukko 1 Koonti elektronikuorista ja niiden orbitaaleista

Elektronikuori	Orbitaalityyppi	Orbitaalien lukumäärä
<i>s</i>	1s	1
<i>p</i>	2s	1
	2p	3
<i>d</i>	3s	1
	3p	3
	3d	5
<i>f</i>	4s	1
	4p	3
	4d	5
	4f	7

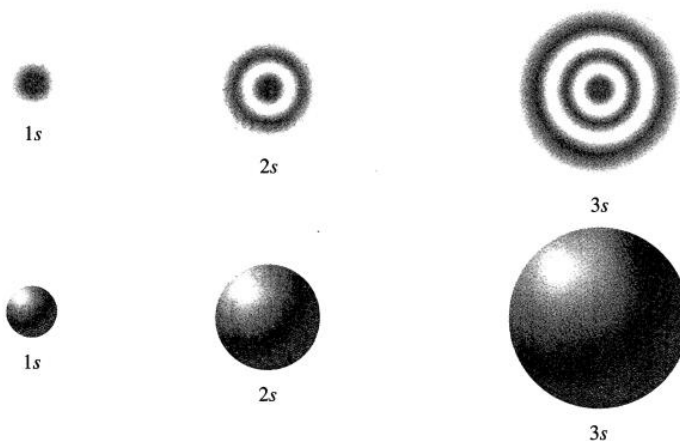
Jokaisella kuorella voi olla korkeintaan $2n^2$ elektronia, jossa n on pääkvanttiluku. Täten *s*-kuorelle mahtuu 2 elektronia, *p*-kuorelle 8 elektronia, *d*-kuorelle 18 elektronia ja *f*-kuorelle 32 elektronia. Paulin kieltosäännön mukaan kullakin atomiorbitaalilla voi olla enintään kaksi elektronia ja niiden spinien on oltava vastakkaissuuntaiset. Spin kuvaa elektronin pyörimissuuntaa ja sitä merkitään elektronin spinkvanttiluvulla m_s . Elektronin spinkvanttiluku voi saada arvot $\pm 1/2$. [7]

Elektronit asettuvat orbitaaleille Hundin säännön määräämällä tavalla. Hundin säännön mukaan elektronit asettuvat energialtaan samanarvoisille orbitaaleille samansuuntaisin spinein, siten että parittomia elektroneita on mahdollisimman paljon. Elektronit sijoittuvat atomiorbitaaleille kasvavan energian mukaan, täyttymisjärjestystä havainnollistetaan kuvassa 2. Tästä täyttymissäännöstä esiintyy poikkeuksia, kuten esimerkiksi kupari, palladium, hopea, kulta, iridium ja platina, jotka kuuluvat niin sanottuihin siirtymämetalleihin, lantanoideihin ja aktinoideihin. Pääsääntöisesti poikkeukset johtuvat siitä, että puolitäysi tai täysi alakuori ovat symmetrisempiä atomin keskuksen suhteen ja korkeenergisiä kuin säännönmukaisesti täytetyt atomit. [7]



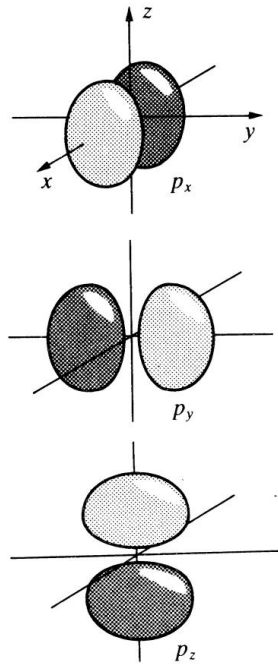
Kuva 2. Orbitaalien elektronien täyttymisjärjestys.

Orbitaalit havainnollistavat elektronien sijainnin todennäköisyysjakaumaa. Jokaisella atomiorbitaalilla on oma todennäköisyysjakaumansa. Kuva 3 esittää 1s-, 2s- ja 3s-orbitaalien todennäköisyysjakaumien muodot. Kuvan ylärivissä näkyvät ”siivut” kolmiulotteisesta elektronitiheydestä ja alarivin pallot ovat puolestaan pinnat, jotka kattavat 90 % elektronitodennäköisyydestä ja kuvaavat orbitaalien kokoa. [5-7]



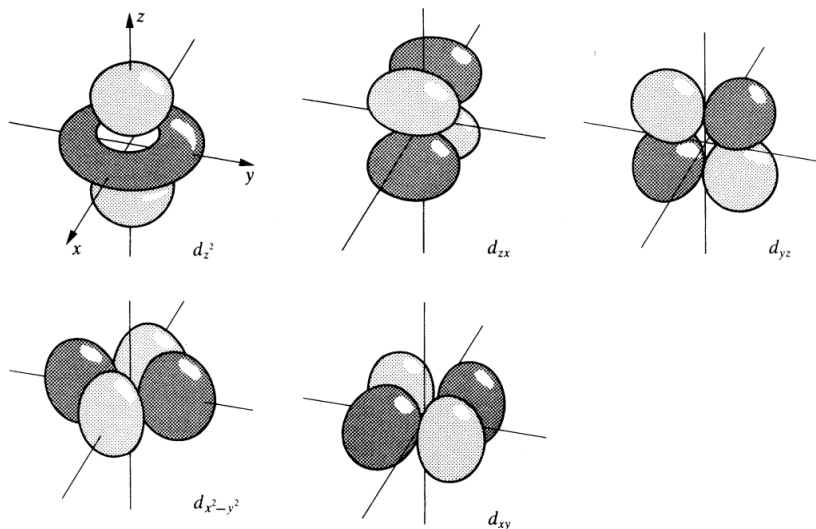
Kuva 3. s-orbitaalien muodot. [7]

Jos s-orbitaalit ovat pallomaisia, niin 2p-orbitaalit (1p-orbitaaleja ei ole olemassa) koostuvat puolestaan kahdesta erillisestä soikioisesta lohkoista, jotka ovat samassa tasossa ytimen molemmilla puolilla. p-orbitaaleja on kolme erilaista ja niiden kaikkien muodot ovat samanlaiset, mutta ne ovat eri tasoissa. 3p-orbitaaleilla on näiden kahden soikion lohkon ulkopuolella uudet kaarevat lohkot. Kuva 4 esittää 2p-orbitaalien muodot. [5-7]



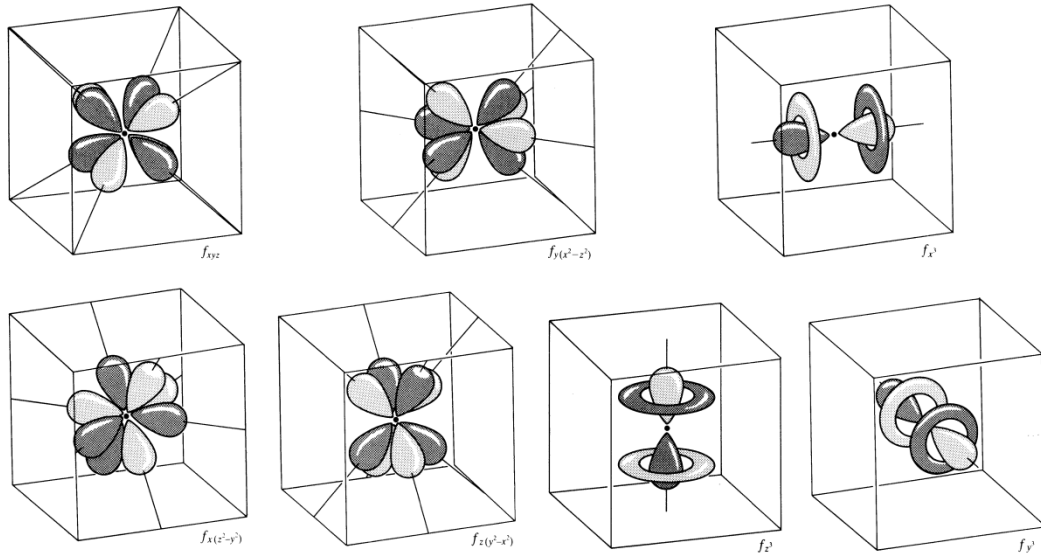
Kuva 4. 2p-orbitaalien muodot. [6]

3d-orbitaaleja (ei ole olemassa 1d- tai 2d-orbitaaleja) on viisi kappaletta, joista neljä näyttää samankaltaisilta d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ja $d_{x^2-y^2}$, mutta d_{z^2} poikkeaa muodoltaan. Neljä ensin mainittua orbitaalia sisältää neljä soikion mallista lohkoa eri tasoissa/kohdilla koordinaatistoa ja viides orbitaali sisältää kaksi soikion mallista lohkoa, ja joiden välissä on laajempi kiekkomainen lohko. Kuva 5 esittää 3d-orbitaalien muodot. [5-7]



Kuva 5. 3d-orbitaalien muodot. [6]


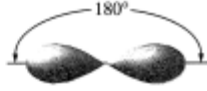

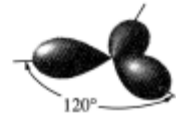

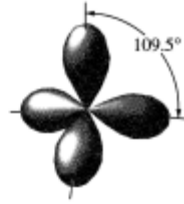

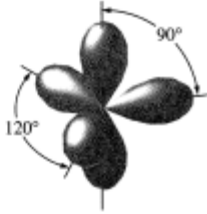

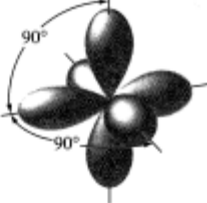
4f-orbitaalien (ei ole olemassa 1f-, 2f- tai 3f-orbitaaleja) muodot esitetään kuvassa 6. Näitä orbitaaleja on seitsemän erilaista ja niiden rakenteet ovat jo melko monimutkaisia. f-orbitaalit eivät yleensä osallistu atomien välisiin sidoksiin. [5-7]



Kuva 6. 4f-orbitaalien muodot. [6]

Yhdisteissä atomiorbitaalit asettuvat avaruudellisesti uudelleen muodostaakseen kemiallisen sidoksen. Tällöin puhutaan molekyyli- tai sidosorbitealeista ja niitä voidaan merkitä myös yhdistämällä sidoksen muodostaneiden orbitaalien nimet, kuten sp-orbitaali. Molekyyliorbitealeille on myös erillisiä nimiä, kuten σ - tai π -orbitaali. Eräs sidoksen syntymisen selitysmalli on hybridisaatio. Hybridisaatiot ovat keskeinen osa Linus Carl Paulingin valenssidosteoriaa, joka mallintaa elektronien sidosvuorovaikutukset lokalisoituneina [4-7]

Valenssidosteorian mukaan esimerkiksi hiiliatomin sitoutuessa yksinkertaisilla sidoksilla neljään muuhun atomiin, muodostuu neljä samaenergista molekyyliorbitaalia, joissa kussakin on vain yksi elektroni. Hybridisoituneen hiiliatomin 2s- ja 2p-orbitaalit ovat järjestäytyneet uudelleen neljäksi samanlaiseksi sp^3 -hybridiorbitaaliksi. Hiiliatomien välisessä kaksoissidoksessa molekyyliorbitaalit ovat muodostuneet yhden 2s-orbitaalin ja kahden 2p-orbitaalin hybridisoituessa kolmeksi sp^2 -hybridiorbitaaliksi. Viimeinen 2p-orbitaali jää muuntautumatta ja tämä orbitaali muodostaa pii-sidoksen osana sen kaksoissidosta. Kahden hiiliatomin välisessä kolmoissidoksessa hiilen 2s-orbitaali ja yksi 2p-orbitaali hybridisoituvat kahdeksi sp-hybridiorbitaaliksi. Hybridisaation ulkopuolelle jää kaksi 2p-orbitaalia. Kolmoissidoksessa hiiliatomit liittyvät toisiinsa yhdellä sp-orbitaalien muodostamalla sigma-sidoksella ja kahdella 2p-orbitaalien muodostamalla pii-sidoksella. [4-7]

Number of Effective Pairs	Arrangement of Pairs		Hybridization Required	
2		Linear	sp	
3		Trigonal planar	sp^2	
4		Tetrahedral	sp^3	
5		Trigonal bipyramidal	dsp^3	
6		Octahedral	d^2sp^3	

Kuva 7. Erilaisien hybridiorbitaalien muotoja. [7]

Kuva 7 havainnollistaa hybridiorbitaalien muotoja. d-orbitaalien hybridisaatiot käyttäytyvät samankaltaisesti, kuin aikaisemmin esitetyt sp-hybridisaatiot. Hybridisaatiomallit toimivat myös muille kuin hiilen yhdisteille. [5-7]

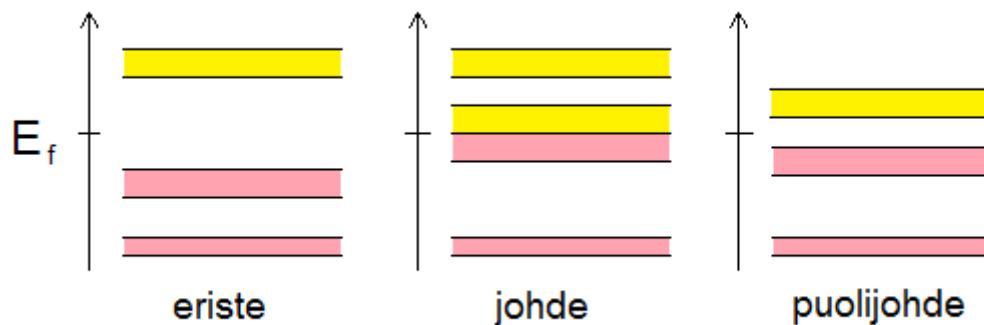
2.3 Energiavyömalli

Energiavyömalli on kehitetty mille tahansa yksittäiselle elektronille. Hilan muut alueet voidaan mallintaa efektiivisen potentiaalienergian avulla. Energiavyömalli on käytännöllinen tapa havainnollistaa johtimien, eristeiden ja puolijohteiden elektronien energiatilojen eroa. Sen sijaan, että olisi erillisiä energioita, kuten vapaa elektronimallissa, muodostavat käytettävissä olevat energiat vyörakenteita. [1,3]

Jos oletamme, että meillä on aluksi atomeja kaukana toisistaan, siten että ne eivät vuorovaikuta keskenään, niin kuorimallin mukaan elektronit ovat asettuneet elektronikuorille eli orbitaaleille kunkin ytimen ympärille. Mikäli tuomme nyt atomeja kokoajan lähemmäs toisiaan, niin jossain vaiheessa ne ovat niin lähellä toisiaan, että kuorten

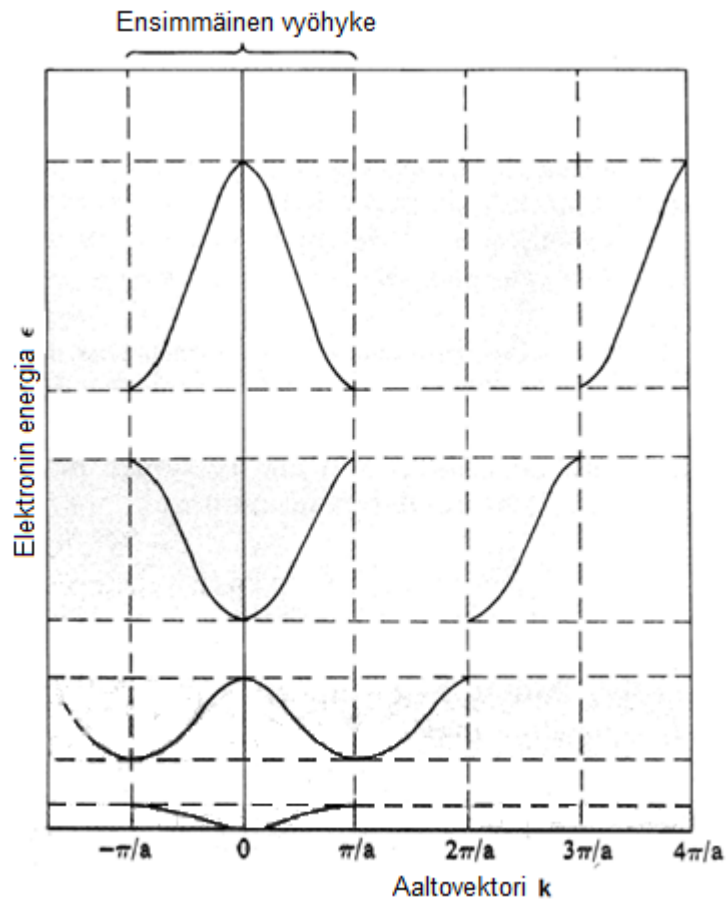
uloimmat elektronit eli valenssielektronit huomaavat toisten atomien valenssielektronit. Mikäli atomit tuodaan vielä lähemmäksi toisiaan, eivät kaikki uloimmat elektronit enää sovi samalle etäisyydelle ytimestä vaan osa joutuu kauemmaksi ja osa lähemmäksi ytimiä. Täten energiatila leviää ja syntyy energiavyö. Kahden energiavyön välissä on energia-aukko, jossa ei ole elektroneja. Tilanne on vastaavanlainen kuin Bohrin atomimallin kahden elektronikuoren välisessä alueessa. Vyö rakenne sisältää siis sallittuja energiavöitä, joita erottavat kielletyt energia-aukot. [1,3]

Suurinta miehitytyn tilan energiaa kutsutaan fermienergiaksi, E_f . Kuinka korkeilla energiatasoilla elektroneja on, riippuu aineesta. Mikäli fermienergian arvo on energiavyön sisällä, vyö on vajaa ja elektronit pääsevät liikkumaan aineessa, niin on kyseinen aine johde. Mikäli fermienergian arvo on vöiden välissä olevassa energia-aukossa ja ylin elektroneja sisältävä vyö täynnä, eivätkä siellä olevat elektronit pääse liikkumaan, niin on kyseinen aine eriste. Jos ylimmän täyden vyön eli valenssivyön ja alimman tyhjän vyön eli johtavuusvyön välinen energia-aukko on pieni, niin elektroneja voi virittyä esimerkiksi lämpöenergian avulla johtavuusvyölle. Kylmässä tällaiset aineet ovat eristeitä, mutta korkeissa lämpötiloissa johteita. Kyseisiä aineita kutsutaan puolijohteiksi. Kuva 8 havainnollistaa fermienergian paikkaa vyörakenteessa. Kuvassa vaaleanpunaisella värjättyt vyöt kuvaavat miehitettyjä tiloja ja keltaisella värjättyt vapaita tiloja. [1,3]



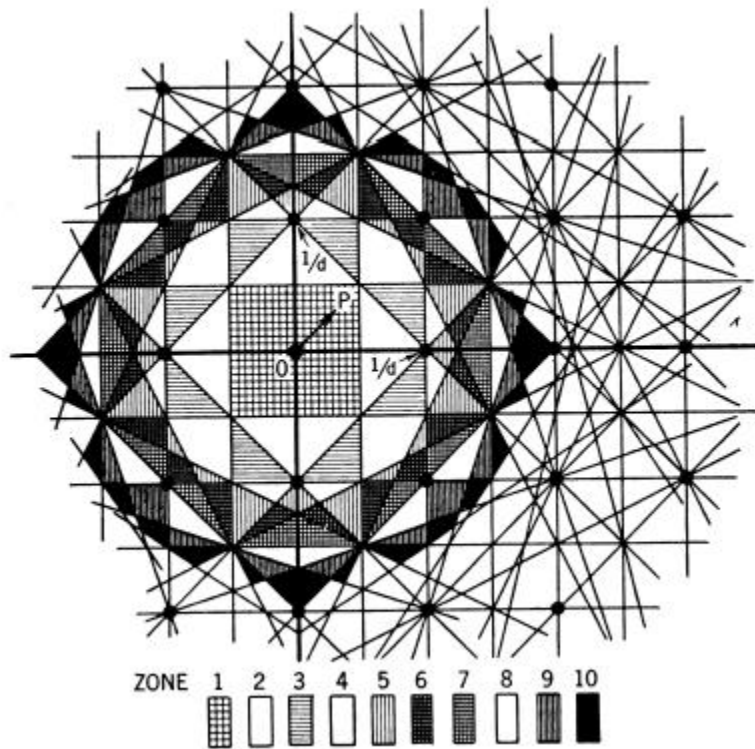
Kuva 8. Fermienergian paikka vyörakenteessa eristeessä, johteessa ja puolijohteessa.

