



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Hannu Kari
**Kalkogenidinanopartikkelien elektronirakennelaskut
ja molekyyldynamiikka**
Diplomityö

Tarkastaja: Jaakko Akola
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan
tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 08.06.2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Hannu Kari: Kalkogeenidinanopartikkelien elektronirakennelaskut ja molekyyliidynamiikka

Diplomityö, 70 sivua, 1 liitesivu

Marraskuu 2011

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Jaakko Akola, Sami Paavilainen

Avainsanat: faasimuutosmateriaalit, elektronirakenne, nanopartikkelit, materiaalfysiikka

Elektroniikan käyttö yleistyy koko ajan ja uusia sovelluskohteita kehitetään jatkuvasti. Kehityksen myötä elektroniikan komponenteilta vaaditaan uusia ominaisuuksia, joista erityisesti komponenttien koko on merkittävä tekijä. Uusien sovellusten odotetaan tarjoavan entistä monipuolisempia toimintoja. Käytännössä tämä tarkoittaa tehokkaampaa tapaa kerätä, tallentaa ja soveltaa tietoa. Tarvitaan siis pienikokoisia ja nopeita muistikomponentteja. Eräs tulevaisuuden komponenttien valmistusmateriaaleista on kalkogeenipohjaiset yhdisteet, joihin tässä työssä tutkittava GeTe-materiaali kuuluu.

Tämän työn tarkoituksena on perehtyä laskennallisiin menetelmin halkaisijaltaan 6 -26 Å suuruisiin GeTe-nanopartikkeleihin. Vertailua suoritettiin passivoitujen amorfisen ja kiteisen faasin välillä. Kiteisen nanopartikkelin rakenteen valintaa varten suoritettiin simulointeja passivoitun GeTe-rakenteen (100)- ja (111)-pinnoille. Lähtökohtana kidemäisille nanopartikkeleille on ruokasuolakiteen kuutiomainen rakenne, jota GeTe:n on havaittu noudattavan korkeissa lämpötiloissa. Matalissa lämpötiloissa rakenteen on havaittu muuttuvan ortorombiseksi eli rakenteen voidaan ajatella venyvän [111]-suunnassa. Työssä tehdyistä simuloinneista on havaittavissa ortorombisen rakenteen kaksi eri sidospituutta sekä pinnoilla että nanopartikkeleilla.

Pinnoille suoritettiin vertailua eri molekyylien adsorptiolle. Tarkasteltavina molekyyleinä olivat fosfiini, metyylioli ja metyyliolaatti. Tarkastelu osoitti, että metyyliolaatin sitoutuminen pinnalle on energettisesti edullisinta. Geometriaoptimoinnin jälkeen havaittiin, että metyyliolaatti sitoutui (111)-pinnalla pienellä peiton arvolla ontolle (hollow) paikalle, kuitenkin peiton kasvaessa energiaero atomin päällä (on top) olevaan paikkaan pieneni. (111)-pinnalle suoritettun molekyyliidynamiikan jälkeen on havaittavissa selvästi tiolaatin rikin siirtyminen ontolle paikalle, joka vastaa GeTe:n ortorombisen rakenteen Te-atomin paikkaa. Tämä on seurausta siitä, että rikki kuuluu samaan jaksollisen järjestelmän ryhmään kuin telluuri.

Saadut tulokset antavat uutta tietoa pienten nanopartikkelien energetiikasta ja rakenteesta, mitkä ovat hyvänä pohjana tulevissa nanopartikkelien tutkimuksissa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Hannu Kari : Electronic structure calculations and molecular dynamics of chalcogenide nanoparticles

Master of Science Thesis, 70 pages, 1 Appendix pages

November 2011

Major: Engineering physics

Examiner: Jaakko Akola, Sami Paavilainen

Keywords: phase-change materials, electronic structure, nanoparticles, material physics

The use of electronic devices has become increasingly more common in everyday life and new applications are invented continuously. Therefore, expectations for electronic components are steadily rising and the size of the new components is particularly important. Nowadays, even smaller devices are expected to perform complex operations so more effective methods for collecting, storing and processing information are required. This means that small and fast memory components are especially needed. Chalcogenide compounds are one class of the production materials for future components which meet these demands. The GeTe compound belongs to these chalcogenide compounds and is examined closer in this work.

The purpose of this study is to examine nanoparticles with diameters between 6 -26 Å. The differences between amorphous and a crystalline phases were determined with a thiolate coverage. Also, in order to choose a reasonable shape for the crystalline nanoparticles, simulations were performed for the GeTe (100) and (111) surfaces. The crystalline nanoparticles are based on the NaCl-structure, and the GeTe compound has been observed to follow this at high temperatures. At low temperatures the structure changes to orthorhombic, and thus, in other words, the structure stretches in the [111] direction. This structural change can be seen in nanoparticles and surfaces by determining the pair correlation function of atoms after performing molecular dynamics. Consequently two different bond lengths of GeTe could be observed.