Aaltovektoriavaruus on järkevää jakaa Brillouinin vyöhykkeisiin. Brillouinin vyöhykkeistä tulee tärkeitä heti kun periodiset potentiaalit täytyy ottaa huomioon. Ne tulevat erityisen tärkeiksi k -avavuudessa fermipinnalla. Kuva 9 esittää yksiulotteisen hilan ensimmäinen Brillouinin vyöhykkeen. Yksiulotteisessa kiteessä Brillouinin vyöhykkeet vastaavat aaltovektorin arvoja $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \pm 3\pi/a, \dots$, jossa a on hilakio. Täten kaikilla yksiulotteisilla Brillouinin vyöhykkeillä on sama pituus k_x . [3]



Kuva 9. Brillouinin ensimmäinen vyöhyke yksiulotteisessa kiteessä. [3]

Kuvassa 9 näkyy kuinka energiavyökuvaaja muodostuu sisältäen sallitut elektronivyöt, jotka ovat erotettuina kielletyillä energia-aukoilla. Brillouinin vyöhykkeet voidaan muodostaa myös kaksi- ja kolmeulotteisille kiteille. Kuva 10 esittää kaksiulotteisten Brillouinin vyöhykkeiden kymmenen ensimmäistä vyöhykettä. [3]



Kuva 10. kaksiulotteisten Brillouinin vyöhykkeiden kymmenen ensimmäistä vyöhykettä. [3]

Kuvassa 10 kaksiulotteisilla Brillouinin vyöhykkeillä on kaikilla sama kokonaistilavuus ($2\pi/a$). Jokainen vyöhyke on saatu rajaamalla käännteishilavektoreiden avulla kohtisuoria sektoreita aloittaen tietystä käännteishilapisteestä, joka on nimetty alkuperäisestä k -avaruudesta. Yksikään sektori ei voi kulkea sisemmän vyöhykkeen läpi. [3]

2.4 Elektronitiheys

Elektronitiheys $\rho(r)$ määrittää elektronien keskimääräisen sijainnin. Se kuvaa molekyylin elektronirakennetta ja molekyylien efektiivistä varausta. Elektronitiheyskeskittymiä löytyy yleensä atomin ja sen sidoksien ympäriltä. Elektronitiheys voidaan laskea yhtälöstä:

$$\rho(r) = -e \sum_{i,\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \forall i, \sigma, \quad (4)$$

jossa i, σ tarkoittaa kaikkia valenssivyötasoja ja σ kuvaa spiniä. [1]

2.5 Tilatiheys

Tilatiheys $g(E)$ kuvaa differentiaalisella energiavälillä $[E, E + dE]$ olevien energiatilojen lukumäärän. Tilatiheys ei ole yhdenmukainen kaikkialla vyössä vaan energiatasot ovat ahtautuneet lähemmin joissain energioissa kuin toisissa. Energia-aukoissa tilati-

heyden arvo on nolla. Tilatiheyden kuvaajassa on erilaisia kriittisiä pisteitä, minimeitä, maksimeita ja satulapisteitä, joista osa on tyypillisiä piirteitä erilaisille kiinteille aineille, kuten esimerkiksi johteille tai eristeille. Tilatiheyden arvon saa laskettua rajoitetulle potentiaalille kolmiulotteisessa k -avaruudessa, kuten suorakulmaiselle potentiaalilaatikoille, kaavasta

$$g(E) = \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

jossa V on systeemin tilavuus, $E = \frac{p^2}{2m}$ on elektronien liike-energia k -avaruudessa. Tämä kaava pätee, kun lämpötila on nolla. Missä tahansa muussa äärellisessä lämpötilassa, elektronit ovat termisesti virittyneet perustasoltaan. [1, 6]

2.6 Metallien johtavuus

Vuonna 1900 Drude muotoili teorian, joka selittää metallien hyvän sähkönjohtavuuden. Hänen mallinsa mukaan elektronit liikkuvat lähes vapaasti positiivisten ionien muodostamassa hilassa, ja aineen resistiivisyys on suoraan seurausta elektronien jatkuvasta törmäilystä hilan ionien kanssa. Johtavuus on resistiivisyyden käänteisluku. Kun elektronit oletetaan klassisiksi hiukkasiksi, ne noudattavat Maxwell-Boltzmann-statistiikkaa. Sähkökentän ollessa vakio, elektronit kiihtyvät, kunnes törmäävät hilassa ioniin ja kiihtyvät jälleen. Metallin jokaisessa pisteessä elektronit liikkuvat satunnaisesti suuntiin satunnaisella nopeudella noudattaen pisteessä vallitsevan lämpötilan määräämää nopeusjakaumaa. Elektronin liikeyhtälön avulla (käyttäen keskimääräistä nopeutta ja keskimääräistä edellisestä törmäyksestä kulunutta aikaa) johtavuudelle saadaan lausekkeeksi

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}, \quad (6)$$

jossa $\tau = \frac{m}{\rho n e^2}$ on relaksaatioaika. [1, 3, 5]

Druden malli olettaa, että relaksaatioaika ei riipu elektronin paikasta tai nopeudesta. Eri aineiden johtavuuksia eri lämpötiloissa on myös taulukoitu. Lämpötilan vaikutukset johtavuuteen voidaan selittää molekyyliorbitaliteorian avulla. Rakenteeltaan säännöllisillä metalleilla elektroniorbitaalit ovat laajentuneet pitkälle hilan läpi ja elektronit voivat liikkua delokalisaation vuoksi hyvin vapaasti. Hilavirheet ja epäsäännönmukaisuudet hilassa lisäävät paikallista sidoksellisuutta ja täten vähentävät johtavuutta. [1, 3, 5]

2.6.1 Kulta

Kulta on alkuaine, joka kuuluu siirtymämetalleihin. Kulta on jalometalli, joka on hyvin kiiltävää, keltaista, metalliksi pehmeää, helposti muokattavissa ja sillä on hyvä sähkönjohtavuus. Kullan kiderakenne on pintakeskinen kuutiollinen. Kuningasvesi ja kloori ovat riittävän voimakkaita syövyttämään kulta. Metallinen kulta on myrkytöntä, mutta

osa kullan yhdisteistä, kuten liukoiset kultayhdisteet, esimerkiksi kaliumtetrasyanoauraatti, ovat myrkyllisiä. [7]

2.6.2 Suprajohtavuus

Suprajohtavuus on kvanttimekaaninen ilmiö, jossa aine menettää resistiivisyytensä. Ilmiö tapahtuu kriittisessä lämpötilassa T_c . Suprajohteita on kahden erilaisia, niin kutsuttuja matalan lämpötilan suprajohteita sekä korkeanlämpötilan suprajohteita. Ensimmäiset eli vanhimmat tunnetut sekä yleisimmät suprajohteet ovat pääsääntöisesti matalanlämpötilan suprajohteita eli ne vaativat vain hyvin alhaisen lämpötilan tullakseen suprajohteiksi ($T_c < 30$ K). Ensimmäinen matalan lämpötilan suprajohteiden löytäminen tapahtui vuonna 1911, kun alankomaalainen fyysikko Heike Kamerlingh Onnes tutki elohopean ominaisuuksia. Vuonna 1933 saksalainen fyysikko Walther Meissner ja hänen apulaisensa Robert Ochsenfeld havaitsivat, että magneettikenttä ei kulje suprajohteen lävitse, ilmiötä kutsutaan Meissnerin ilmiöksi. Meissnerin ilmiötä ei voida selittää pelkästään suprajohtavuuden ja induktiolain perusteella, mutta sen olemassaolon ennustavat suprajohteita kuvaavat Londonin yhtälöt. Elektronisen uudelleenjärjestäytymisen luonteen selittävän teorian, mikroskooppisen teorian (BCS), kehittivät vuonna 1957 Bardeen, Cooper ja Schrieffer. Ensimmäinen korkean lämpötilan suprajohteiden löytäminen tapahtui vuonna 1986. Yli 20 metallielementtiä voi toimia suprajohteina, jopa osa puolijohteista voidaan saada suprajohtaviksi oikeissa olosuhteissa, jolloin mahdollisten suprajohteiden määrä kasvaa tuhansiin. [1, 3, 6, 8]

Suprajohteet jaetaan myös kahteen eri tyyppiin, tyyppi I ja tyyppi II. Tyypin I suprajohteissa magneettikenttä ei kulje suprajohteen sisällä eli tyypin I suprajohteilla havaitaan Meissnerin ilmiö. Meissnerin ilmiöllä kuitenkin tarkoitetaan kappaleessa jo olevan magneettivuon karkottamista sen siirtyessä suprajohtavaan tilaan. Täydellisesti diamagneettiset kappaleet (suprajohteet) estävät magneettivuon pääsyn niiden sisään induktiolain nojalla. Kappaleen pintaan muodostuvat voimakkaat ja vaimenemattomat sähkövirrat luovat ulkoiselle kentälle vastakkaisen magneettikentän, jotka kumoavat toisensa. Tämän seurauksena suprajohteet hylkivät magneetteja, vaikka niiden läpi ennen suprajohtavaan tilaan siirtymistä magneettivuo kulkisikin. [1, 3, 6, 8]

Tyypin II suprajohteet päästävät magneettikentän lävitseen menettämättä suprajohtavuuttaan. Tämä tapahtuu kun magneettikentän voimakkuus on suurempi kuin kriittinen arvo H_c . Tyypin II suprajohteet säilyttävät voimakkaissakin magneettikentissä suprajohtavuutensa ja soveltuvat täten paremmin käytettäviksi esimerkiksi sähkömagneeteissa. Magneettikenttä läpäisee suprajohteen pyörrevirtoina, jotka yleensä syntyvät hilan epätäydellisyyksien ympärille. Suprajohteita on niin alkuaineita, kuin niiden muodostamia yhdisteitä ja seoksia. Useimmiten alkuaineet ovat tyypin I ja yhdisteet tyypin II suprajohteita. [1, 3, 6, 8]

2.6.3 NCCO

NCCO on korkean lämpötilan suprajohde, kuten kaikki muutkin kuparioksidi-pohjaiset suprajohteet. Näiden rakenteissa on yhteistä kuparioksidia (CuO_4) sisältävät tasot, joissa on kuparia kulmissa ja jokaisen kulman molemmin puolin happiatomit. Näiden tasojen väleissä on erilaisia elementtejä, kuten neodyymiä, vismuttia, yttriumia, strontiumia, ja niin edelleen. NCCO:n molekyylikaavan $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ mukaisesti NCCO:ssa kuparioksiditason väleissä on neodyymiä ja mahdollisesti ceriumia. NCCO:n kiderakenne on $I4/mmm$. [9]

2.6.4 Topologiset eristeet

Topologiset eristeet ovat kvanttimateriaalien uusi olomuoto, jossa fermitasolla vyörakenteessa on aukottomat pintatilat. Topologisilla eristeillä on ajan käännöltä suojattu symmetria eli ainetta tutkittaessa voimme kulkea aikaa taaksepäin eikä se vaikuta tulokseen. Topologisilla eristeillä on myös ei-triviaali topologinen järjestys, joka käyttäytyy kuten eriste sen sisäosissa, mutta jonka pinnalla on johtavia tiloja. Tällöin elektronit voivat liikkua vain pitkin materiaalin pintaa. Vaikka tavalliset eristevyöt voivat myös tukea johtavia pintatiloja, ovat topologisen eristeiden pintatilat erityisiä, koska ne ovat symmetria suojattuja hiukkasten lukumäärän säilymisen osalta ja ajankääntämisen suhteen. Täysin bulkkieristäviä tai luontaisia 3D topologisia eristetiloja löytyy vismutti-pohjaisilta materiaaleilta. [10, 11]

Ei-vuorovaikutuksellisen topologisen eristeiden fermitason läheisyydessä elektronivyörakenne muistuttaa tavallista eristevyötä, jossa fermitaso on johtavuusvyön ja valenssi-vyön välissä. Topologisen eristeiden pinnalla on erityisiä pintatiloja, jotka valuvat fermitason energia-aukkoon ja mahdollistavat pinnan metallisen johtumisen. Näiden pintatilojen kuljettajilla on spinit lukittautuneena suorassa kulmassa niiden liikemäärään nähden. Tietyllä energialla ainoa vaihtoehtoinen elektronitila on vastakkaisella spinillä, joten spinin ”U-käännös” on vahvasti vaimentavaa ja johtavuus pinnalla hyvin metallinomaista. Ei-vuorovaikutuksellisia topologisia eristeitä on karakterisoitu Z_2 -indeksin avulla. [10, 11]

2.6.5 Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 on topologinen eriste, joka koostuu vismuntista ja telluurista. Vismunttiteelluridi voidaan luokitella sekä puolijohteeksi, että topologiseksi eristeeksi. Bi_2Te_3 :n kiderakenne on trigoninen ja sen telluuriatomit muodostavat helposti Van der Waals -sidoksia keskenään. Bi_2Te_3 käytetään sähköntuotannon ja jäähdytyksen sovelluksiin. Bi_2Te_3 :lla on hyvin korkea sähkönjohtavuus ja hyvin alhainen hilan lämmönjohtavuus. [10, 12]

2.7 Wien 2k toimintaperiaate

WIEN 2k-ohjelma on Fortranilla kirjoitettu tietokoneohjelma, joka suorittaa kvanttimekaanisia laskutoimituksia säännöllisillä kiinteillä aineilla. Ohjelman kehittivät alun perin Peter Blaha ja Karlheinz Schwarz ja sen ensimmäinen versio on julkaistu vuonna 1990. [13]

Tehokas ja tarkka tapa ratkaista kiderakenteen monielektroniongelma, jossa ytimillä on kiinteät paikat, on paikallinen spin-tiheys approksimaatio (local spin-density approximation, LSDA) tiheysfunktionaaliteorian (Density functional theory, DFT) kanssa. Siinä keskeiset suureet ovat spin-tiheydet $\rho_\sigma(r)$, joiden suhteen kokonaisenergia on

$$E_{tot}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = T_s(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) + E_{ee}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) + E_{Ne}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) + E_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) + E_{NN}, \quad (7)$$

jossa E_{NN} kiinteiden ytimien ja elektronisten kontribuutioiden repulsiivinen Coulombin energia, jota tavallisesti merkitään ei-vuorovaikutuksellisten hiukkasten kineettisellä energialla, elektroni-elektroni repulsiolla, ydinvoima-elektroni vetovoimalla sekä vaihto-korrelaatioenergioilla. [13]

LSDA sisältää kaksi oletusta, joista ensimmäinen on, että E_{xc} voidaan kirjoittaa paikallisen vaihtokorrelaatio energiatiheyden (μ_{xc}) ja kokonaiselektronitiheyden (spin ylös + alas) tulona:

$$E_{xc} = \int \mu_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) * [\rho_\uparrow + \rho_\downarrow] dr. \quad (8)$$

Toinen oletus on, että valitaan tietty muoto termille μ_{xc} . Kirjallisuudessa esiintyy useampia muotoja, mutta WIEN 2k hyödyntää uusinta ja tarkinta Monte-Carlton simulaatioihin sopivaa muotoa. Kokonaisenergia (E_{tot}) on vaihtoehtoinen vastine tunnetulle Rayleigh-Ritzin periaatteelle. Tehokkain tunnettu tapa minimoida kokonaisenergia variaatioperiaatteen avulla on esitellä orbitaalit χ_{ik}^σ rajoitetusti saadakseen spin-tiheydet,

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i,k} \rho_{ik}^\sigma |\chi_{ik}^\sigma(r)|^2, \quad (9)$$

jossa ρ_{ik}^σ ovat miehitysnumeroita niin, että $0 \leq \rho_{ik}^\sigma \leq 1/w_k$, jossa w_k on pisteen k symmetria-tarpeellinen paino. Kokonaisenergian vaihtelu antaa Kohn-Sham yhtälöt,

$$[-\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}^\sigma] \chi_{ik}^\sigma(r) = \epsilon_{ik}^\sigma \chi_{ik}^\sigma(r), \quad (10)$$

jotka täytyy ratkaista ja ovat siten ensisijainen laskennallinen tehtävä. Kohn-Sham yhtälöt pitää ratkaista itsestyvästi toistuvalla prosessilla, koska Kohn-Sham orbitaalien löytäminen vaatii tietämystä potentiaaleista jotka riippuvat spin-tiheydestä ja täten uudelleen orbitaaleista. Viimeisin edistys on tehty lisäämällä LSDA:n elektronitiheyden gradienttitermejä vaihto-korrelaatioenergiaan tai sitä vastaavaan potentiaaliin. Tämä on johtanut yleisen gradientti approksimaation (GGA) uudelleen parametrisointiin. [13]

WIEN 2k hyödyntää laajennetun tasoallon (APW) menetelmiä Slaterin APW:stä linearisoituun APW:hen (LAPW). LAPW-menetelmä on yksi tarkimmista menetelmistä määrittää elektronisia rakenteita kiteisille aineille. Se perustuu vaihto- ja korrelaatiokäsitteeseen tiheysfunktionaaliteorialla ja hyödyntää paikallista spin-tiheys – approksimaatiota (LSDA). LSDA:sta esiintyy useita muotoja, mutta WIEN 2k hyödyntää uusinta muotoa, jossa on mukana GGA. Valenssitiloille saadaan relativistiset vaikutukset näkyviin spin-orbitaali – korjauksen avulla. Ydintilat käsitellään täysin relativistisesti. [13]

Kuten useimmat energiavyö-menetelmät, LAPW-menetelmä on menettelytapa ratkaista Kohn-Sham yhtälöt perustilatiheydelle, kokonaisenergialle, monielektroni systeemin ominaisarvoille. LAPW-menetelmässä yksikkökoppi jaetaan ei-päällekkäisiin atomialoihin, joiden keskellä on atomydin, ja välialueeseen. Atomialue on pallo, jonka säde on Muffin-tin approksimaatiomallin säde. Pallon sisällä potentiaali lasketaan pallosymmetrisesti ja välialueilla efektiivisen potentiaalienergian avulla:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{cases}. \quad (11)$$

Fermienergia ja jokaisen energiavyön painot määritetään modifioidulla tetrahedrimetodilla.

2.7.1 Ei-relativistiset laskut

WIEN 2k:ssa kaikki laskutoimitukset ovat alkuperäisasetuksilla ei-relativistisia, ellei ohjelmaan valitse erikseen spin-orbitaali-korjausta. Ohjelma sisältää erillisiä aliohjelmiä koodiriveinä, joista ohjelma itse suorittaa käskyjen mukaan tarvittavat aliohjelmat järjestyksessä. Ohjelma sisältää valmiit laskuosiot muun muassa elektronitiheyden, tilatiheyden, röntgenspektrille ja energiavyöille.

2.7.2 Relativistiset laskut

WIEN 2k:n laskelmat saadaan relativistisiksi lisäämällä laskuihin spin-orbitaalien vuorovaikutusten korjaustermi. Ohjelma sisältää korjauksia varten aliohjelman nimeltä LAPWSO. Kvanttifysiikassa spin-orbitaalien vuorovaikutuksella tarkoitetaan hiukkasen spinin vuorovaikutusta liikkeeseensä. Spin-orbitaali vuorovaikutuksien aiheuttamat muutokset elektronien atomisilla energiatasoilla johtuvat sähkömagneettisista vuorovaikutuksista elektronin spinin ja elektronin ytimen ympärillä olevan radan aiheuttaman magneettikentän välillä. Spin-orbitaali vuorovaikutukset havaitaan voiden jakautumisesta. Spin-orbitaalikorjaukset saadaan Dirac-yhtälöiden avulla. [14]

2.7.3 Muffin-tin approksimaatio

WIEN 2k-ohjelmaa ei ole suunniteltu Muffin'n mallin vöiden laskemiseen, mutta ohjelmalla on mahdollista toteuttaa Muffin'n vyökuva. Malli saadaan toteutettua WIEN 2k:lla muokkaamalla manuaalisesti ohjelmaan syötettäviä tiedostoja mukailemaan Muffin-tin approksimaatiota. Muffin-tin approksimaatio on malli, joka kuvaa elektronin energiatiloja kidehilassa. Approksimaatio olettaa, että potentiaali on pallosymmetrinen Muffin-tin alueella ja vakio alueen ulkopuolella. Muffin-tin potentiaali voidaan laskea atomin ytimen ympäriltä Muffin-tin approksimaatiomallin säteellä (RMT) avulla ja muualla sen arvo on nolla, potentiaalin määritelmä esitettyä kaavassa 12:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \\ V(r_0) = 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 \end{cases} \quad (12)$$

jossa r_0 on Muffin-tin approksimaatiomallin säde (RMT) ja \mathbf{R} on atomin paikka. Muffin'n säde (RMT) on pienempi kuin puolet etäisyydestä lähimpään naapuriatomiin hilassa. [1]

3. TYÖN SUORITUS

WIEN 2k-ohjelman koodin saa rekisteröityneet käyttäjät ladattua ohjelman kotisivuilta. Ennen käyttöä koodi tulee kääntää. Ensimmäiseksi ongelmaksi muodostui se, että useimmat kääntäjät (joita on valmiina asennettuna koneelle) eivät osanneet kääntää ohjelman koodia, joten koneelle täytyi ladata Intelin ifort, jota suositeltiin WIEN2kn sähköpostilistalla koodin kääntämiseen. Tämän jälkeenkin esiintyi ongelmia, sillä koodin käännyttyä muun muassa ilmeni, ettei WIEN löytänyt omia kirjastojaan. Ongelma korjattiin käsin muuttamalla jokaisen kirjaston kohdalta polku mistä ohjelma kirjastoa etsi.

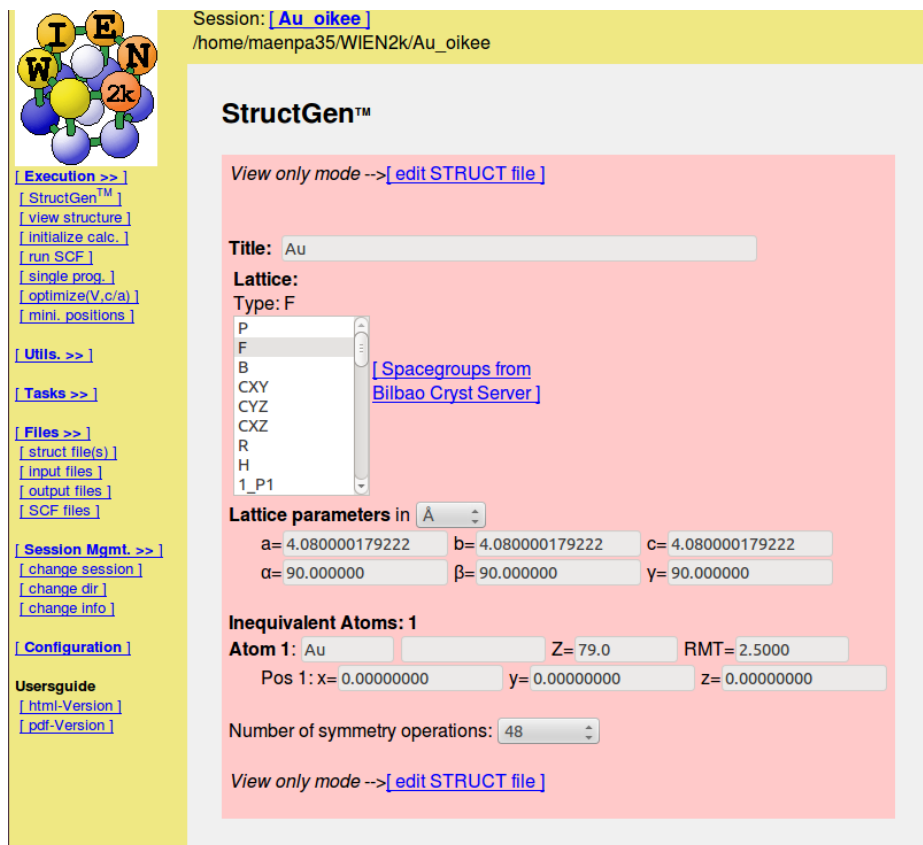
Ohjelman varsinainen käyttö aloitetaan kirjoittamalla ensin terminaali-ikkunaan käsky `w2web`, ja tämän jälkeen `www`-selaimen osoitteeksi `localhost` ja portin numero, jota käyttää (itse käytin ohjelman suosittamaa 7890). Tämän jälkeen sivu kysyy käyttäjätunnuksen ja salasanan, jotka on asennusvaiheessa määrittänyt. Ohjelmaan täytyy ensin määrittää mitä materiaalia käsittelee ennen kuin voi laskea valmiilla ohjelmilla mm. elektronitiheyden, tilatiheyden ja vyörakenteen.

3.1 Aineen rakenteen määrittäminen

Ohjelman käynnistyttyä luodaan kansio käsiteltävälle aineelle ja avataan aineelle oma sessio. Tämän jälkeen tulee määrittää mistä atomeista aine koostuu ja mikä on aineen hilarakenne. Kun session rakenneosioon on lisännyt oikeat atomit ja hilarakenteen, tulee vielä täyttää hilavakiot a , b ja c , sekä niiden väliset kulmat, sekä atomien paikat hilassa.

3.1.1 Kulta

Kullan hilarakenne on *fcc* eli pintakeskinen kuutiollinen. Tässä tapauksessa hilassa on pelkästään kulta-atomeja kuution kärkipisteissä sekä sivutahkojen keskipisteissä. Pintakeskisessä kuutiollisessa rakenteessa hilavakiot a , b ja c ovat yhtä suuret ja Kullan hilavakioiden pituus on $4,08 \text{ \AA}$. Hilavakioiden väliset kulmat ovat kaikki 90° . [15] Kun kullalle on avannut WIEN 2k:ssa oman sessionsa, täytetään StructGen välilehteen kuvan 11 mukaisesti otsikoksi aine mitä käsittelee (käytin itse kemiallista merkkiä Au), sen jälkeen valitaan valikosta hilarakenne. Ohjelmassa *fcc* on lyhennetty pelkästään kirjaimelle F , tämän jälkeen syötetään hilavakioiden a , b ja c arvot joko bohreina tai ångströmeinä, tässä tapauksessa ångströmeinä (ohjelmaan täytyy valita kumpaa yksikköä käyttää), sekä hilavakioiden väliset kulmat.



Session: [\[Au oikkee \]](#)
/home/maenpa35/WIEN2k/Au_oikkee

StructGen™

View only mode --> [\[edit STRUCT file \]](#)

Title: Au

Lattice:
Type: F
P
F
B
CXY
CYZ
CXZ
R
H
1_P1

[\[Spacegroups from Bilbao Cryst Server \]](#)

Lattice parameters in Å

a= 4.080000179222 b= 4.080000179222 c= 4.080000179222
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 90.000000

Inequivalent Atoms: 1

Atom 1: Au Z= 79.0 RMT= 2.5000
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

Number of symmetry operations: 48

View only mode --> [\[edit STRUCT file \]](#)

Execution >>
[StructGen™]
[view structure]
[initialize calc.]
[run SCF]
[single prog.]
[optimize(V,c/a)]
[mini. positions]

Utils. >>

Tasks >>

Files >>
[struct file(s)]
[input files]
[output files]
[SCF files]

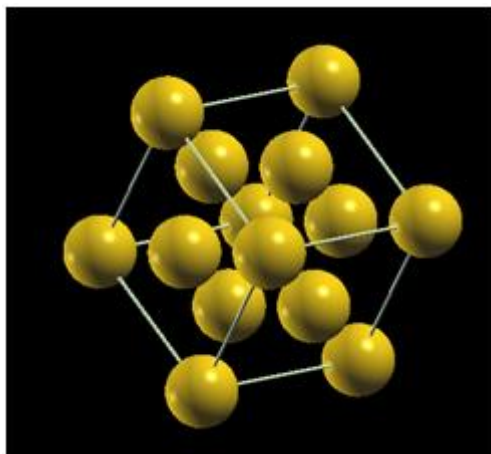
Session Mgmt. >>
[change session]
[change dir.]
[change info]

Configuration

Usersguide
[html-Version]
[pdf-Version]

Kuva 11. Kullan rakenteen täyttäminen WIEN 2k:ssa.

Kullan järjestysluku täytetään myös itse ($Z = 79$), mutta ohjelma laskee itse Muffin'n säteen (RMT) arvon ja kullalle $RMT = 2.5$. Koska tutkittavana aineena on puhdas kulta, on atomeita vain yksi ja sen paikka on 0, 0, 0 eli kopin kulma, ohjelma osaa itse rakentaa tästä kuvan 12 mukaisen mallin aineen rakenteesta.



Kuva 12. Kullan rakenne esitettynä WIEN 2k-ohjelmassa.

Kuvassa 12 olevat keltaiset pallot kuvaavat kulta-atomien paikkoja hilassa.

3.1.2 NCCO

NCCO:n hilarakenne on $I39_I4/mmm$ eli hila on tetragoninen. Tässä tapauksessa hilassa on kolme eri alkuainetta. Tetragonisessa Bravais'n hilassa hilavakiot a ja b ovat yhtä suuret, mutta c on pidempi eli NCCOlla hilavakioiden pituudet ovat: $a = b = 3,941 \text{ \AA}$ ja $c = 12,174 \text{ \AA}$. Hilavakioiden väliset kulmat ovat tetragonisessa Bravais'n hilassa kaikki 90° . [9]

Kuva 13 esittää StructGen välilehteä WIEN 2k-ohjelmassa, johon on täytetty otsikoksi mitä ainetta käsitellään (käytin lyhennettä NCCO) ja hilavalikosta on valittu sineen hilarakenne. Ohjelmasta löytyy suoraan rakenne $I39_I4/mmm$, tämän jälkeen syötetään hilavakioiden a , b ja c arvot ångströmeinä (tai bohreina), sekä hilavakioiden väliset kulmat.

Session: [NCCO3]
/home/maenpa35/WIEN2k/NCCO3

View only mode --> [edit STRUCT file]

Title: NCCO

Lattice:
Spacegroup: 139_I4/mmm_

131_P42/mmc
132_P42/mcm
133_P42/nbc
134_P42/nm
135_P42/mbc
136_P42/mnm
137_P42/nmc
138_P42/ncm
139_I4/mmm

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Splitting of equivalent positions not available.
To split you must select a lattice type

Lattice parameters in Å

a= 3.941000198278 b= 3.941000198278 c= 12.173999994695
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 90.000000

Inequivalent Atoms: 4

Atom 1: Nd Z= 60.0 RMT= 2.4000
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.35100000
Pos 2: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.64900000

Atom 2: Cu Z= 29.0 RMT= 1.9900
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

Atom 3: O Z= 8.0 RMT= 1.7100
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.50000000 z= 0.00000000
Pos 2: x= 0.50000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

Atom 4: O Z= 8.0 RMT= 1.7100
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.50000000 z= 0.25000000
Pos 2: x= 0.00000000 y= 0.50000000 z= 0.75000000

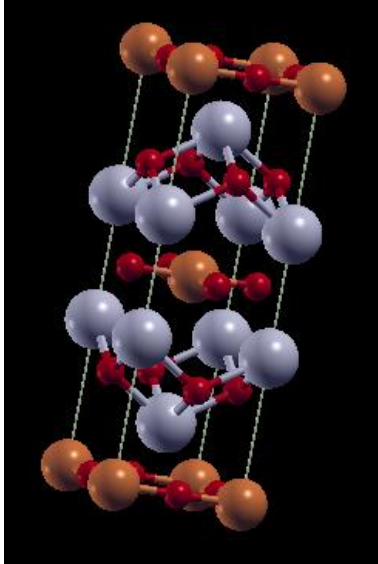
Number of symmetry operations: 16

View only mode --> [edit STRUCT file]

Kuva 13. NCCO:n rakenteen täyttäminen WIEN 2k:ssa.

NCCO:n hilassa on kolme eri alkuainetta, mutta neljän erilaisia atomeita, sillä hilassa on neodyymia, kuparia ja kahdenlaisia happiatomeita. Molekyylikaavan ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$) mukaisesti happea on sekä kuparioksidina, että neodyymin kanssa. Koska rakenteessa on eri atomeihin sidoksissa olevia happiatomeita, täytyy rakenteeseen syöttää kahdenlaisia happiatomeita. Tutkimassani rakenteessa päätin, että molekyylikaavassa oleva x on nolla, jolloin rakenteessa ei ole lainkaan ceriumia. Täten atomeita täytyy täyttää ohjelmalle neljä kappaletta, yksi neodyymi, yksi kupari sekä kaksi erilaista happiatomia. Neodyymin järjestysluku $Z = 60$, kuparin $Z = 29$ ja hapen järjestysluku $Z = 8$. Ohjelma laskee itse Muffin'n säteiden (RMT) arvot ja ovat neodyymille $RMT = 2.4$, kuparille $RMT = 1.99$ ja happi-atomille $RMT = 1.79$. Atomien paikat täytyy itse merkitä. Kupari on paikalla 0, 0, 0 eli kupariatomi sijaitsee kopin kulmassa ja kupariin liittyneenä olevat happi-atomit paikoilla 0, 0.5, 0 ja 0.5, 0, 0 eli puolivälissä kahden kupariato-

min välissä samassa tasossa kupari-atomien kanssa. Neodyymi-atomia esiintyy kahdella eri paikalla, jotka ovat 0, 0, 0,351 ja 0, 0, 0,649. Neodyymin kanssa sidoksissa olevat happiatomit ovat paikoilla 0, 0,5, 0,25 ja 0, 0,5, 0,75. Ohjelma osaa itse rakentaa määritellyistä tiedoista aineen rakenteen, kuva 14 esittää NCCOn rakenteen WIEN 2k-ohjelman mukaan.



Kuva 14. NCCOn rakenne esitettynä WIEN 2k-ohjelmassa.

Kuvassa 14 NCCOn rakenteen happi-atomeita kuvaavat punaiset pienet pallot, kuparia ruskeat pallot ja neodyymiä vaalean siniset pallot.

3.1.3 Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 n hilarakenne on 166_R-3m eli hila on trigoninen eli romboedrinen. Tässä tapauksessa hilassa on kahta eri alkuainetta. Trigonisessa Bravais'n hilassa hilavakiot a ja b ovat yhtä suuret, mutta c on pidempi eli Bi_2Te_3 lla hilavakioiden pituudet ovat: $a = b = 8,283614$ bohr ja $c = 57,612076$ bohr. Hilavakioiden väliset kulmat trigonisessa Bravais'n hilassa ovat siten, että α ja β ovat 90° , mutta $\gamma = 120^\circ$. [11]

Kun Bi_2Te_3 lle on avannut WIEN 2k:ssa oman sessionsa, täytetään StructGen välilehteen kuvan 15 mukaisesti otsikoksi aine mitä käsittelee (käytin itse aineen molekyylikaavaa Bi_2Te_3), sen jälkeen valitaan valikosta hilarakenne. Ohjelman valikossa on suoraan 166_R-3m , tämän jälkeen syötetään hilavakioiden a , b ja c arvot bohreina (tai ångströmeinä), sekä hilavakioiden väliset kulmat.

Session: **Bi2Te3_2**
/home/maenpa35/WIEN2k/Bi2Te3_2

View only mode --> [\[edit STRUCT file\]](#)

Title: Bi2Te3

Lattice:
Spacegroup: 166_R-3m_

158_P3c1
159_P31c
160_R3m
161_R3c
162_P-31m
163_P-31c
164_P-3m1
165_P-3c1
166_R-3m

[\[Spacegroups from Bilbao Cryst Server\]](#)

Splitting of equivalent positions not available.
To split you must select a lattice type

Lattice parameters in bohr

a= 8.283614 b= 8.283614 c= 57.612076
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 120.000000

Inequivalent Atoms: 3

Atom 1: Bi Z= 83.0 RMT= 2.5000
positions must be specified in rhombohedral coordinates!
Pos 1: x= 0.40000000 y= 0.40000000 z= 0.40000000
Pos 2: x= 0.60000000 y= 0.60000000 z= 0.60000000

Atom 2: Te Z= 52.0 RMT= 2.5000
positions must be specified in rhombohedral coordinates!
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

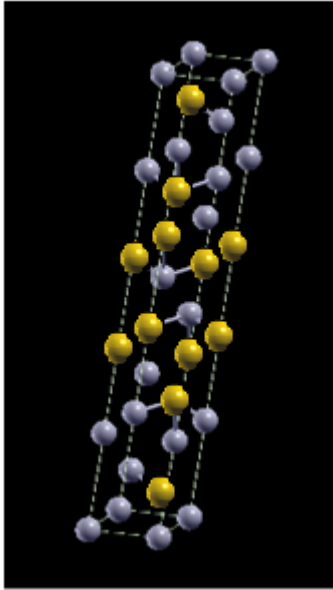
Atom 3: Te Z= 52.0 RMT= 2.5000
positions must be specified in rhombohedral coordinates!
Pos 1: x= 0.21200000 y= 0.21200000 z= 0.21200000
Pos 2: x= 0.78800000 y= 0.78800000 z= 0.78800000

Number of symmetry operations: 12

View only mode --> [\[edit STRUCT file\]](#)

Kuva 15. Bi₂Te₃:n rakenteen täyttäminen WIEN 2k:ssa.

Bi₂Te₃:n hilassa on kahta eri alkuainetta, mutta kolmenlaisia atomeita. Hilassa on vismuttia ja telluuria. Kuitenkin rakenteessa on kahdenlaisia telluuri-atomeita, koska telluuria on rakenteessa sekä omana kerroksenaan, että vismutin kanssa. Tämän vuoksi atomeita täytyy täyttää ohjelmalle kolme kappaletta, yksi vismutti, sekä kaksi erilaista telluuri-atomia. Vismutin järjestysluku $Z = 83$. Telluurin järjestysluku täytetään myös itse ($Z = 52$), mutta ohjelma laskee itse Muffin'n säteiden (RMT) arvot kaikille hilan atomeille. Ohjelmaan syötetään myös atomien paikat. Ohjelma laskee itse Muffin'n säteiden (RMT) arvot jotka ovat vismutille $RMT = 2.5$ ja telluurille $RMT = 2.5$. Omassa kerroksessa olevan telluuri-atomin paikka on 0, 0, 0. Vismuttia esiintyy hilassa paikoilla 0.4, 0.4, 0.4 ja 0.6, 0.6, 0.6. Vismutin kanssa sidoksissa olevaa telluuria esiintyy paikoilla 0.212, 0.212, 0.212 ja 0.788, 0.788, 0.788. Ohjelma osaa rakentaa syötetyistä tiedoista mallin aineen rakenteesta. Kuva 16 esittää Bi₂Te₃:n rakenteen WIEN 2k-ohjelman mukaan.