For the GeTe surfaces, comparisons between the bonding energies of different molecules were made. The examined molecules were phosphine, methylthiol and methylthiolate. The examination revealed that the bonding of thiolate is the most favorable. After geometry optimization of the (111) surface, it could be seen that with a low coverage the thiolate bonds to the hollow site, and the hollow and the top site are equally favorable with increasing coverage. After molecular dynamics with full coverage for the (111) surface it could be seen that the thiolate binds on the hollow site and for the (100) surface thiolates bind on the top site. The position of the thiolate on the hollow site is the same as for tellurium atom in the GeTe

crystal. This is because both sulphur and tellurium are chalcogens and have similar electronic structure and chemical binding.

The results from this study present new information about the structure and energetics of small GeTe nanoparticles and offer a good basis for future studies of nanoparticles.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa materiaalit ja molekyläärinen mallinnus -ryhmässä akatemiatutkija Jaakko Akolan ohjaamana. Työssä käytettävissä menetelmissä oli minulle valtavasti uutta opittavaa, mutta pikkuhiljaa kevään aikana perusteista aloittaen työ eteni hyvää vauhtia. Kiitokset maltillisesta ja hyvästä ohjauksesta Jaakko Akolalle ja työn tarkastuksesta Sami Paavilaiselle.

Eriyiskiitos Sannalle etä- ja lähituesta opiskeluissa ja diplomityön teon aikana. En olisi tässä myöskään ilman äidiltä, siskolta ja veljeltä saamaani opetusta ja ohjausta kouluvuosieni varrella. Suuret kiitokset myös kaikille ystäville, jotka ovat tehneet opiskeluajastani ikimuistoisen.

Tampereella
28.10.2011

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Elektronirakenteen laskentamenetelmät	3
2.1 Schrödingerin yhtälö	3
2.1.1 Born-Oppenheimer-approksimaatio (adiabatic appr.)	4
2.1.2 Hartree-Fock ja yksielektroniratkaisu	6
2.2 Tiheysfunktionaaliteoria	8
2.2.1 Hohenberg-Kohn -teoreemat 1&2	9
2.2.2 Levyn teoreema	10
2.2.3 Kohn-Sham-menetelmä	10
2.2.4 Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalit	13
3. Molekyylidynamiikka	16
3.1 Lyhyt johdatus molekyylidynamiikkaan	16
3.2 Mikrokanoninen joukko	17
3.3 <i>Ab initio</i> -molekyylidynamiikka	18
3.3.1 Born-Oppenheimer-MD	18
3.3.2 Car-Parrinello-MD	19
3.3.3 Adiabaattinen kytkeytyminen	20
3.3.4 CP-MD ja BO-MD vertailu	21
4. Simulointimenetelmät	23
4.1 Pseudopotentiaali	23
4.2 Kantafunktiot	24
4.3 KS-orbitaalien tasoaltokantaesitys	25
4.4 Atomikeskiset orbitaalit	27
4.5 Laskentaohjelmistot CPMD ja CP2K	27
5. Puolijohde GeTe	29
5.1 Amorfinen vs. kide	30
6. Tulokset ja tulosten analysointi	32
6.1 Ge_4Te_4 - ja $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelit	32
6.1.1 Tiolaattien sitoutumisenergia	37
6.1.2 Tilatiheyksien laskeminen	38
6.1.3 Varusanalyysi	41
6.1.4 Ominaisaajuudet	42
6.2 (100)- ja (111)-pintojen tarkastelu	44
6.2.1 Pintojen pintaenergiat	44
6.2.2 Molekyyliden sitoutuminen pinnoille	45
6.2.3 Pintojen molekyylidynamiikka	47
6.2.4 Parikorrelaatiofunktio - sidospituusanalyysi	49

6.3	Ge ₉₂ Te ₇₉ - ja Ge ₁₆₅ Te ₁₄₀ -nanopartikkelit	52
6.3.1	Ge ₉₂ Te ₇₉ -nanopartikkeli	52
6.3.2	Ge ₁₆₅ Te ₁₄₀ -nanopartikkeli	58
6.4	Tulosten vertailu	62
7.	Yhteenveto	65
	Lähteet	68
	Liite 1: Levyn teoreeman todistus	71