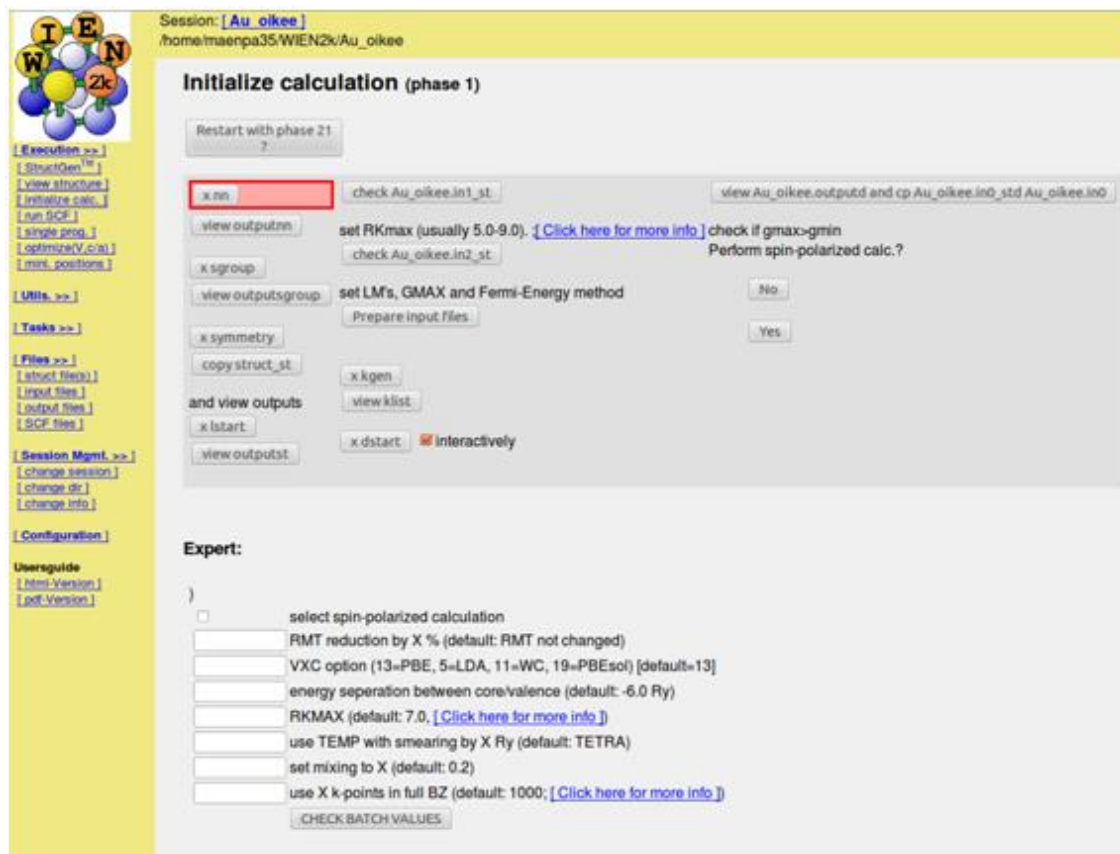
Kuva 16. Bi_2Te_3 :n rakenne esitettynä WIEN 2k-ohjelmassa.

Kuvassa 16 Bi_2Te_3 :n rakenteen vismutti-atomeita kuvaa keltaiset pallot ja vaalean siniset pallot puolestaan telluuri-atomeita.

3.2 Laskujen pohjustus

Laskujen pohjustuksen ohjaa WIEN 2k ohjelma. Kuva 17 esittää ohjelman näkymää, kun avaa vasemmasta tehtävä palkista laskujen pohjustuksen. Ohjelma kehottaa punaisella pohjalla painamaan ensimmäistä kohtaa ja tämän jälkeen seuraavaa, jne. Ainoana tehtävänä käyttäjällä on tarkistaa, että WIENin esittelemät tiedostot eivät pidä sisällään mitään erikoisuuksia tai rakenteeseen tulleita virheitä. Ohjelma kysyy atomien polarisoitumisesta, mutta mikäli ohjelmalla on laskemassa jotain muuta kuin magneettista systeemiä, voi kohtaan vastata, että atomit eivät ole polarisoituneet. Samaten ihan viimeiseen kysymykseen tulee vastata, että ei suoriteta spin-polarisoituja laskuja. Mikäli jatkossa haluaa energiavyölaskuihin orbitaalit näkyviin erikseen, tulee case.struct tiedostoon vaihtaa ISPLIT arvoksi 8 ja tämän jälkeen vielä kirjoittaa tilatiheyslaskuissa case.int tiedostoon configure kohtaan rivi total 1 tot, s, p, px, py, pz, d, Dz2, Dx2y2, Dxy, Dxz, Dyz, f ja painaa tämän jälkeen execute-näppäintä. Tämän jälkeen case.int-tiedosto muuntuu ja energiavöitä laskettaessa orbitaalien karakterit voi erotella.

Alustuksessa xkgenin arvoksi kannattaa muuttaa 1000, tätä arvoa suositellaan käytettäväksi WIEN 2k:n manuaalissa. Laskujen suorittamiseen löytyy muutenkin kuvien kera ohjeita ohjelman manuaalista. Laskelmat etenevät pohjustusvaiheessa ja jatkossakin hyvin samantapaisesti, kuin manuaalin esimerkkitapauksella.



Kuva 17. Laskujen alustus WIEN 2k:ssa.

Alustuksen jälkeen tulee ajaa itseytyvä sykli eli SCF, johon alustus ohjaa suoraan. Tämä vaihe toimii silmukkana, jossa ohjelma luo tiheydestä potentiaalin, laskee valenssivyöt, laskee valenssitiheydet ominaisarvoista, laskee ydintilat ja tiheydet sekä sekoittaa aina uutta laskettua tiheyttä sisään menneeseen, kunnes ulos tullut tiheys on sama kuin sisään mennyt, jolloin sykli loppuu. SCF:n löytää myös kuvan 17 mukaisesti tehtäväpalkin yläosasta laskujen pohjustuksen alapuolelta. SCF:n ajamisessa saattaa kuluu pitkään, riippuen minkäläistä systeemiä käsittelee. Mikäli käsiteltävänä on yksinkertainen rakenne, kuten kulta, ei laskuissa mene pitkään, mutta NCCOn ja Bi₂Te₃:n tapauksissa SCF:n laskemiseen kuluuikin jo tunteja.

3.3 Elektronitiheyden laskeminen

Elektronitiheyden määrittäminen suoritetaan WIEN 2k:ssa avaamalla vasemmalla olevasta tehtäväpalkista kohta tehtävät (eli tasks), jolloin reunaan avautuu erilaisia valmiita WIEN 2k:sta löytyviä koodeja. Tämän jälkeen valitaan kohta El. Dens, joka on valmis ohjelma, jonka avulla elektronitiheyden saa määritettyä. Elektronitiheyden saa määritettyä painamalla kohta kohdalta välilehdellä, jota kuva 18 esittää, olevia painikkeita aloit- taen sivun yläreunasta.

Session: [[Au_oikee](#)]
/home/maenpa35/WIEN2k/Au_oikee

Electron density plots

You must have a valid Au_oikee.vector file (from an scf calculation).
If you don't have it, you must run "x lapw1" with an appropriate input.

Select E-range for lapw2 for a density without semicore or within an E-window.
For proper values check energy-parameters and eigenvalues or band-ranges in the corresponding scf-files

Calculate clmval with Emin and Emax so

For difference densities only !

default valence states:	non-default valence states:
<input type="button" value="x lstart-sigma"/> Calculate atomic valence densities	<input type="button" value="edit Au_oikee.inst"/> put P for all your states
<input type="button" value="x lstart"/> Calculate atomic valence densities as defined above	

(or create Au_oikee.in5" / execute lapw5 below)

Edit input-file

Calculate density

Plot Density or download [\[Au_oikee.rho\]](#) for plotting with your own plotting program

Kuva 18. Elektronitiheyden laskeminen WIEN 2k:ssa.

Kuvan 18 tiedostoa case.in5 muokkaamalla elektronitiheyden saa määritettyä aineen rakenteen missä tahansa Millerin tasossa. Mikäli elektronitiheyden haluaa määrittää Millerin tasossa (100), tulee case.in5-tiedoston sisällön näyttää tällaiselta:

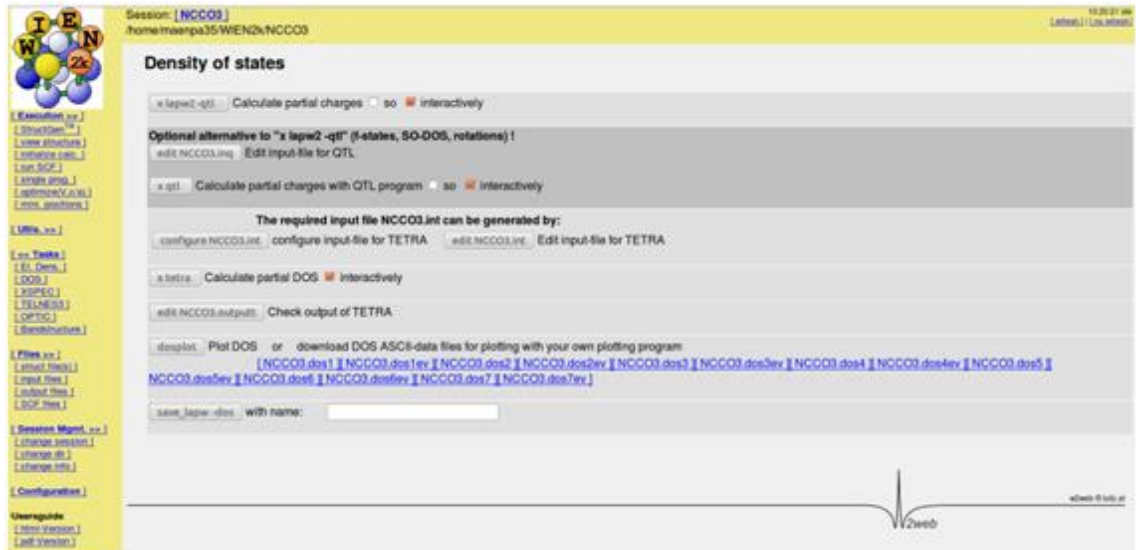
```
-1 -1 0 4 # origin of plot (x,y,z,denominator)
-1 3 0 4 # x-end of plot
3 -1 0 4 # y-end of plot
3 2 3 # x,y,z number of shells
100 100 # x, y plotting mesh, choose ratio similar to x,y length
```

```
RHO
ANG VAL NODEBUG
ORTHO
```

Suosittelava energiaväli ($E_{min} - E_{max}$), jolla elektronitiheyden kuvan piirtää on -0,5 - 2.

3.4 Tilatiheyden laskeminen

Tilatiheyden laskeminen löytyy heti toisena kohtana tehtävissä elektronitiheyden jälkeen. Kuva 19 esittää tilatiheyden määrittämiselle avautuvan välilehden näkymää.



Kuva 19. Tilatiheyden laskeminen WIEN 2k:ssa.

Tilatiheys saadaan määritettyä seuraamalla ylhäältä alaspäin vaalealla pohjalla olevia painikkeita, jotka näkyvät kuvassa 19. Case.int-tiedostoa muokkaamalla näkyviin saa atomien eri orbitaalit. Tiedostoa voi muokata avaamalla tiedoston painaen edit case.int kohtaa ja valitsemalla avautuvaan tiedostoon haluamansa vaihtoehdot. Ohjelma esittää valmiita vaihtoehtoja.

3.5 Energiavöiden laskeminen

Energiavöiden laskeminen löytyy myös tehtäväpalkista. Kuva 20 esittää energiavöiden laskemista varten avautuvan välilehden.

Session: [\[Au_oikee \]](#)
/home/maenpa35/WIEN2k/Au_oikee

Band structure

Generate k-mesh using XCrysden (save klist as xcrysden.klist)

fcc create Au_oikee.klist_band [\[Brillouinzones from Bilbao Cryst Server \]](#)

x lapw1 -band Calculate Eigenvalues orb interactively

needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!

x irrep Calculate irreducible representations so interactively

for band character plots only!

x lapw2 -band -qtl Calculate partial charges ("qtl"-file) so interactively

edit Au_oikee.insp Insert correct EF

x spaghetti Calculate bandstructure so interactively

plot bandstructure Plot bandstructure or download Xmgrace files for plotting with xmgrace
[\[Au_oikee.bands.agr \]](#)

save_lapw -band with name:

Execution >>
[\[StructGen™ \]](#)
[\[view structure \]](#)
[\[Initialize calc. \]](#)
[\[run SCF \]](#)
[\[single prog. \]](#)
[\[optimize\(V,c/a\) \]](#)
[\[mini. positions \]](#)

Utils. >>

<< Tasks
[\[El. Dens. \]](#)
[\[DOS \]](#)
[\[XSPEC \]](#)
[\[TELNES3 \]](#)
[\[OPTIC \]](#)
[\[Bandstructure \]](#)

Files >>
[\[struct file\(s\) \]](#)
[\[input files \]](#)
[\[output files \]](#)
[\[SCF files \]](#)

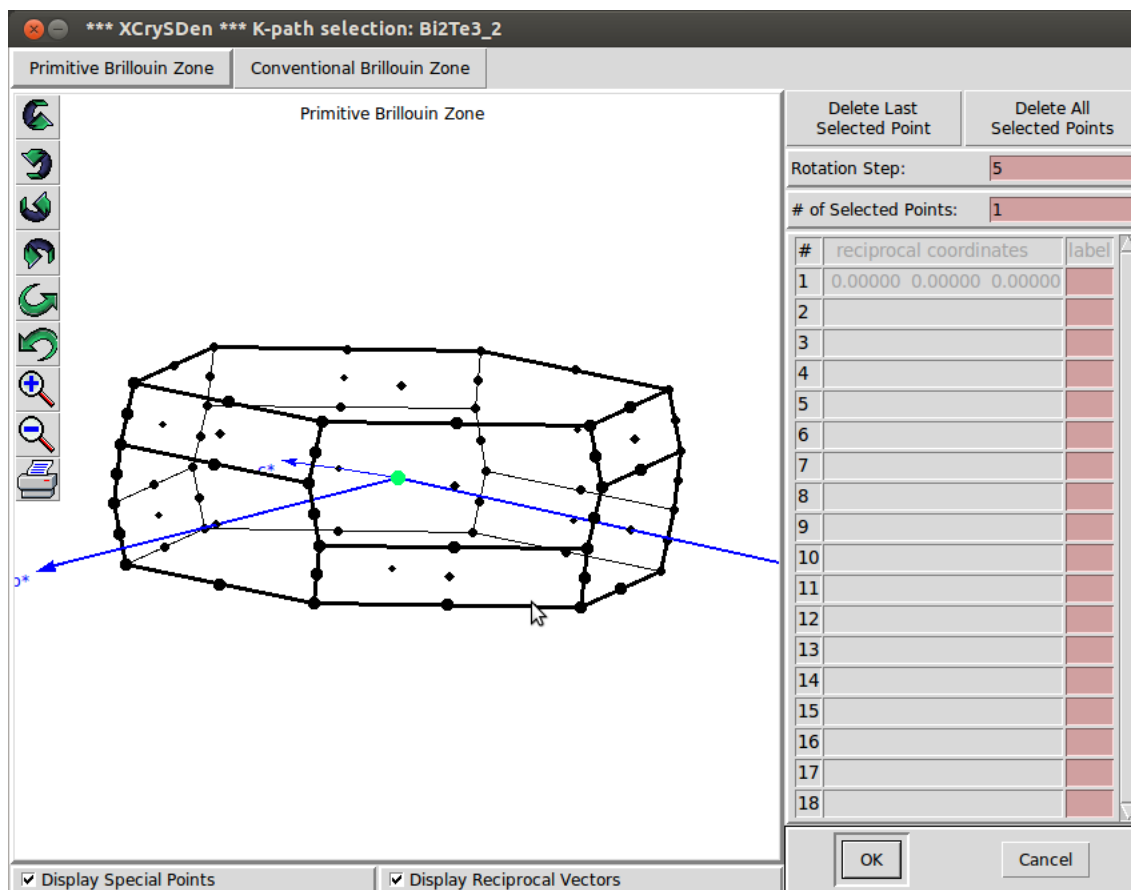
Session Mgmt. >>
[\[change session \]](#)
[\[change dir \]](#)
[\[change info \]](#)

Configuration

Usersguide
[\[html-Version \]](#)
[\[pdf-Version \]](#)

Kuva 20. Energiavöiden laskeminen WIEN 2k:ssa.

Ensimmäiseksi tulee luoda k -pisteiden lista, joissa haluaa vyöt laskettavan. Tämän voi tehdä kahdella eri tavalla. Mikäli kyseessä on yksinkertainen rakenne, kuten kullalla *fcc*, voi k -listan luoda valitsemalla toiseksi ylimmästä kohdasta *fcc*, kuten kuvassa 20, ja painamalla tämän oikealta puolelta kohtaa luo k -lista. Mikäli kuitenkin käsitellään hiukan monimutkaisempaa rakennetta ja haluaa itse päättää missä suunnissa vyöt laskee, kannattaa k -pisteiden lista tehdä itse XCrySDenin avulla painamalla välilehden ylimmästä painikkeesta. Tämän jälkeen avautuu erilliseen ikkunaan näkymä, jossa näkyy käsiteltävän aineen rakenne. Kuva 21 esittää avautuvaa näkymää. Tästä ikkunasta pysyy itse valitsemaan sopivan suunnan painamalla rakenteesta kohdat, joissa vyöt haluaa laskea. Kuvan 21 ensimmäiseksi k -pisteeksi valittu piste (γ) näkyy vihreänä ja sen koordinaatit ovat siirtyneet oikeanpuoleiseen listaan. Kun haluttu laskusuunta on valittu, painetaan alareunasta kohtaa ok. Tämän jälkeen tulee vielä päättää, monenko välipisteen avulla kyseinen suunta lasketaan.



Kuva 21. Energiavöiden laskusuunnan valinta XCrySDenillä.

Kun k -listan on näin tehnyt, täytyy se tallentaa nimellä `xcrysden.klist`, että ohjelma osaa tätä käyttää. Takaisin `w2web`issä täytyy avata uudelleen energiavöiden laskusivu ja tämän jälkeen laskea ominaisarvot. Mikäli haluaa tietää eri orbitaalien karakterit, tulee laskea myös tummemmalla pohjalla oleva kohta laske osittaisvaraukset.

Vyörakennetta laskettaessa täytyy muistaa muuttaa fermienergian arvo oikeaksi tiedostoon `case.insp`, sillä alun perin tässä kohdassa tiedostoa lukee `0.xxxx`. Fermienergian löytää tiedostosta, jonka lopussa on `scf` eli tiedoston nimi on `case.scf`. Tallentuneiden fermienergioiden arvot hiukan heittelivät riippuen siitä laskettiinko ei-relativistisesti, relativistisesti vai Muffin-tin approksimaation mukaisesti. Muffin-tin approksimaation mukaisissa laskuissa saattoi fermienergiaksi tallentua aivan vääränlainen luku. Tämän tiedoston muokkaamisen jälkeen voi laskea vyörakenteen ja piirtää sen.

3.6 Eri laskutapojen käyttö

Ei-relativistiset laskut hoituvat melko virtaviivaisesti käymällä kohta kohdalta lävitse `w2web`issä kaikki painikkeet. Kohdat, joita tulee muokata, on yleisesti ottaen hyvin merkittyjä ja käskyt mitä tehdä helposti ymmärrettävissä. Mikäli jonkin kohdan kanssa on ongelmia, vastaus ongelmaan pääsääntöisesti löytyy suoraan ohjelman manuaalista, jonka saa käyttöönsä WIENin kotisivuilta.

Laskut saatiin relativistiseksi ottamalla käyttöön aliohjelma, joka laskee spin-orbitaali korjauksen eli LAPWSO. Aluksi ajettiin aivan normaalisti alustusvaiheen aliohjelmat LAPW0 ja LAPW1, joista LAPW0 luo potentiaalitiheydestä ja LAPW1 laskee valenssivyöt. Näiden jälkeen, ennen kuin ajettiin aliohjelma LAPW2, joka laskee valenssitiheydet ominaisvektoreista, ajetaan väliin LAPWSO. Jostain syystä tämän LAPWSO:n aliohjelma initso ei toiminut w2webissä, mutta toimi terminaalissa ajettuna komennolla `initso_lapw` (komento suoritetaan ajettavan systeemin kansiossa). Initso on aliohjelma, joka auttaa alustamaan spin-orbitaali-laskut. Tämän vaiheen jälkeen elektronitiheyttä, tilatiheyttä ja vyörakennetta laskettaessa tulee valita laskuihin mukaan kohta spin-orbitaali eli `so`. Elektronitiheyttä laskettaessa valinta tapahtuu klikkaamalla `EMIN` ja `EMAX` arvojen valintakohdan jälkeen `so`-kohtaan ruksi ennen, kuin laskee kohtaa `x lapw 2`. Tilatiheyttä laskettaessa `so` täytyy klikata heti ensimmäiseltä riviltä mukaan ennen kuin laskee `x lapw2sta`. Vyörakennetta laskettaessa `so` täytyy muistaa klikata mukaan ennen kuin laskee `x spaghettia`. Relativistiset laskut kannattaa suorittaa uudessa sessiossa, sillä jos on laskenut ei-relativistisesti aiemmin, haittaavat vanhat tiedostot uusia laskuja. Toinen vaihtoehto on poistaa kaikki vanhat tiedostot.

Muffin'n laskuja ei ole tarkoitettu laskettavaksi WIEN 2k:lla, jonka vuoksi niiden suorittaminen vaatiikin ylimääräistä pohdiskelua ja enemmän tiedostojen muokkaamista alkaen jo alustusvaiheesta. Muffin'n laskuissa poistetaan kaikki muut paitsi $l = 0, m = 0$ termit alustuksesta manuaalisesti, tämä ei kuitenkaan jostain syystä ihan täysin toiminut, sillä energiavöistä huomaa, että johonkin ohjelman muistiin, kenties ohjelman käyttämiin binäärisiin väliaikaistiedostoihin, on jäänyt muitakin l, m -kombinaatioita. l, m -kombinaatioiden poisto onnistuu siten, että ensin muutetaan alustusvaiheessa tiedostossa `case.in1_st` kohtaa `MAX L IN WF` eli pääkvanttiluvun maksimiarvoa, joka tiedostossa on alun perin 10. Pienennetään tämä arvoksi 3, ohjelma ei anna laittaa tilalle lukua 1 tai 2. Tämän jälkeen poistetaan manuaalisesti `struct`-tiedostosta kaikki muut l, m -kombinaatiot paitsi termi 0, 0. Tämä sama manuaalinen poisto suoritetaan myös `case.in2_st`-tiedostoon. Tämän jälkeen alustus suoritetaan normaalisti loppuun.

Lisäksi Muffin-tin approksimaatiomallin laskuista sai huomattavasti parempia tuloksia, mikäli muokkasi rakenteen teko-kohdassa ohjelman antamia *RMT*-arvoja erisuuruisiksi. Kullan tapauksessa parhaan lopputuloksen sai aikaan, kun $RMT = 2,7$. NCCOlla parhaan lopputuloksen sai, kun neodyymin $RMT = 2,4$, kuparin $RMT = 2,04$ ja happiatomien $RMT = 1,67$. Bi_2Te_3 :lla laskin käyttämällä rakenteen atomeilla *RMT*-arvona 2,7.

4. TULOKSET

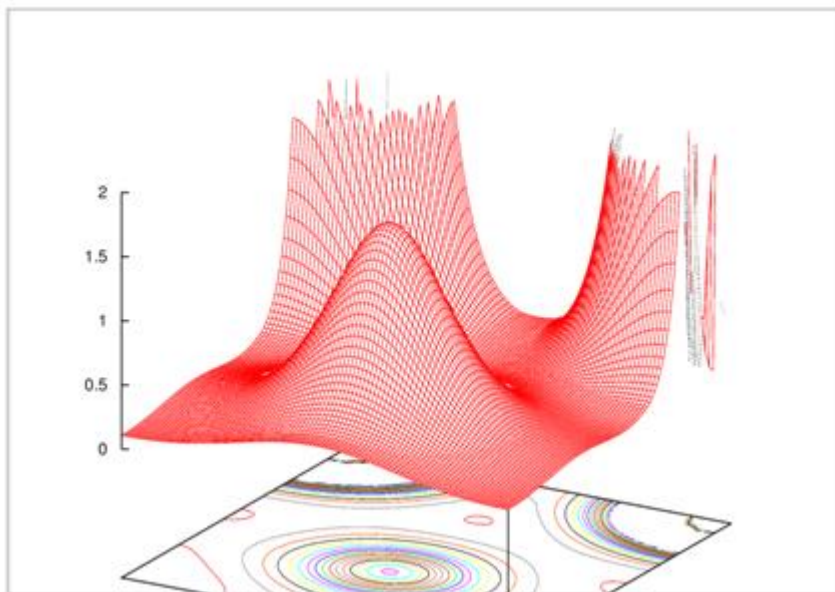
Laskennallista materiaalia tehdyistä mittauksista saatiin paljon ja tulokset viittaavat siihen, että WIEN 2k-ohjelma antaa loistavia tuloksia pienimolekyylisille yhdisteille. Tuloksiin on koottu tutkimuskysymyksiä kohtaavat mittaustulokset.

4.1 Kulta

Kullan yksinkertainen rakenne helpotti ensikäyttäjää tutustumaan WIEN 2k:n toimintaan. Kullasta löytyy myös paljon laskettuja tuloksia kirjallisuudesta, joten laskettujen tuloksien oikeellisuus on helppo varmistaa. Saadut tulokset vastaavat hyvin kirjallisuudessa esiintyviä tuloksia.

4.1.1 Elektronitiheys

Kuva 22 esittää WIEN 2k-ohjelmalla määritetyn elektronitiheyden kullalle.

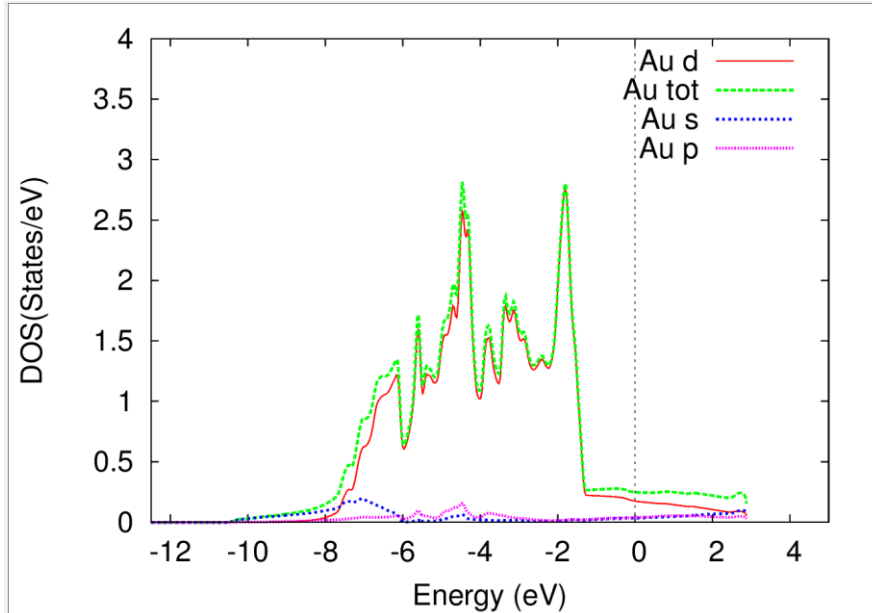


Kuva 22. Kullan elektronitiheys määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuten kuvasta 22 nähdään, kullan rakenteessa (*fcc*) löytyy elektroneita keskittyneenä aina kulta-atomien ydinten läheisyydestä eli kopin kulmista, sekä sivutahkon keskipisteestä.

4.1.2 Tilatiheys

Kullan tilatiheys näyttää tyypilliseltä siirtymämetallin tilatiheyden kuvaajalta. Siirtymämetallien tilatiheyden kuvaajasta löytyy alkupisteen jälkeen piikikäs selkeä alue, jossa on yksittäisiä teräviä korkeampia piikkejä ja tämän alueen jälkeen tilatiheys laskee lähes nolnaan. Kuva 23 esittää WIEN 2k:lla määritetyn tilatiheyden kuvaajan kullalle.

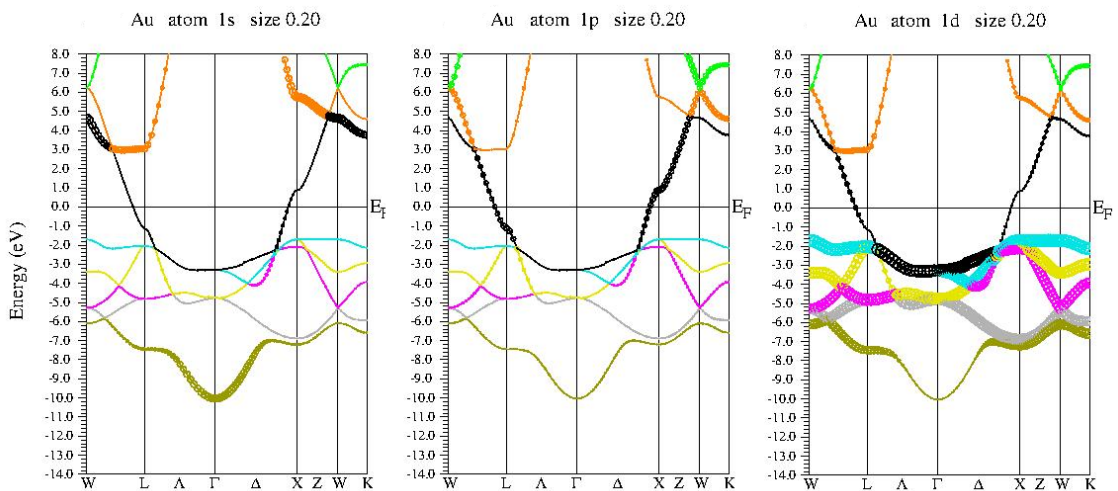


Kuva 23. Kullan tilatiheys määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Tilatiheyden kuvaajasta (kuva 23) huomataan, että kullan tilatiheyttä (koko tilatiheys näkyy kuvaajassa vaalean vihreällä katkoviivalla) määrittää lähes kokonaan kullan d-orbitaaleilla olevat elektronit, joiden tilatiheys näkyy punaisella viivalla. Tilatiheyskuvaajassa uloimman s-orbitaalin elektroni näkyy heikkona vyönä noin -7 eV:n kohdalla sinisellä katkoviivalla merkittynä. Kuvaajassa p-orbitaalien elektronit näkyvät hyvin heikosti fuksian värisellä katkoviivalla -6 ja -4 eV:n välisellä alueella.

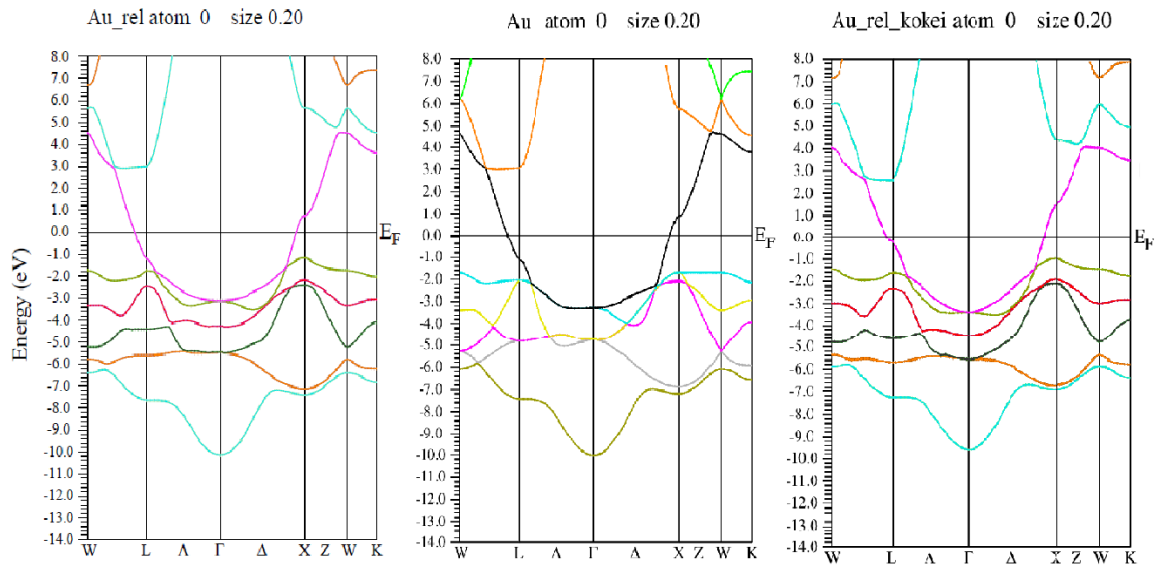
4.1.3 Energiavyöt

Kullan energiavyörakenteessa näkyy johteelle ominaisesti, että fermienergian arvo on energiavyön sisällä, kuvassa 24 ei-relativistisessa vyörakennekuvassa fermienergian arvo on nollassa ja se kulkee mustalla merkityn energiavyön lävitse. Tällä vyöllä on sekä p-orbitaalien piirteitä sen reunoilla, kuten keskimmäisestä kuvasta nähdään, sekä d-orbitaalin piirteitä vyön alaosassa, kuten oikeanpuoleinen kuva osoittaa. p-orbitaalien karaktereita on myös kuvan 24 yläkulmien voissä. s-orbitaalin piirteet esiintyvät kuvan 24 vyörakenteessa sekä alimman vyön (sinapin värinen) keskiosassa, että fermienergian yläpuolella oranssilla ja mustalla merkityissä voissä. Fermienergian alapuolella vyörakenteet ovat pääsääntöisesti d-orbitaalien aiheuttamia.



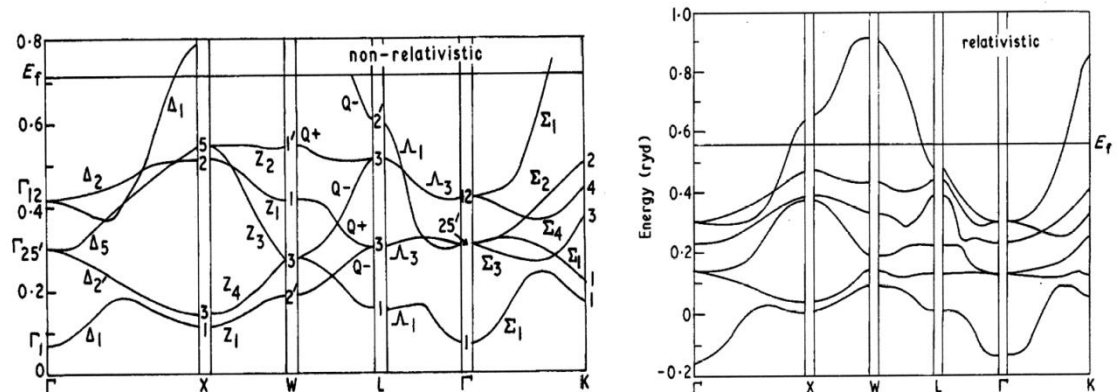
Kuva 24. Eri orbitaalien karakterit WIEN 2k:lla määritetyssä kullan vyörakenteessa.

Kullan ei-relativistiset vyöt poikkeavat relativistisistä voistä hieman. Erot näkyvät kuvassa 25. Ei-relativistisessa vyörakenteessa kaksi alimmaista vyötä näyttäisivät leikkaavan toisensa vasemmassa alareunassa, mutta relativistisessa vyörakenteessa eivät. Samalla välillä hilan W-pisteeltä L-pisteelle, ei-relativistisessa vyörakenteessa kolmanneksi alin (pinkillä värillä alkava) vyö näyttäisi nousevan seuraavan vyön ylitse ja liittyvän fermienergian alapuolella kulkevaan vaaleansinisellä merkittyyn vyöhön. Relativistisessa vyörakenteessa tämä virhe korjaantuu, eivätkä nämä vyöt leikkaa. Fermienergian yläpuolella tällä välillä ei ole merkittäviä eroavaisuuksia. Samankaltainen vöiden leikkaus korjaantuu vyökuvien oikeasta ylä- ja alakulmasta. Vyörakenteen osiossa hilapistteeltä L gammaan kautta pisteelle X, ei-relativistiseen vyökuvaan verrattuna relativistiseen vyökuvaan on ilmestynyt fermienergian alapuolelle pieni vyölenkki (sinapin värinen) johtavuusvyön alapuolelle ja toiseksi alin vyö on laskenut alemmas, jolloin ei-relativistisessa vyökuvassa näkyvä keltaisen ja harmaan vyön leikkauskohta kuvan alaosassa poistui.



Kuva 25. Kullan relativistiset, ei-relativistiset sekä relativistiset Muffin'-mallin vyöt määritettyä WIEN 2k:n avulla.

Relativistisessa Muffin'-mallin vöiden laskemisessa on kasvatettu kullan RMT -arvoa isommaksi niin, että $RMT = 2,7$, eikä kuten relativistisissa ja ei-relativistisissa vöissä, joissa RMT -arvo on alkuperäinen ohjelman itse laskema 2,5. Muffin'-mallin vyöt ovat hyvin samankaltaiset kuin relativistiset vyöt. Pientä poikkeamaa löytyy, isoin ero löytyy kuvan 25 oikean yläkulman vöiden rakenteista. Muffin'-vyökuvassa vaaleansinisellä merkitty vyö tekee paljon laajemman kaarteensa alas hilapisteen X kohdalla, kuin relativistisessä vyökuvassa.



Kuva 26. Kullan ei-relativistiset ja relativistiset vyöt kirjallisuudessa. [16]

Kuva 26 esittää kirjallisuudesta kullan ei-relativistiset ja relativistiset vyöt. Nämä vyöt näyttävät hyvin samankaltaisilta kuin WIEN 2k:lla lasketut. Ei-relativistiset vyöt ovat lähes identtiset laskettuihin verrattuna (kuvia 25 ja 26 verrattaessa). Relativistisissa vöissä kirjallisuudesta löytyvässä vyökuvassa ensimmäisellä välillä, gammasta X-pisteeseen, kahden ylimmän vyön yhdistelmä näyttäisi olevan hieman etäämmällä kolmannesta vyöstä, kuin laskemissani vöissä. Välillä L-pisteestä gammaan laskemissani

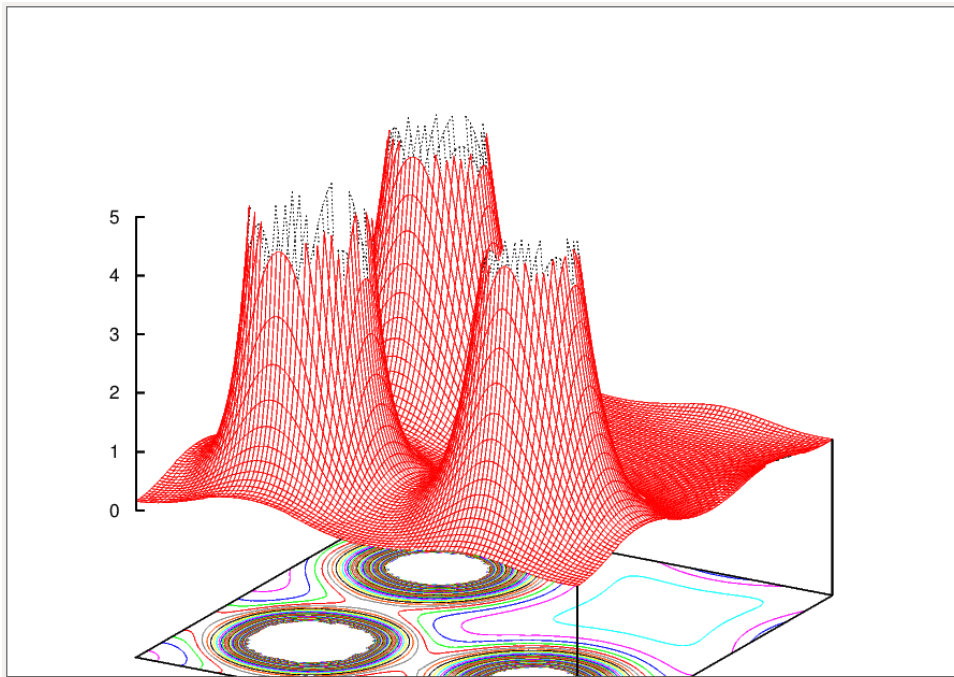
vöissä näyttäisi kuin kaksi ylintä vyötä fermienergian alapuolella koskettaisivat toisiaan, mutta kirjallisuudesta löytyvässä kuvassa nämä vyöt eivät lähenny toisiaan ollenkaan. Näistä pienistä eroavaisuuksista huolimatta lasketut vyökuvat vastaavat hyvin kirjallisuuden vyökuvia.