TERMIT JA SYMBOLIT

$\langle \cdot \cdot \rangle$	braket
$\frac{\delta}{\delta x}$	funktionaaliderivaatta
∇	gradientti-operaattori
$ \cdot $	itseisarvo
t	aika
e	alkeisvaraus
$J(\mathbf{r})$	Coulombisen-vuorovaikutuksen termi Hartree-Fock-esityksessä
μ	efektiivinen massa
\hat{V}_{ee}	elektroni-elektroni-vuorovaikutuksen operaattori
ψ	elektronien aaltofunktio
E_e	elektronien energia
V_{en}	elektronien kokema ydinten aiheuttama potentiaali
N	elektronien lukumäärä
\hat{T}_e	elektronin kineettisen energian operaattori
m_e	elektronin massa
r	elektronin paikkakoordinaatit
n	elektronitiheys
\hat{V}_{en}	elektroni-ydin-vuorovaikutuksen operaattori
k_F	Fermi-aaltovektori
\hat{H}	Hamilton-operaattori
$F[n]$	Hohenberg-Kohn-funktionaali
ε_{xc}^{HOM}	homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja vuorovaikutusenergiatiheys
\mathbf{b}_i	k-avaruuden kantavektori
\mathbf{G}	k-avaruuden periodisuutta vastaava vektori
\mathbf{k}	k-avaruuden vektori
μ_0	kemiallinen potentiaali
a	kiihtyvyys
T_c	kiteytymislämpötila
E^{KS}	Kohn-Sham energia
Ψ	kokonaisaaltofunktio
E	kokonaisenergia
ε_c	korrelaatiovuorovaikutuksen energiatiheys
\mathcal{E}	laajennettu energiefunktionaali
\mathcal{L}	Langrangen yhtälö
Λ	Langrangian-kerroin

\mathbf{P}	liikemäärä
h, k, l	Millerin indeksit
$g(r)$	parikorraatiofunktio
E_0	perustilan energia
E_S	pintaenergia
r_s	Seitzin säde
Δt	simulointiaskel
E_B	sitoutumisenergia
Ψ_N	Slaterin determinantti N:lle elektronille
α	spin-ominaisfunktio
ξ	spin-polarisaation suhteellinen osuus
T_m	sulamislämpötila
E_{TOT}	systemin kokonaisenergia
k_s	Thomas-Fermi-varjostuspituus (screening wave number)
E_i	tilan i energia
$v(\mathbf{r})$	ulkoinen potentiaali
\hat{V}	ulkoisen potentiaalin operaattori
E_{XC}	vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutusenergia
V_{XC}	vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutuspotentiaali
ε_x	vaihtovuorovaikutuksen energiatiheys
$K(\mathbf{r})$	vaihtovuorovaikutusermi Hartree-Fock-esityksessä
F	voima
\hat{T}_s	vuorovaikuttamattoman systemin kineettisen energian operaattori
$v_s(\mathbf{r})$	vuorovaikuttamattoman systemin ulkoinen potentiaali
\hat{W}	vuorovaikutusoperaattori
ϕ	ydinten aaltofunktio
M	ydinten lukumäärä
\hat{V}_{nn}	ydin-ydin-vuorovaikutuksen operaattori
\hat{W}	yhdistetty systemin vuorovaikutusoperaattori
ε_i	yksielektronitilan energia
h_i	yhden elektronin Hamilton-operaattori
ψ_i	yksielektroniaaltofunktio
s, s'	yksiköttömiä tiheyden gradientteja
\hat{T}_n	ytimen kineettisen energian operaattori
M	ytimen massa

R	ytimen paikkakoordinaatit
Z	ytimen protonien lukumäärä
LUMO	Alin miehittämätön molekyyliorbitaali
ASPC	Ennakointialgoritmi
LCAO	atomiorbitaalien lineaarikombinaatio
BD	blu-ray-levy
BO-MD	Born-Oppenheimer-molekyyliidynamiikka
CP-MD	Car-Parrinello-molekyyliidynamiikka
DVD	dvd-levy
PCM	faasimuutosmuisti
GPW	Gaussin funktioiden- ja tasoaaltokanta
HF	Hartree-Fock
hom	homogeeninen elektronikaasu
CI	konfiguraatiovuorovaikutus
HOMO	korkein miehitetty molekyyliorbitaali
CP2K	laskentaohjelmisto (nimi)
CPMD	laskentaohjelmisto (nimi)
LDA	lokaali tiheysapproksimaatio
MD	molekyyliidynamiikka
PBE	Perdew, Burke, Ernzerhoff , XC-funktionaali
PDOS	projisoitu tilatiheys
PW	tasoaaltokanta
DFT	tiheysfunktionaaliteoria
GGA	yleistetty gradienttiapproksimaatio
XC	vaihto ja korrelaatio

1. JOHDANTO

Nykyään yhä useampi tuote sisältää elektroniikkaa, joka edellyttää elektroniikan komponenteilta uusia ominaisuuksia. Yksi suurimmista vaatimuksista komponenteille on koko. Koostaan huolimatta pienetkin elektroniset sovellukset voivat toteuttaa monimutkaisiakin toimintoja, jotka vaativat tiedon keruuta, tallentamista ja uudelleen soveltamista. Tästä syystä pienien muistikomponenttejen tarve kasvaa tulevaisuudessa.

Eräs tutkituista materiaaleista, joka täyttää tulevaisuuden elektronisten komponenttien haasteet, ovat kalkogeenipohjaiset yhdisteet, jotka sisältävät VI-pääryhmän alkuaineita. Nämä materiaalit ovat jo käytössä useissa elektronisissa sovelluksissa. Näistä erityisesti cadmiumsulfidi (CdS), cadmiumseleni (CdSe), cadmiumtelluuri (CdTe), sinkkisulfidi (ZnS) ja tinatelluuridi (PbTe) ovat käytettyjä kompositioita elektroniikan komponenteissa. Toinen sovelluskohde ovat faasimuutosmuistit, joissa käytetään telluuripohjaisia kompositioita, joihin tässä työssä tutkittava GeTe myös kuuluu. Kalkogeenit ovat puolijohteita, joilla on pieni energia-aukko. Tätä hyödynnetään esimerkiksi CdS:stä valmistetuissa fiovastuksissa, joissa valon määrällä voidaan muuttaa vastuksen resistanssia [1].

Kalkogeenimateriaaleista voidaan helposti valmistaa nanopartikkeleita, joten nanokokoluokan elektroniikan komponenttien valmistus on mahdollista. Nanopartikkelien lisäksi tutkittavia rakenteita ovat nanolangat ja ohutkalvot. Eri rakenteilla on erilaisia ominaisuuksia, jotka seuraavat atomien järjestäytymisestä. Nanopartikkeleilla koon pienentymisestä seuraa suoraan pinta-atomien suhteellisen määrän kasvu verrattuna muihin rakenteisiin. Myöskin nanopartikkelien koon suhteen materiaalin ominaisuudet muuttuvat. Erityisesti ylimmän miehitetyn tilan ja alimman miehittämättömän tilan energia-aukko skaalautuu nanopartikkelin koon mukana. Yksi energia-aukon määrittäminen ominaisuuksista on materiaalin emittoivan valon aallonpituus. Tällöin pystytään samalla materiaalilla tuottamaan useita eri aallonpituuksia. CdS:n tapauksessa 2 nm halkaisijan nanopartikkelit emittoivat sinistä valoa, ja 6 nm halkaisijan punaista valoa ja tältä väliltä saadaan muutkin aallonpituudet [1, 2].

Tutkittavalla GeTe-materiaalilla on tarvittavia ominaisuuksia faasimuutosmuistiteihin, joissa digitaaliseen tiedon tallennukseen tarvittavia bittejä, nollaa ja ykköstä, vastaavat materiaalin kiteinen ja amorfinen rakenne. Jotta materiaali olisi käyttökelpoinen muisti, niin amorfisen faasin tulee olla tarpeeksi stabiili huoneenlämpötilassa.

Tätä voidaan arvioida muun muassa materiaalin kiteytymislämpötilan avulla.

Tässä työssä tutkitaan tiheysfunktionaaliteoriaan pohjautuvilla laskennallisilla menetelmillä kiteisten ja amorfisten GeTe-nanopartikkelien eroja sekä GeTe-yhdisteen (100)- ja (111)-pintoja surfaktanttimolekyyleillä passivoituina. Tutkittavien nanopartikkelien kompositiot ovat Ge_4Ge_4 , $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$, $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ ja $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$. Nanopartikkeleille suoritetaan simulointeja, joilla pyritään selvittämään nanopartikkelin koon vaikutusta faasien välisiin eroihin ja kuinka passivointi vaikuttaa GeTe-nanopartikkeliin. Passivoinnilla pyritään eristämään nanopartikkeli ympäristöstä, ja näin estämään ei-toivottujen rakenteellisten muutosten tapahtumista nanopartikkelissa. (100)- ja (111)-pintojen tapauksessa selvitetään molekyylisen sitoutumista pinnoille ja näiden tuloksien avulla valitaan kahden isoimman nanopartikkelin rakenteet. Tarkasteltavat surfaktanttimolekyylit ovat tiolaatti, tioli ja fosfiini. Pinnoille ja $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkeleille suoritetaan myös molekyylidynamiikkaa, jolla selvitetään rakenteiden stabiilisuutta.