4.2 NCCO

WIEN 2k ei osaa käsitellä f-orbitaaleihin liittyviä laskuja oikein. Tämän vuoksi NCCOn elektronisia rakenteita määrittäessä f-orbitaalien rakenteet esiintyvät kuvaajissa väärissä kohdissa, joissa niiden ei muiden laskennallisten menetelmien, kuten fotoemission, perusteella pitäisi olla. Kirjallisuudesta löytyy varsin niukasti laskennallisia tuloksia NCCOille, tilatiheydelle löytyi tutkimustuloksia, mutta energiavöille julkaistuja tuloksia ei juuri ole.

4.2.1 Elektronitiheys

NCCOn elektronitiheys laskettiin Millerin (1 0 0)-tasossa. Kuva 27 esittää WIEN 2k-ohjelmalla määritetyn elektronitiheyden NCCOille.

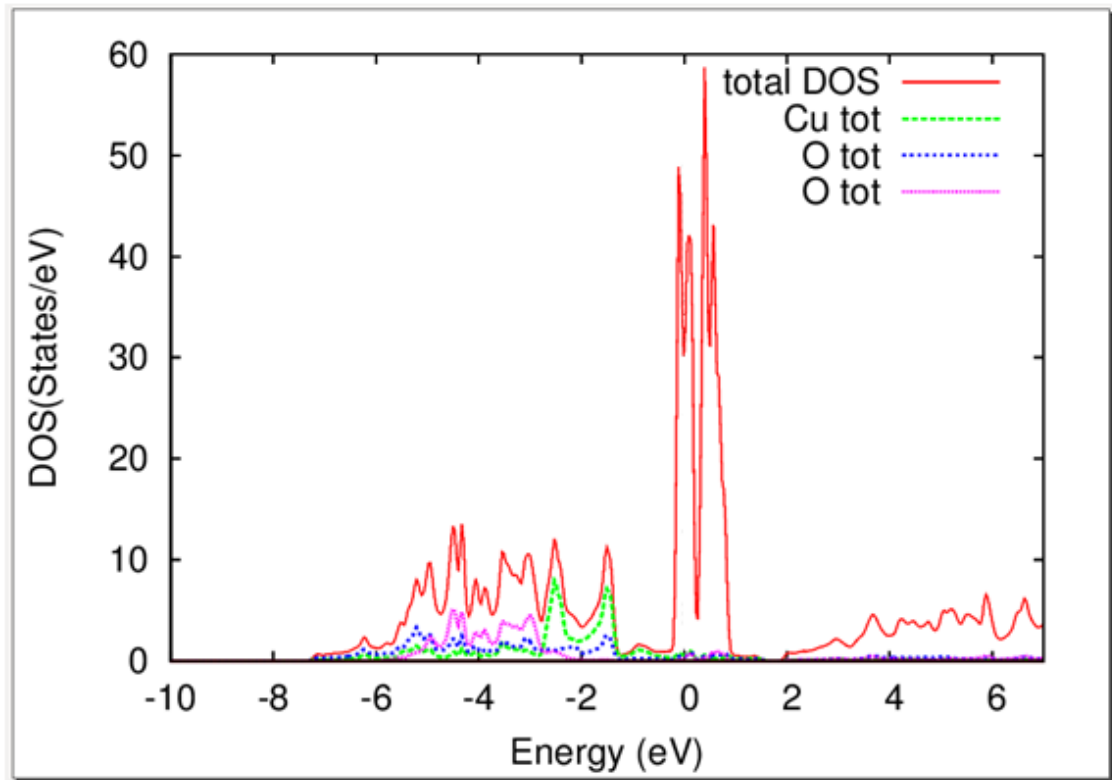


Kuva 27. NCCOn elektronitiheys määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuvassa 27 esiintyy kolme elektronikeskittymää, kuten NCCOn hilarakenteen Millerin (1 0 0)-tasossa kuuluukin. Elektronikeskittymät esiintyvät tässä tasossa näkyvien atomien ydinten läheisyydessä.

4.2.2 Tilatiheys

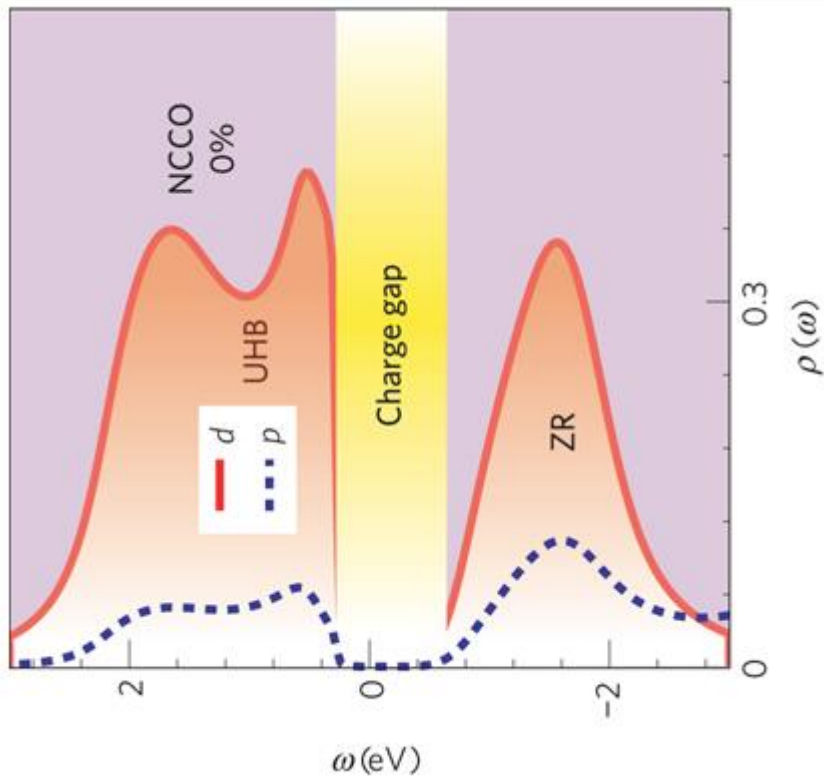
Suprajohteen tilatiheyden kuvaajasta kuuluisi löytyä fermienergian kohdalta varausaukko, sekä selkeät vyöt fermienergian molemmilta puolilta. Kuva 28 esittää WIEN 2k:lla määritetyn tilatiheyden kuvaajan NCCOLle. Tilatiheyden kuvaajasta (kuva 28) huomataan, että määritetyssä NCCOn tilatiheydessä on korkeat piikkikkäät vyöt fermitasolla. Tämä laskennallinen virhe johtuu neodyymin f-orbitaaleista, sillä WIEN 2k ei osaa laskea f-orbitaalien potentiaaleja oikein, luultavasti johtuen niiden monimutkaisuudesta. Virhe ei kuitenkaan ole ongelma tutkimuksissa, koska suprajohteiden ominaisuuksia tutkittaessa ei tarvitse keskittyä neodyymin f-orbitaaleihin, vaan riittää tutkia NCCOn atomien s-, p- ja d-orbitaaleja sekä näiden karaktereitä. Fermitasoa tutkittaessa virheellisesti sijoittuneet f-orbitaalit voidaan siirtää pois häiritsemästä tuloksia muuttamalla niiden potentiaalia, jolloin vöiden paikka siirtyy pois fermitasolta. Muilla tutkimusmenetelmillä, kuten fotoemissiokokeilla, f-orbitaalit eivät esiinny fermitasolla.



Kuva 28. NCCOn tilatiheys, sekä kupari ja happiatomien vaikutus siihen määritettyinä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuvassa 28 koko NCCOn tilatiheys näkyy punaisella viivalla. NCCOn ominaisuuksia tutkittaessa keskityttiin kuparioksidin ja neodyymiin sidoksissa olevan hapen karakterien selvittämiseen. Kuvassa 28 vihreällä katkoviivalla näkyy kuparin vaikutus koko tilatiheyteen, kuparioksidin hapen vaikutukset sinisellä katkoviivalla ja pinkillä katkoviivalla neodyymiin sidoksissa olevan hapen. Kupari vaikuttaa eniten tilatiheyteen kahdenä vyönä -2 eV molemmilla puolilla. Kohdissa joissa kuparin vöitä esiintyy, esiintyy

myös kuparioksidin hapen voissä heikot vyöt oksidin sidoksien vuoksi, neodyymin kanssa sidoksissa olevan hapen voissä esiintyy myös heikot vyöt niissä kohdissa, joissa neodyymin vyöt esiintyvät, muuten molempien happien vyöt näyttävät samankaltaisilta ja ne ovat heikkoja verrattuna neodyymin ja kuparin vöihin.

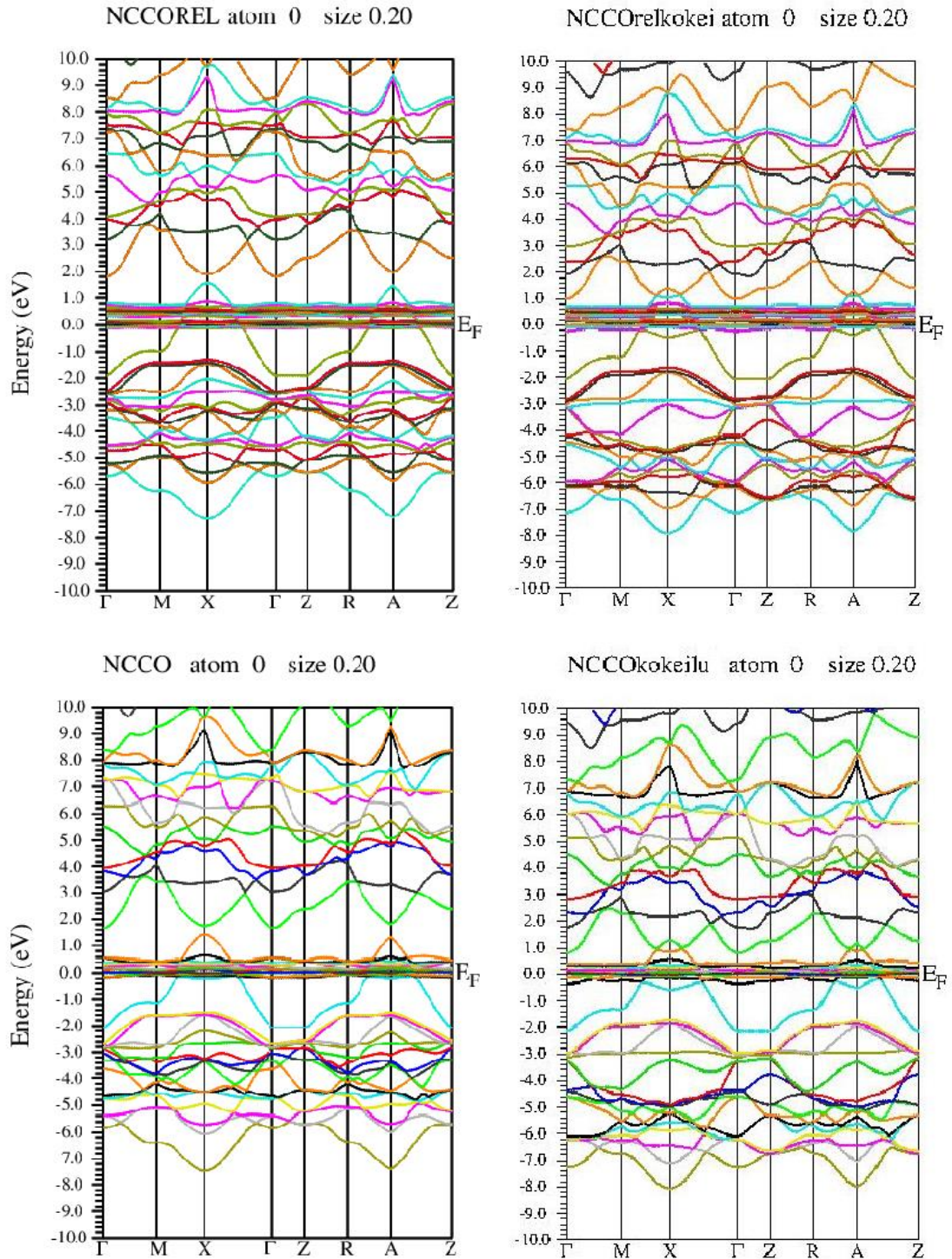


Kuva 29. Kirjallisuudessa esiintyvä ei-doupatun NCCOn tilatiheys eri laskennallista menetelmää käyttäen. [17]

Kuvassa 29 esiintyy kirjallisuudesta löytyvän ei-doupatun NCCOn tilatiheyden kuvaaja, jossa neodyymin f-orbitaalit eivät ole fermitasolla. Koska kuva 29 on vain suuntaa-antava, ei varsinaista tarkkaa vertailua sen ja mitatun tilatiheyden välillä voida suorittaa. Kuitenkin suuntaa-antavassa kuvassa esiintyy fermitason alapuolella kaksi piikkinen vyö ja yläpuolella vyö, tämänkaltainen rakenne on WIEN 2k:lla mitatussa NCCOn tilatiheydessäkin, mikäli fermitasolle ilmestyneet f-orbitaalit jättää huomiotta.

4.2.3 Energiavyöt

WIEN 2k:lla laskettaessa NCCOn energiavöitä (kuva 30), näkyy niissä sama f-orbitaalien vöiden laskuvirhe, kuin tilatiheydessä. Mikäli jätämme huomiotta fermitasolle ilmestyvät f-orbitaalien vyöt, näyttäisi NCCOn vyökuva oikeanlaiselta. Vertailua kirjallisuuteen ei voi tehdä, koska kirjallisuudesta ei löydy luotettavaa julkaistua vyökuvaa.

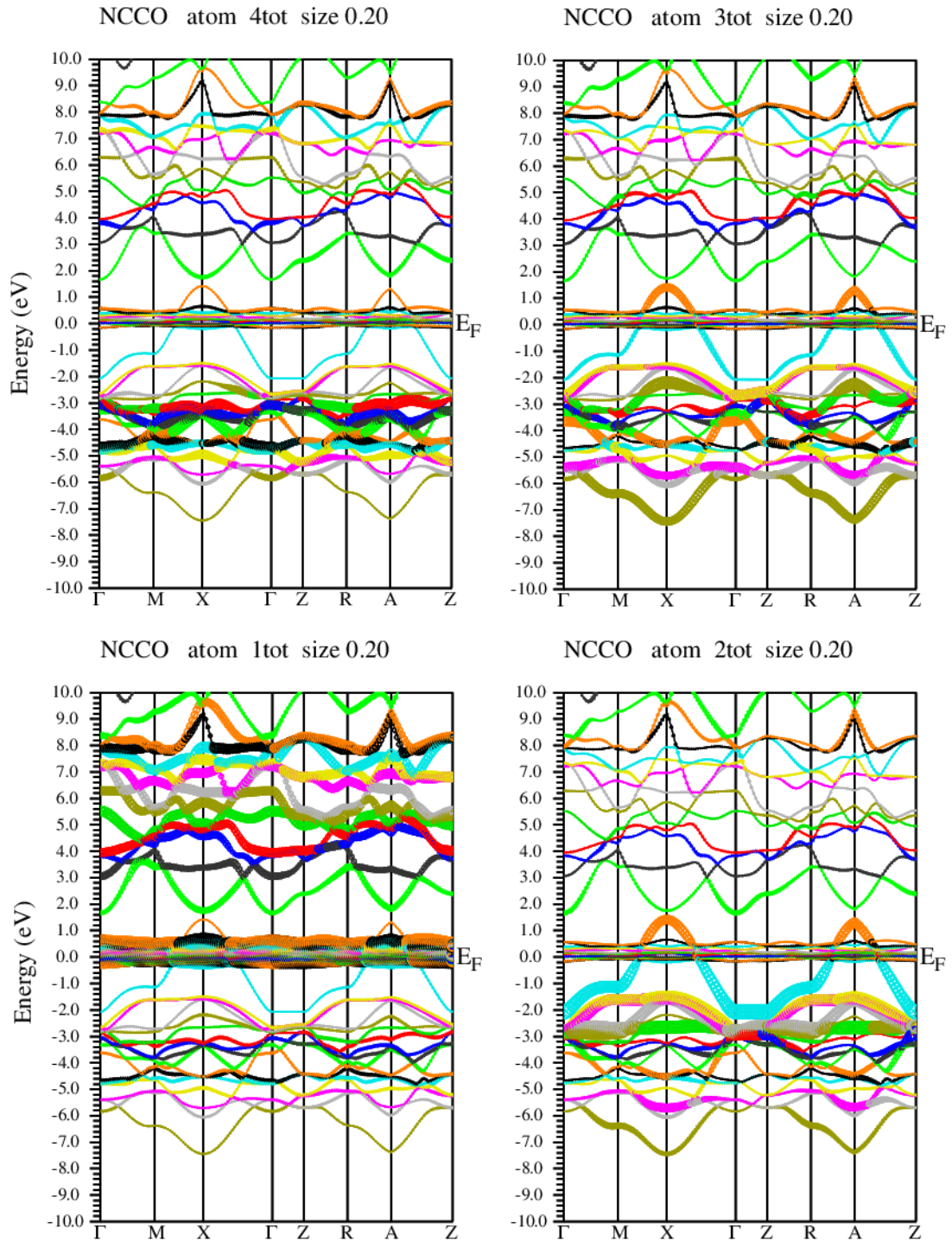


Kuva 30. NCCO:n relativistiset ja ei-relativistiset vyöt sekä relativistiset ja ei-relativistiset Muffin'n vyöt määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuva 30 esittää NCCO:n relativistiset, ei-relativistiset sekä relativistiset ja ei-relativistiset Muffin'n vyöt määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla. Kuvan 30 ylärivillä on relativistiset ja relativistiset Muffin'n vyöt ja alarivillä ei-relativistiset ja ei-relativistiset Muffin'n vyöt. Relativistisissa ja ei-relativistisissa vyökuvissa fermienergian arvo on hiukan eri, mutta mikäli fermitasoa siirtää molemmissa vyökuvissa samalle tasolle, ei

löydy kuvista juurikaan eroavaisuuksia, pieniä kosmeettisia siirtymisiä esiintyy, mutta muuten kuvat ovat identtisiä. Muffin'n mallin relativistisissa ja ei-relativistisissa vyökuvissa ei myöskään esiinny selkeitä eroavaisuuksia. Sen sijaan tavallisissa ja Muffin-tin approksimaation vyökuvissa esiintyy eroavaisuuksia.

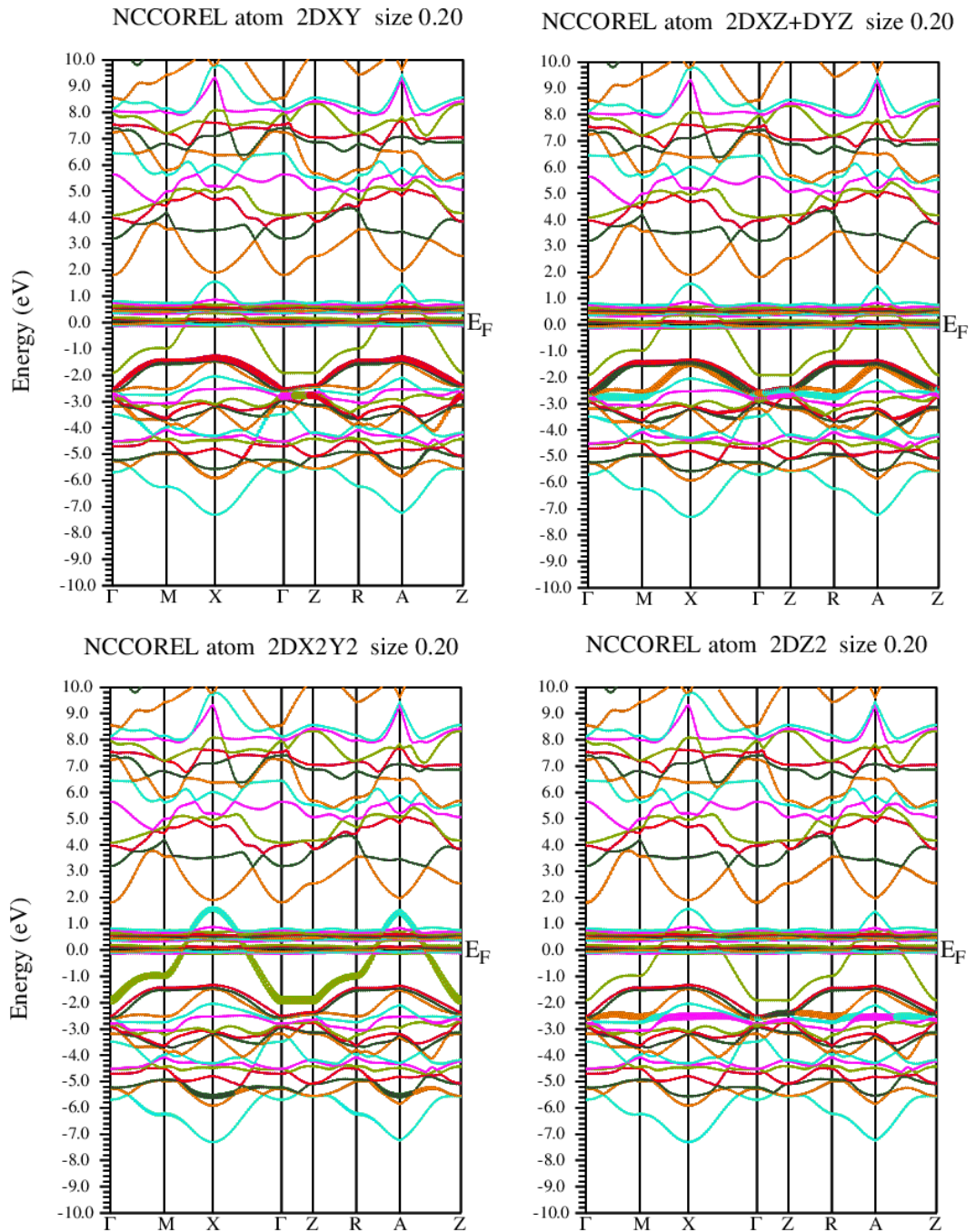
Fermienergian alapuolelta lähtevä fermitason leikkaava vyö pysyy samassa kohdassa kaikissa vyökuvissa (kuva 30), kuten myös alaspäin siirryttäessä kolme seuraavaa vyötä. Näistä neljästä vyöstä eteenpäin kaikkien alla olevien vöiden paikat ja muodot ovat muuntuneet Muffin'n mallin voissä. Näiden vöiden paikat ovat siirtyneet alaspäin, osalla enemmän kuin toisilla. Myös vöiden muodot ovat kokeneet muutoksia, osittain johtuen muuntuneesta paikasta, jolloin muotoon vaikuttaa muut vyöt, mutta myös siten, että vöiden muodot ovat suoristuneet. Fermitason yläpuolella vyöt ovat myös laskeneet alaspäin, mutta vöiden muodot ovat pysyneet alkuperäisten kaltaisena.



Kuva 31. NCCOn ei-relativististen vöiden eri atomien karakterit määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuva 31 esittää paksunnetuilla rengasviivoilla NCCOn eri atomien vaikutukset vyörakenteeseen, atomi yksi kuvaa neodyymiä, atomi kaksi kuparia ja atomit kolme ja neljä erilaisia happiatomeita, siten että atomi kolme on kuparioksidin happi ja atomi neljä neodyymin kanssa sidoksissa oleva happi. Fermitason yläpuolella olevat vyöt johtuvat neodyymistä, kuten myös laskuvirheestä johtuen fermitasolle ilmestyneet neodyymin f-orbitaalit. Kuparin vyöt ovat fermienergian leikkaavan vyön lisäksi kolme seuraavaa

vyötä alaspäin, vaakasuorasti etenevä vihreä vyö, sekä alaosan vyöt. Vyökuvan kolmen alimman vyön yläpuolella olevat vyöt ovat peräisin hapestä. Kuparioksidin hapen piirteitä esiintyy myös kuparin vöiden kohdalla, johtuen kuparioksidin sidoksista.



Kuva 32. Kuparin d-orbitaalien karakterit määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuva 32 esittää tarkemmin kuparin eri d-orbitaalien karakterit NCCOn vyörakenteessa niin, että kuvan 32 ylävasemmalla korostettuina ovat kuparin d_{xy} -orbitaalien karakterit, yläoikealla d_{xz} - ja d_{yz} -orbitaalien karakterit, alavasemmalla $d_{x^2-y^2}$ -orbitaalien karakterit ja alaoikealla d_{z^2} -orbitaalien karakterit. Fermienergian leikkaava vyö on kuparin $d_{x^2-y^2}$ -

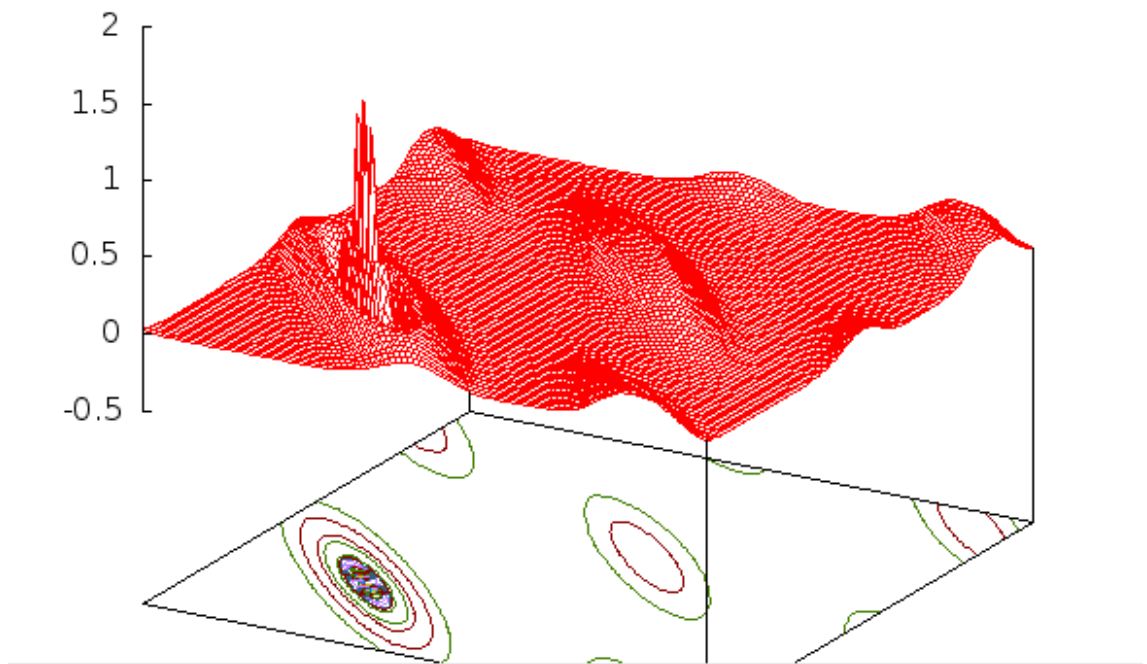
orbitaalin vyö. Tämän orbitaalin karakteria esiintyy myös heikosti NCCOn vyökuvan kolmanneksi alimmassa vyössä. $d_{x^2-y^2}$ -orbitaalin alapuolella on d_{xy} -, d_{xz} - ja d_{yz} -orbitaalien vyöt. d_z^2 -orbitaalin vyö esiintyy NCCOn vyökuvassa noin -2,5 eV kohdalla lähes vaakasuorana vyönä.

4.3 Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 ominaisuuksista ja vyörakenteista löytyy vertailumateriaalia kirjallisuudesta. WIEN 2k:lla lasketut tulokset vastaavat hyvin kirjallisuuden materiaalia.

4.3.1 Elektronitiheys

Kuva 33 esittää WIEN 2k-ohjelmalla määritetyn elektronitiheyden Bi_2Te_3 :lle.



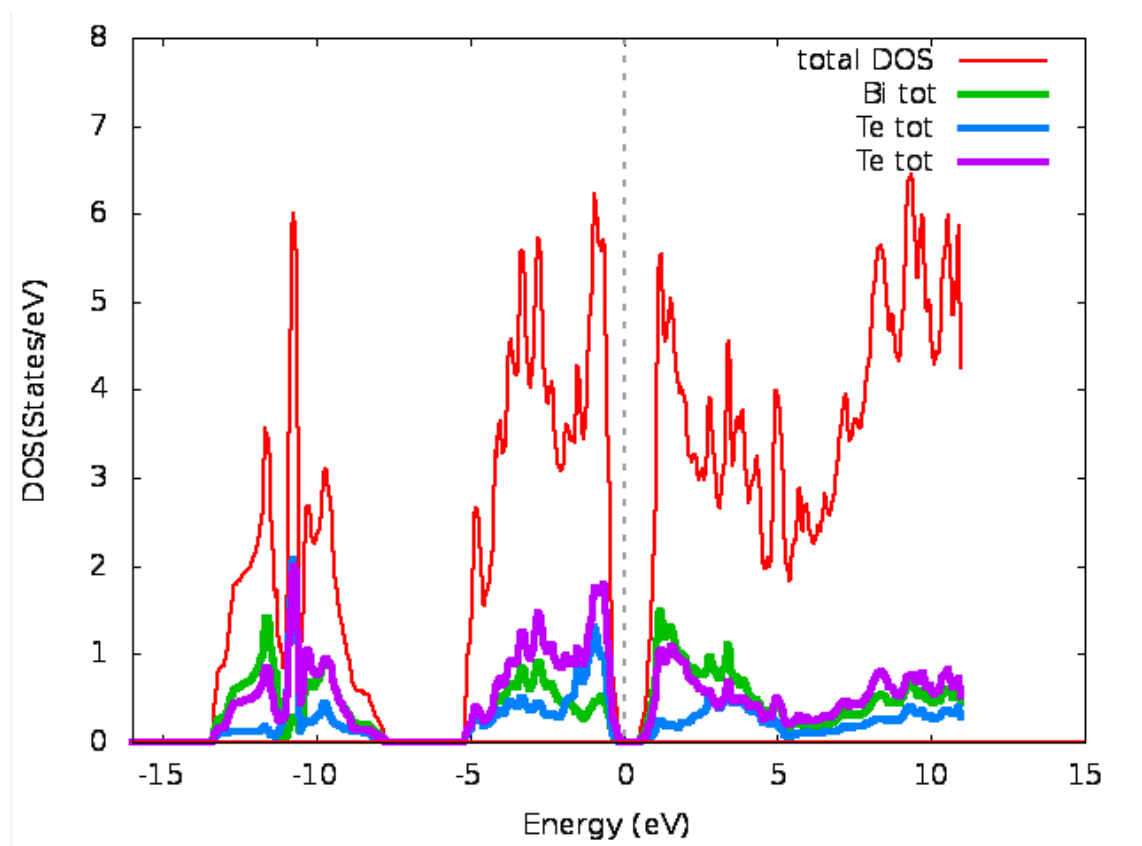
Kuva 33. Bi_2Te_3 :n elektronitiheys määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Tasossa (kuva 33) näkyy yksi selkeä elektronitiheyden kohouma sekä useita lieviä kohoimia.

4.3.2 Tilatiheys

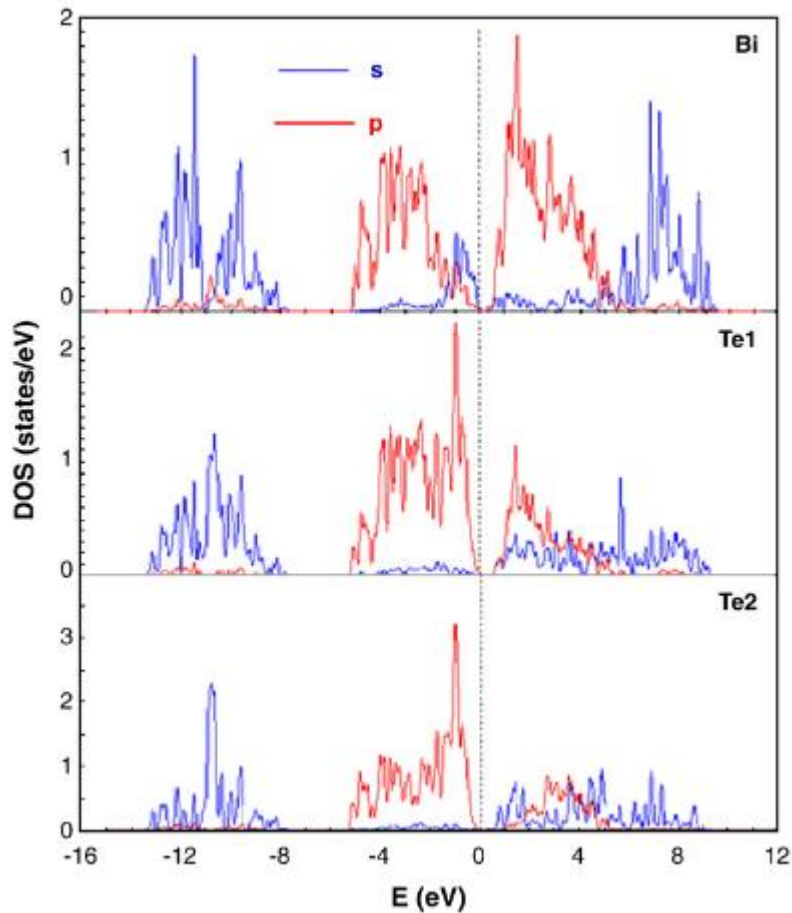
Bi_2Te_3 :n tilatiheys näyttää pieni energia-aukkoisen puolijohteen tilatiheyden kuvaajalta. Puolijohteilla tilatiheyden kuvaajasta löytyy alkupisteen jälkeen piikikäs selkeä alue, jossa on yksittäisiä teräviä korkeampia piikkejä, tämä alue saattaa koostua useammasta

piikkikästä alueesta, joiden väleissä ovat energia-aukot. Ennen fermienergiaa tilatiheyden arvo laskee nolnaan, tämän energia-aukon jälkeen tilatiheydessä esiintyy uusi piikkäs alue. Kuva 34 esittää WIEN 2k:lla määritetyn tilatiheyden kuvaajan Bi_2Te_3 :lle.



Kuva 34. Bi_2Te_3 :n tilatiheys ja sen eri atomien vaikutus siihen määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Tilatiheyden kuvaajasta (kuva 34) huomataan, että Bi_2Te_3 :n tilatiheyttä (koko tilatiheys näkyy kuvaajassa punaisella viivalla) määrittää tasaisesti aineen kaikki alkuaineet. Tilatiheysalueella (-14) - (-7) eV korkeimman vyön aiheuttaa violetilla ja sinisellä viivalla merkityt telluuriatomit. Tämän alueen ensimmäisen erottuvan vyön aiheuttaa vismutti ja siihen sidoksissa oleva telluuri. Sekä omassa kerroksessa olevan telluurin, että vismutin kanssa sidoksissa olevan telluurin tilatiheyden kuvaajat näyttävät samanmuotoisilta sillä erolla, että telluurin, joka sidoksissa vismutin kanssa, vyöt kohoavat myös vismutin vöiden kohdalla, johtuen yhteisistä sidoksista. Ennen fermienergiaa olevaan tilatiheysalueeseen (-5 – 0 eV) vaikuttaa eniten ensin vismutti ja juuri ennen fermienergiaa telluuri. Fermienergian jälkeen tilatiheyden nousuun vaikuttaa eniten vismutti.

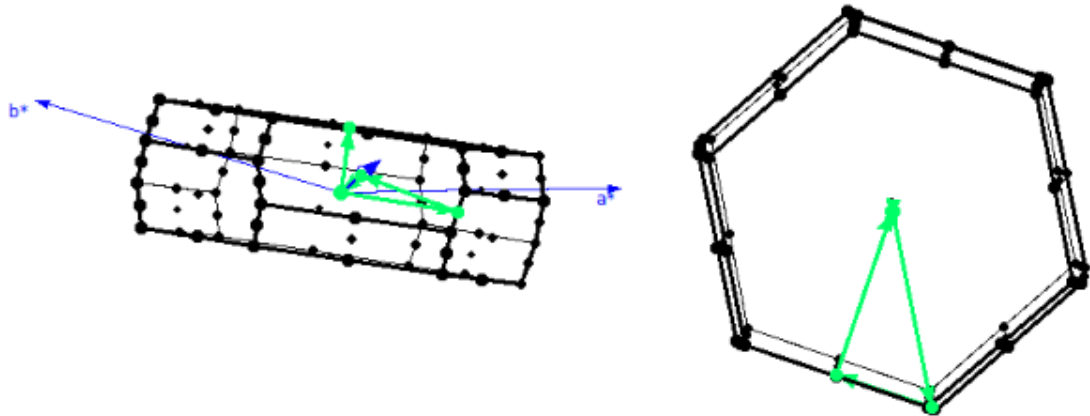


Kuva 35. Bi_2Te_3 :n eri atomien vaikutukset tilatiheyteen kirjallisuudessa. [18]

Kirjallisuudessa esiintyvät tilatiheyden kuvaajat Bi_2Te_3 :n eri atomeille (kuva 35) vastaavat WIEN 2k:lla laskettuihin tilatiheyden piirteisiin. Kirjallisuuden tilatiheyskuvaajasta löytyy samat piirteet, ensin (luettaessa kuvaajaa vasemmalta oikealle) tilatiheyden nousuun vaikuttaa vismutti ja sen jälkeen korkean vyön aiheuttaa telluuri. Tämän jälkeen kuvaajassa esiintyy energia-aukko, kunnes -5 eV kohdalla tilatiheyden kuvaaja kohoaa piikikkäästi kohti kuvaajan korkeinta vyötä, jonka aiheuttaa telluuri. Korkeimman vyön jälkeen tilatiheys laskee ennen fermienergiaa nolnaan, ja lyhyen energia-aukon jälkeen tilatiheys kohoaa korkeaksi vyöksi, jonka aiheuttaa vismutti.

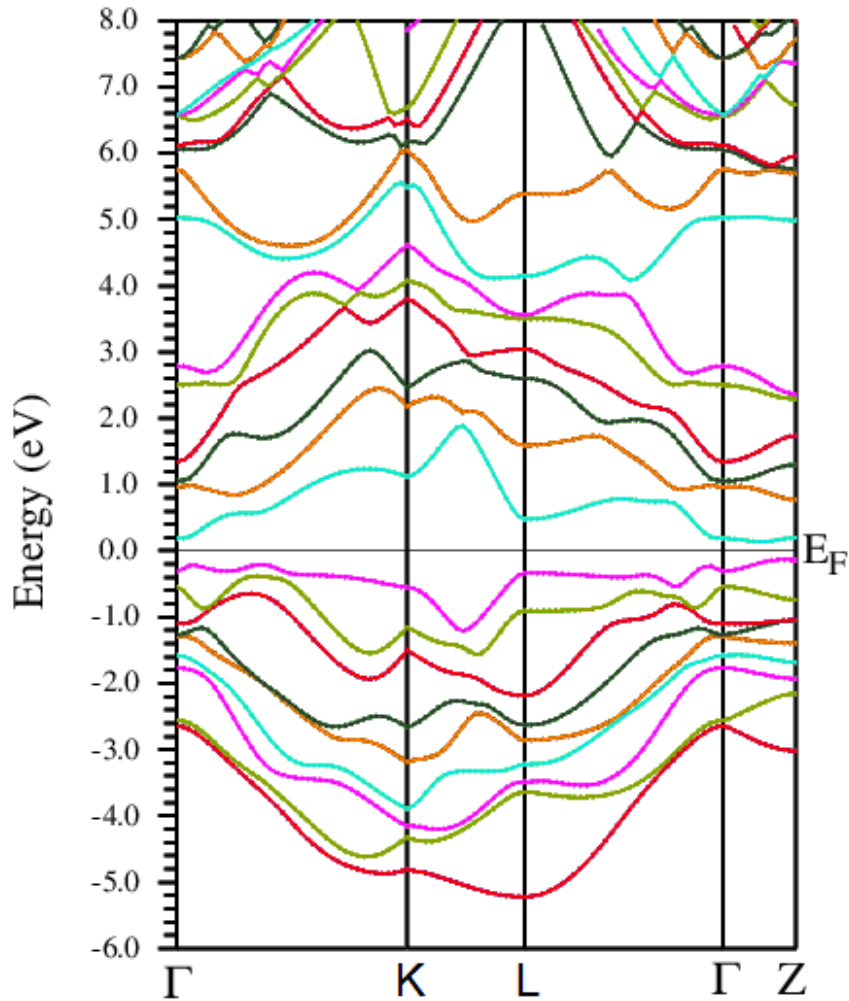
4.3.3 Energiavyöt

Vismuttitelluridin vyöt haluttiin laskea suunnassa Γ k:ltä hilapisteelle K , josta hilapisteen L kautta takaisin Γ k:lle ja vielä Γ k:ltä suoraan ylöspäin hilapisteelle Z . Kuva 36 esittää halutun laskusuunnan XCrySDenissä esitettyä laskusuuntaa valittaessa.