Työssä käsitellään materiaalien elektronirakenteen laskemisen taustalla olevaa teoriaa Schrödingerin yhtälöstä lähtien erityisesti painottaen tiheysfunktionaaliteoriaan, johon tässä työssä käytettävät laskentamenetelmät pohjautuvat. Työssä käsitellään myös molekyylidynamiikan perusteita, sekä tarkastellaan *ab initio*-molekyylidynamiikkaan pohjautuvia Car-Parrinello ja Born-Oppenheimer -menetelmiä.

2. ELEKTRONIRAKENTEEEN LASKENTAMENETELMÄT

1920-luvulla luotiin pohja kvanttiteorialle ja erityisesti elektronirakenteen tutkimukselle. Atomiydinten massaa lukuunottamatta elektronirakenteesta seuraavat materiaalin ominaisuudet. Louis de Broglien teoria aalto-hiukkas-dualismista loi pohjan kvanttiteorian muodostumiselle. Tämä johti uudenlaiseen käsitykseen, ettei ollut pistemäisiä varauksia vaan materiaali koostui aalloista, jotka ovat jakautunut tilaan. Varauksen tarkkaa paikkaa ei siis voida määrittää vaan paikka saadaan tietyllä tarkkuudella – todennäköisyydellä. Suureiden tarkastelulle Werner Heisenberg esitteli epätarkkuusperiaatteen vuonna 1927 ja edellisenä vuonna Erwin Schrödinger oli luonut teorian elektronirakenteen tarkastelulle, joka on vieläkin perustana elektronirakenteen tutkimuksessa. Elektronirakenteen ratkaisemiseksi Schrödinger esitteli nimeäänkantavan differentiaaliyhtälön ja aaltofunktion, jolla kuvataan systeemin tilaa. Aaltofunktio on aaltoyhtälön ominaisvektori. Kuitenkin aaltoyhtälön ratkaiseminen ei onnistu analyyttisesti suurille systeemeille, joten laskennassa käytetään numeerisia menetelmiä ja approksimaatioita. Seuraavissa luvuissa käsitellään elektronirakenteen laskennan taustaa ja erityisesti tässä työssä käytettävää tiheysfunktionaaliteoriaa (DFT, Density Functional Theory)[3].

2.1 Schrödingerin yhtälö

Matemaattisesti Schrödingerin esittelemä aaltofunktio on systeemin todennäköisyysamplitudi, jolla ei ole suoraan fysikaalista merkitystä [3]. Aaltofunktion normin neliö on todennäköisyystiheys. Todennäköisyystulkinnasta seuraa, että integroitaessa koko avaruuden yli aaltofunktion normin neliötä, niin tulokseksi saadaan kokonais-todennäköisyys. Normitetuille aaltofunktiolle kokonaistodennäköisyys on yksi.

Jokaisella systeemillä on minimienergiansa, jota pienemmäksi energia ei voi laskea. Tätä minimiä kutsutaan systeemin perustilan energiaksi, joka on kaikkien mahdollisten tilojen energioiden alaraja

$$E_0 < E_i \quad \forall i. \quad (2.1)$$

Kokonaisenergian tarkastelu on valittu lähtökohdaksi elektronirakenteen ratkaisemisessa. Tätä varten lasketaan, kuten klassisessa mekaniikassa, hiukkasten kineettiset

ja vuorovaikutusenergiat yhteen. Kuitenkin tässä tapauksessa käytetään kvanttimekaanisia operaattoreita, jotka eivät ole johdettavissa klassisesta mekaniikasta. Näiden operaatioiden summaa \hat{H} kutsutaan Hamiltonin operaattoriksi, jolla operoidaan aaltofunktiota ja näin saadaan yhtälö

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

jota kutsutaan Schrödingerin yhtälöksi. Yhtälö on muodoltaan ominisarvoyhtälö, missä ominisarvo E on systeemin energia ja ominaisvektori Ψ vastaa stationäärisen systeemin aaltofunktiota. Hamiltonin operaattori \hat{H} pitää sisällään elektronien ja ydinten kineettiset energiat sekä keskinäiset vuorovaikutukset. Hamiltonin operaattori on auki kirjoitettuna

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I^M -\frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_J^M \sum_i^N \frac{e^2 Z_J}{|r_i - R_J|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_J^M \sum_I^M \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

jossa ensimmäiset kaksi termiä ovat kineettisen energian operaattorit N :lle elektronille ja M :lle ytimelle ja jälkimmäiset termit elektronien ja ydinten keskinäiset Coulombiset vuorovaikutukset. Hamiltonin operaattori voidaan esittää lyhyemmin käyttäen operaattorimerkintää

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.4)$$

jossa operaattorit ovat vastaavassa järjestyksessä kuin yhtälössä (2.3). Merkintöjen selkeyttämiseksi käytetään jatkossa atomiyksiköitä ($e = \hbar = 4\pi\epsilon = m_e = 1$). Kokonaisenergia saadaan ratkaisemalla Hamiltonin operaattorin odotusarvo jaettuna peittointegraalilla. Peittointegraalin arvo on yksi, jos aaltofunktio on normitettu. Yhtälö ratkeaisi tarkasti, jos aaltofunktio tunnettaisiin. Täydellisen Schrödingerin yhtälön ratkaisu analyttisesti onnistuu vain yksinkertaisille atomeille. Molekyyleistä jo H_2^+ :lle on mahdotonta saada analyttistä ratkaisua, joten ratkaisuun käytetään approksimaatioita [3].

2.1.1 Born-Oppenheimer-approksimaatio (adiabatic appr.)

Yksi yleisimmistä approksimaatioista Schrödingerin yhtälöön seuraa elektronien ja ydinten massojen suuruuserosta, joka on luokkaa $10^3 - 10^5$. Elektronien karakteristinen nopeus on tästä syystä huomattavasti suurempi kuin ydinten. Tällöin elektronien paikat suhteessa ydinten paikkoihin muuttuvat nopeasti. Muutos voidaan

arvioida lähes yhtä suureksi, kuin että ytimet olisivat koko ajan paikoillaan [4]. Tällöin kokonaisaaltofunktio separoituu ja se voidaan esittää elektronien ja ydinten aaltofunktioiden tulona

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

$\phi(\mathbf{R})$ on ydinten aaltofunktio, joka riippuu vain ydinten koordinaateista \mathbf{R} , ja $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ on elektronien aaltofunktio, joka riippuu ydinten koordinaattien lisäksi elektronien koordinaateista \mathbf{r} . Kun tämä sijoitetaan ominaisarvoyhtälöön (2.2), saadaan

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) &= \phi(\mathbf{R})\hat{T}_e\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ &\hat{T}_n\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{R})\hat{V}_{ee}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ &\hat{V}_{en}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) + \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\hat{V}_{nn}\phi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Tarkastellaan yhtälön ydinten kineettisen operaattorin termiä tarkemmin

$$\begin{aligned} \hat{T}_n\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) &= \sum_I^M -\frac{1}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) \\ &= \sum_I^M -\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{1}{2m_I} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R})}{\partial^2 R_I} \\ &\quad - \sum_I^M \frac{1}{2m_I} \left[2 \frac{\partial \phi(\mathbf{R})}{\partial R_I} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_I} + \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial^2 R_I} \phi(\mathbf{R}) \right], \end{aligned} \quad (2.7)$$

josta jälkimmäinen termi jätetään huomiotta Born-Oppenheimer-approksimaatiossa. Järjestelemällä termejä uudelleen lausekkeesta (2.6) saadaan

$$\begin{aligned} \left[\sum_I^M -\frac{1}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + \hat{V}_{nn} \right] \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \right] \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ = E\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Tällöin voidaan muodostaa elektroneille oma ominaisarvoyhtälö jälkimmäisestä hakasulkulausekkeesta

$$\left[\sum_i^N -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.9)$$

Tämä on Schrödingerin yhtälö elektroneille, jotka kokevat atomiydinten aiheuttaman potentiaalin V_{en} . Ominaisarvojen ratkaisun jälkeen voidaan tehdä sijoitus yh-

tälöön (2.8) ja supistaa elektronien aaltofunktiot

$$\left[\sum_I^M -\frac{1}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + \hat{V}_{nn} \right] \phi(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Koska yhtälön ominaisvektorit ovat ydinten, niin aaltofunktiota kutsutaankin ydinten Schrödinger-yhtälöksi. Ratkaisuna saadaan systeemin kokonaisenergia Bohr-Oppenheimer-approksimaatiolla [4].