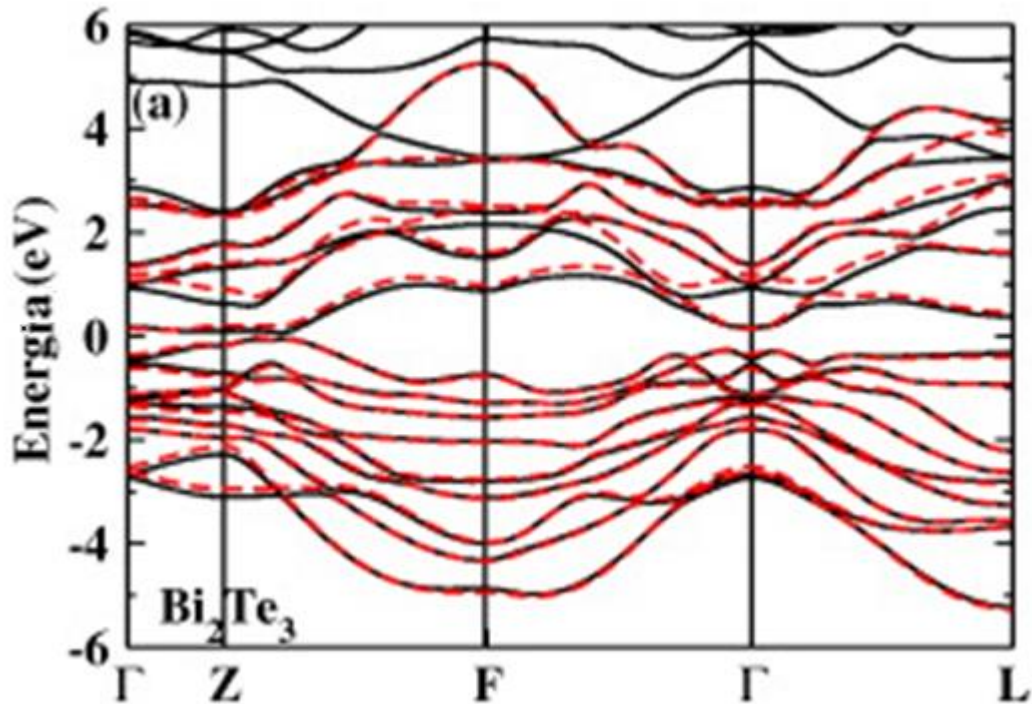
Kuva 36. Bi_2Te_3 :n vöiden laskusuunnan valinta, joilla kuvan 37 vyöt ovat laskettu, XCrySDenissä.

Kuva 37 esittää XCrySDenillä (kuva 36) valitussa suunnassa WIEN 2k:lla lasketun relativistisen vyökuvan Bi_2Te_3 :lle.



Kuva 37. *Bi₂Te₃:n relativistiset vyöt kuvan 36 mukaisessa suunnassa määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.*

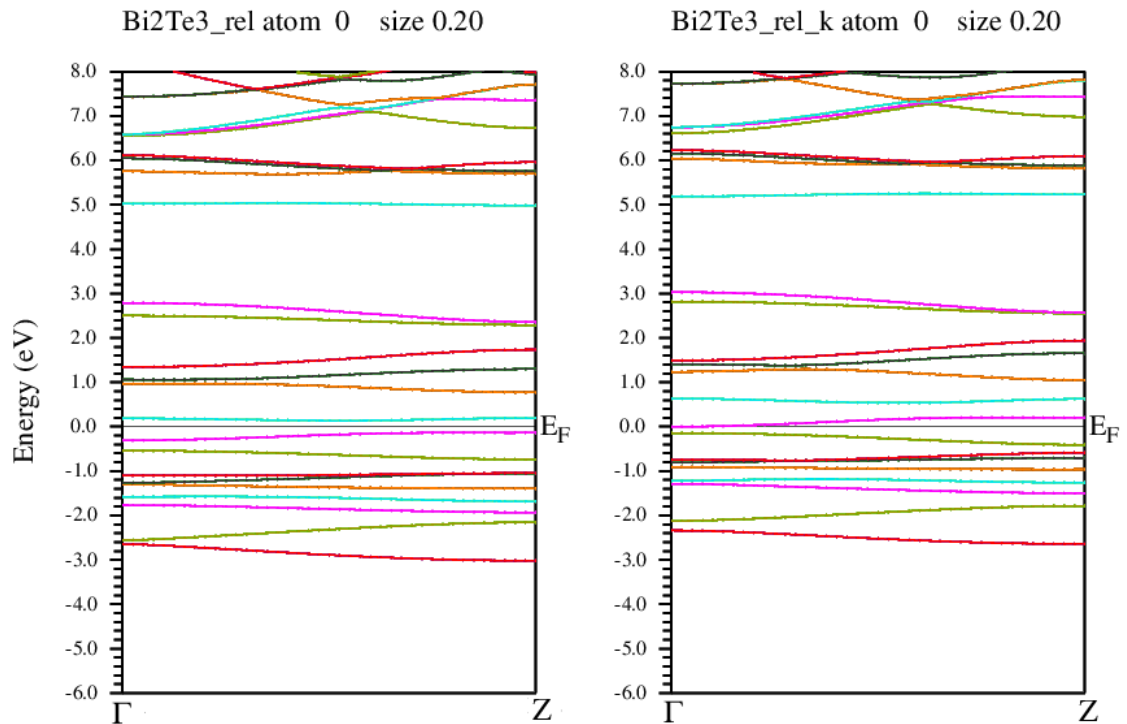
Kirjallisuudesta löytyy Bi₂Te₃:lle määritetty vyökuva (kuva 38), josta löytyy WIEN 2k:lla lasketun vyökuvan (kuva 37) kaksi suuntaa, suunnan gammasta hilapisteelle Z ja gammasta hilapisteelle L. Ensin mainittu suunta on laskettu molemmissa vyökuvissa samaan suuntaan, joten niiden vertailu on helpompaa, kuin jälkimmäisenä mainittu suunta. Jälkimmäinen yhteinen suunta on WIEN 2k:lla määritetty hilapisteeltä L kohti gammaa, kun taas kirjallisuuden vyökuvassa tämä suunta on laskettu gammasta kohti hilapistettä L.



Kuva 38. Bi_2Te_3 :n vyörakenne kirjallisuudesta. [19]

Välillä gammasta hilapisteelle Z huomataan kolme lievää eroavaisuutta. Noin 6 eV kohdalla olevat kolme vyötä, jotka näyttäisivät kulkevan ristiin molemmissa vyökuvissa (kuvat 37 ja 38), avautuvat gamma-pisteen kohdalla WIEN 2k:lla määritetyssä vyökuvassa (kuva 37) hieman etäämmälle toisistaan kuin kirjallisuudesta löytyvässä vyökuvassa (kuva 38). Fermitason alapuolella noin -0,4 eV esiintyy samankaltainen poikkeama, jossa kuvan 37 vyöt ovat etäämmällä kuin kuvan 38 vyöt. Kolmas poikkeama tässä suunnassa esiintyy välillä (-1,4) – (-1,0) eV, jossa WIEN 2k:lla lasketussa vyökuvassa (kuva 37) näkyy selkeästi kolme vyötä, kun taas kirjallisuuden vyökuvassa (kuva 38) vain kaksi vyötä. Muuten WIEN 2k:lla laskettu vyokuva vastaa kirjallisuudessa esiintyvää vyökuvaa.

Välillä gammasta hilapisteelle L huomataan myös kolme lievää eroavaisuutta, vaikka muuten laskettu vyokuva vastaakin kirjallisuudessa esiintyvää vyökuvaa. Eroavaisuudet löytyvät fermienergian alapuolelta. Ensimmäinen eroavaisuus esiintyy hilapisteellä L noin -3,6 eV kohdalla. Kirjallisuudessa (kuva 38) hilapisteessä L kaksi vyötä törmää toisiinsa, mutta WIEN 2k:lla lasketussa vyökuvassa (kuva 37) nämä kaksi vyötä eivät lähene toisiaan. Seuraava eroavaisuus löytyy noin -2,6 eV, jossa keskellä kyseessä olevaa väliä näyttäisi kuin kirjallisuuden vyökuvassa (kuva 38) kaksi vyötä leikkaisivat toisensa, kun taas WIEN 2k:lla lasketuissa voissa (kuva 37) nämä kaksi vyötä vain lähenevät toisiaan, mutta eivät leikkaa. Kolmas eroavaisuus löytyy gamma-pisteen läheisyydestä noin -0,8 eV kohdalta. Tämä on hyvin samankaltainen kuin toisena mainittu eroavaisuus.



Kuva 39. Bi_2Te_3 :n relativistiset ja relativistiset Muffin'n vyöt laskettuna gammasta Z-suuntaan määritettynä WIEN 2k-ohjelmalla.

Kuva 39 esittää WIEN 2k:lla lasketut Bi_2Te_3 :n relativistiset ja relativistiset Muffin'n vyöt gammasta Z-suuntaan. Relativistiset Muffin'n mallin vyöt vastaavat relativistisia vyöitä hyvin, mutta WIEN 2k on laskenut fermienergian väärin Muffin'n mallin voissä, jonka vuoksi vöiden paikat ovat liikahtaneet. Kuvaajissa on lieviä eroavaisuuksia, pääsääntöisesti siten, että Muffin'n mallin vyökuvassa lähekkäin olevat vyöt ovat tiiviimmin yhdessä, kuin relativistisessä vyökuvassa. Tähän poikkeuksena on vyökuvassa alimmaisena noin -2,5 eV kohdalla oleva vyöpari (piirrettynä punaisella ja sinapin keltaisella) sekä hieman fermienergian yläpuolella olevan vaalean sinisellä piirretyn vyön paikka.

5. YHTEENVETO

WIEN 2k:lla suoritettujen laskujen tulokset on koottu taulukkoon 2. Saadut tulokset vastaavat hyvin kirjallisuuden tuloksia, niiltä osin kuin kirjallisuudessa esiintyy luotettavia vertailukohtia.

Taulukko 2. WIEN 2k:lla laskettujen tuloksien yhteenveto.

Aine	Elektronitiheys	Tilatiheys	Ei-relativistiset vyöt	Relativistiset vyöt	Muffin'n vyöt
Kulta	Kolme keskittymää tason atomien ytimien kohdalla	Piikikäs selkeä alue, jonka jälkeen tilatiheys laskee lähes nolnaan ja fermienergian arvon jälkeen nolnaan	Ei-relativistiset vyöt ovat lähes identtiset kirjallisuuteen verrattuna	Pienistä eroavaisuuksista huolimatta lasketut vyökuvat vastaavat hyvin kirjallisuuden vyökuvia.	Muffin'n mallin vyöt ovat hyvin samankaltaiset kuin relativistiset vyöt pieniä poikkeuksia lukuun ottamatta
NCCO	Kolme keskittymää tason atomien ytimien kohdalla	Fermienergian eri puolin selkeät tilatiheys alueet, fermitasolla neodyymin f-orbitaaleista johtuvat vyöt ovat ohjelman laskuvirhe	Eri atomien ja niiden orbitaalien vaikutukset mahdollista saada korostettua vyökuvaa.	Fermienergian arvo on hiukan eri kuin ei-relativistisissä, muuten vain kosmeettisia eroavaisuuksia.	Pääsääntöisesti vyöt laskeneet alaspäin. Fermitason leikkaava + kolme seuraavaa vyötä paikoillaan. Fermitason alla myös muodot muuntuneet
Bi ₂ Te ₃	Yksi selkeä keskittymä, useita lieviä	Kolme piikikästä aluetta, joiden väleissä energia-aukot.	-	Kirjallisuuden verrattuna kahdessa yhteisessä laskusuunnassa kuusi pientä eroavaisuutta.	Muffin'n mallin vyöt vastaavat relativistisia vöitä hyvin, fermienergiassa laskuvirhe.

Elektronitiheydet kullalle, NCCOLle ja Bi_2Te_3 :lle määritettiin Millerin tasossa (1 0 0). Kullan elektronitiheydessä näkyy elektroneita yksikkökopin kulmissa olevien atomiytimien sekä sivutahkon keskipisteessä olevan atomiytimen kohdalla. Vastakkaisten kulmien elektroneita ei näy elektronitiheyden kuvassa, koska taso (1 0 0) ei sitä koskaan saavuta. NCCOn elektronitiheydessä esiintyy kolme elektronikeskittymää, jotka esiintyvät tässä tasossa näkyvien atomien ydinten läheisyydessä. Bi_2Te_3 :n Millerin (1 0 0) tasossa näkyy yksi selkeä elektronitiheyden kohouma sekä useita lieviä kohoumia.

Kullan tilatiheyden kuvaaja näyttää tyypilliseltä siirtymämetallin tilatiheyden kuvaajalta. Kullan tilatiheyden kuvaajasta löytyy alkupisteen jälkeen piikikäs selkeä alue, jossa on yksittäisiä teräviä korkeampia piikkejä ja tämän alueen jälkeen tilatiheys laskee lähes nolnaan ja fermienergian arvon jälkeen tilatiheyskin putoaa nolnaan. NCCOn tilatiheyden kuvaajassa esiintyy selkeät tilatiheys alueet fermienergian molemmilla puolilla. Suprajohteen tilatiheyden kuvaajasta kuuluisi löytyä fermienergian kohdalta varausaukko, sekä selkeät vyöt fermienergian molemmilta puolilta, kuitenkin WIEN 2k:lla määritetyssä NCCOn tilatiheydessä fermienergian kohdalle on ilmestynyt vyöt, jotka johtuvat neodyymin f-orbitaaleista. WIEN 2k ei osaa käsitellä f-orbitaaleja oikein, joten fermitasolle ilmestyneet vyöt ovat ohjelman laskuvirhe. Bi_2Te_3 :n tilatiheyden kuvaajassa esiintyy kolme piikikästä aluetta, joiden väleissä on energia-aukot. Kaksi näistä energia-aukoista on ennen fermienergiaa ja yksi sen jälkeen.

Kullan ei-relativistiset vyöt ovat lähes identtiset kirjallisuudessa esiintyviin vyökuviin verrattuna, sen sijaan relativistisissa vyökuvissa esiintyi lieviä eroavaisuuksia joista huolimatta lasketut vyöt vastasivat todella hyvin kirjallisuuden vyökuvia. Muffin'n vyöt olivat hyvin samankaltaiset kuin relativistiset vyöt, kun Muffin'n sädettä kasvatettiin. NCCOn vyökuvista ei löydy kirjallisuudessa luotettavaa kuvaa, joten kirjallisuusvertailua ei voitu suorittaa. NCCOn vyökuvissa pystyttiin erottelemaan eri atomien ja jopa atomien eri orbitaalien karakterit kokonaisvyökuvasta. Täten pystyttiin selvittämään kuparin eri d-orbitaalien vyöt vyökuvasta. Relativistisissa voissä fermienergian arvo oli hieman eri kuin ei-relativistisissa, mutta fermitasoa siirtämällä vyökuvista löytynyt kuin kosmeettisia eroavaisuuksia. NCCOn Muffin'n voissä sen sijaan oli eroavaisuuksia enemmän kuin muissa laskelmissa. Pääsääntöisesti vyökuvan vyöt olivat laskeneet alaspäin. Kuitenkin fermitason leikkaava, sekä siitä kolme seuraavaa vyötä alaspäin (kuparin vöitä) olivat pysyneet paikoillaan. Fermitason alapuolella vöiden muodot olivat muuntuneet. Bi_2Te_3 :n relativistisista vöistä löytyi yhteensä kuusi pientä eroavaisuutta kahdessa yhteisessä laskusuunnassa kirjallisuuteen verrattuna. Kuitenkin vyökuvasta oli hyvin samankaltainen kuin kirjallisuudessa esiintyvä. Muffin'n mallin vyöt vastasivat relativistisia vöitä hyvin, mikäli WIEN 2k:n laskeman fermienergian arvon jättää huomiotta, sillä siinä esiintyi laskuvirhe.

LÄHTEET

- [1] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976, 826 sivua, ISBN 0-03-083993-9
- [2] J. W. Mullin, Crystallization, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, fourth edition, 2001, 594 sivua, ISBN 0-7506-4833-3
- [3] J.S. Blakemore, Solid State Physics, Cambridge University Press, second edition, 1985, 506 sivua, ISBN -521-31391-0
- [4] Tuula Sorjonen, Sidokset ja niiden mallintaminen lukion pakollisilla kursseilla, 2008, 32 sivua, saatavissa:
http://didactical.physics.helsinki.fi/kirjasto/ont/tsorjonen/laudaturtutkielma_sorjonen_18_05_08.pdf
- [5] William L. Jolly, Modern Inorganic chemistry, McGraw-Hill Book Co, second printing, 1986, 609 sivua, ISBN 0-07-y66358-0
- [6] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1990, 706 sivua, ISBN 0-19-855232-7
- [7] Steven S. Zumdahl, Chemical Principles, Brooks/Cole, Cengage Learning, sixth edition, 2009, 1073 sivua, ISBN 0-538-73456-6
- [8] Piero Zanello, Inorganic electrochemistry, The Royal Society of Chemistry, 2003, 615 sivua, ISBN 0-85404-661-5
- [9] Alma Gabriela Dorantes Palacios, Magnetic properties of high quality single crystals of the electron underdoped cuprate superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, 2013, 86 sivua, saatavissa
http://www.wmi.badw.de/publications/theses/Dorantes,Alma_Masterarbeit_2013.pdf
- [10] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang and Shou-Cheng Zhang, Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface, 2009, 5 sivua, saatavissa:
<http://www.iphy.ac.cn/English/ps/2009/200908/P020090819796472534606.pdf>
- [11] C. L. Kane, E. J. Mele, Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect, 2005, 4 sivua

- [12] O. Madelung , U. Rössler , M. Schulz , Bismuth telluride (Bi_2Te_3) crystal structure, chemical bond, lattice parameters (including data for related compounds), Springer Berlin Heidelberg , 1998 , ISBN 978-3-540-64583-2
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [14] P. Novák, Calculation of spin-orbit coupling, Institute of Physics, Praha, 14 sivua
- [15] Technical data for gold, saatavissa:
<http://periodictable.com/Elements/079/data.html>, viitattu 19.6.2015
- [16] Kullan vyökuvat M. G. Ramchandani, Energy band structure of gold, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** S1, 1970
- [17] Cédric Weber, Kristjan Haule, Gabriel Kotliar, Strength of correlations in electron- and hole-doped cuprates, *Nature Physics* **6**, 574–578, 2010, saatavissa:
http://www.nature.com/nphys/journal/v6/n8/fig_tab/nphys1706_F1.html
- [18] A.H. Li, M. Shahbazi, S. H. Zhou, G. X. Wang, C. Zhang, P. Jood, G. Peleckis, Y. Du, Z. X. Cheng, X. L. Wang, Y. K. Kuo, Electronic structure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 crystals and graphene-doped Bi_2Te_3 , *Thin Solid Films* **518**, 2010, 4 sivua, saatavissa:
<http://faculty.ndhu.edu.tw/~ykkuo/Bi2Te3.pdf>
- [19] Wei Zhang, Rui Yu, Hai-Jun Zhang, Xi Dai and Zhong Fang, First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 , *New Journal of Physics*, 2010, saatavissa:
<http://iopscience.iop.org/1367-2630/12/6/065013/fulltext/>