2.1.2 Hartree-Fock ja yksielektroniratkaisu

Bohr-Oppenheimer-approksimaation lisäksi yleinen approksimaatio on ratkaista koko systeemin aaltoyhtälön sijasta joukko yksielektroniaaltoyhtälöitä, ja kokonaisaaltofunktio esitetään yksielektroniaaltofunktioiden tulona. Tällöin Hamiltonin operaattori koostuu yksittäisten elektronien Hamiltonin operaattoreiden summasta

$$H = \sum_i^N h_i, \quad (2.11)$$

ja ratkaistavaksi saadaan vain yksittäisen elektronin aaltofunktio

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.12)$$

jossa ε_i vastaa yhden tilan energiaa. Kokonaisenergian määrittämiseksi yksielektroniaaltoyhtälöiden avulla elektronien vuorovaikutusenergia on jaettava kahdella, koska yksielektroniaaltoyhtälöitä summaamalla elektroni-elektroni-vuorovaikutus tulee laskettua kahteen kertaan. Kuitenkin Hamiltonin operaattorissa elektroni-elektroni-vuorovaikutusoperaattorissa tulee ottaa huomioon systeemin muut elektronit, joten aaltofunktiot tulee ratkaista itsestyvästi (SCF, Self Consistent Field) [4].

Pelkkä kokonaisaaltofunktion korvaaminen yksielektroniaaltofunktioiden tulolla ei ota huomioon Paulin kieltoääntöä, jonka mukaan kaksi elektronia eivät voi olla samassa tilassa. Hartree ja Fock esittelivät yksielektroniaaltofunktioiden sijaan käytettäväksi Slaterin determinanttia [4]

$$\Psi_N(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha_1(s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1)\alpha_N(s_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha_1(s_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2)\alpha_N(s_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N)\alpha_1(s_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N)\alpha_N(s_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

Determinantin alkioit koostuvat yksielektroni- ja spin-ominaisfunktioista ja edessä oleva kerroin ottaa huomioon kaikki mahdolliset permutaatiot. Jos kaksi elektronia

ovat samassa tilassa ja niillä on sama spin, niin kahdesta sarakkeesta tulee identtiset ja determinantti saa arvon nolla. Tämä toteuttaa Paulin kieltoäännön ja yleisesti ottaen aaltofunktiosta tulee myös antisymmetrinen, kuten sen fermionien tapauksessa tuleekin olla [4].

Käyttämällä Slaterin determinanttia kokonaisaaltofunktiona päädytään Hartree-Fock (HF)-yhtälöön. Yhtälö on edelleen ominisarvoyhtälö, jonka operaattoria kutsutaan Fock-operaattoriksi. Fock-operaattori pitää sisällään kineettisen energian $T(\mathbf{r})$, Coulombisen vuorovaikutuksen $J(\mathbf{r})$ ja vaihtovuorovaikutustermin $K(\mathbf{r})$. Vaihtovuorovaikutus termi tarvitsee lähtöarvona kaikki yksihiukkasorbitaalit, joka johtaa itseytyvään ratkaisuun.

Hartree-Fock-teorian antamasta tuloksesta puuttuu korrelaatiovuorovaikutus, joka voidaan määrittellä todellisen kokonaisenergian ja Hartree-Fock-teorian avulla saatavan energian erotuksena [3, 5]. Puuttuvaa korrelaatiovuorovaikutusta saadaan huomioitua usella tavalla. Yksi suosituimmista vaihtoehdoista on konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmä (Configuration Interaction, CI), jossa laskuissa huomioidaan muodollisesti kaikki systeemin viritetyt tilat. CI aaltofunktio on muodoltaan seuraava

$$\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots, \quad (2.14)$$

jossa kaikki $\Psi_i, i = 0, 1, \dots$ ovat saatu HF-ratkaisusta ja Ψ_0 on perustilan kokonaisaaltofunktio sekä Ψ_1, Ψ_2 ovat aaltofunktioita, joissa yksi tai useampi yksihiukkasorbitaali kuvaa viritettyä tilaa vastaavaa orbitaalia [5]. Kaikki aaltofunktiot ovat muodoltaan Slaterin determinantteja. Täydellisessä CI laskennassa termejä olisi yhtä monta kuin miehittämättömien ja miehitettyjen tilojen välisiä kombinaatioita on olemassa. Näitä termejä on jo pienillä elektronien lukumäärillä huomattava määrä, joten termien rajoitteena käytetään yleensä vain rajoitettua määrä viritettyjä tiloja, kuten ylimpiin miehitettyihin (HOMO) ja alimpiin miehittämättömiin tiloihin (LUMO) rajoittuvia tapauksia. Myöskin Brillouin-teoreeman mukaan yksittäiset viritystilat eivät suoraan vaikuta perustilaan, ja kolmen tai enemmän viritetyksen jälkeen Slaterin determinantin alkioit eroavat kolmella tai enemmän ja tuottavat nollan integroitaessa koko avaruuden yli. Tällöin kahden viritetyn yksihiukkastilan tapaukset ovat merkittävimmät. Kuitenkin myös muut viritetykset vaikuttavat systeemiin epäsuorasti kytkeytymällä kahden viritetyksen aaltofunktioiden kautta. Yleisesti CI:hin pohjautuvissa algoritmeissa otetaan huomioon yhden ja kahden viritetyn tilan tapaukset [3, 5].

CI kärsii niin sanotusta "size-consistency-ongelmasta, joka tarkoittaa että, jos atomit ovat äärettömän kaukana toisistaan tuloksen pitäisi tulla kahden atomin energia, mutta CI:lla laskettaessa tämä ei ole tulos. Møller ja Plesset (MP) esittivät toisen tavan lisätä puuttuva korrelaatiovuorovaikutus elektronirakenteen laskentaan, joka ei kärsi samasta ongelmasta. Tämä tehdään häiriöteorian avulla. En-

simmäisen kertaluokan ratkaisu vastaa Hartree-Fock ratkaisua, joten ensimmäinen MP-menetelmässä käytettävä kertaluokka on kaksi (MP2) [3, 5].

2.2 Tiheysfunktionaaliteoria

Systemin koon kasvaessa satoihin atomeihin ongelman ratkaisu tarkasti ja tehokkaasti ei enää onnistu HF-yhtälön avulla [3]. Tämän vuoksi suuremmille systeemeille laskentamenetelmänä käytetään usein tiheysfunktionaaliteoriaa. DFT perustuu siihen, että elektronien tiheyden (todennäköisyystiheyden) avulla voidaan ratkaista systeemin kokonaisenergia eli kokonaisenergia on tiheyden funktionaali. Tiheysfunktionaalin periaatetta on käytetty jo 1920-luvulla Thomas-Fermi -teoriassa. Todellinen perusta DFT laskennalle tehtiin kuitenkin vasta v. 1964 Hohenbergin ja Kohnin toimesta. He todistivat, että systeemin perustilan ominaisuudet voidaan ratkaista elektronitiheydestä lähtien [6]. Todistus osoittaa, että energiafunktionaali on olemassa, mutta ei kerro sen tarkkaa muotoa. Todistuksen heikkoutena on myös se, että perustilan oletetaan olevan degeneroitumaton [6]. Myöhemmin on pystytty osoittamaan, että DFT:tä käyttämällä saadaan myös ratkaisu degeneroituneille tiloille.

Kohn ja Sham osoittivat, että perustilan energiafunktionaali voidaan lausua yksielektroniorbitaalien ψ_i avulla seuraavasti

$$E^{KS}[n] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{R_{I1}} n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[n], \quad (2.15)$$

joka on muodoltaan vastaava kuin HF-teorissa lukuunottamatta viimeistä termiä oikealta [3]. Edellisessä yhtälössä elektronitiheys n määritellään yksielektroniorbitaalien avulla seuraavasti

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

Yhtälössä (2.15) viimeisen funktionaalin tarkkaa muotoa ei tunneta, mutta Hohenberg-Kohn -teoreeman mukaan tämä on tiheyden funktionaali, jonka ominaisuuksia kuitenkin tunnetaan. Funktionaalille on olemassa monia approksimaatioita, kuten lokaalintiheyden approksimaatio (LDA, Local Density Approximation) ja yleistetty gradienttikorjattu approksimaatio (GGA, Generalized Gradient Approximation). Näitä approksimaatioita ja yhtä GGA:han pohjautuvaa menetelmää PBE:tä (Perdew, Burke, Ernzerhof) tullaan tarkastelemaan tarkemmin tässä luvussa.

2.2.1 Hohenberg-Kohn –teoreemat 1&2

Ensimmäinen Hohenberg-Kohn –teoreema lähtee liikkeelle Hamiltonin operaattorista, joka sisältää kineettinen energian \hat{T} , vuorovaikutuksen \hat{W} ja ulkoisen potentiaalin \hat{V} operaattorit. Degeneroimattoman perustilan ratkaisun määrittää ulkoinen potentiaali \hat{V} . Ratkaisuna saadaan aaltofunktiot, joiden avulla voidaan laskea systeemin ominaisuudet kuten energia ja tiheys.

Kuvaus $f : \hat{V} \mapsto \psi(\mathbf{r})$ on surjektio, koska kaikki aaltofunktiot ovat ulkoisen potentiaalin kuvauksia. Kuvaus $g : \psi(\mathbf{r}) \mapsto n(\mathbf{r})$ on myös surjektio. Voidaan myös osoittaa, että nämä kuvaukset ovat injektioita, josta seuraa, että kuvauksilla on käänteiskuvaukset. Tällöin siis kaikki systeemin ominaisuudet seuraavat tiheydestä. Jälkimmäisen kuvauksen inverssistä seuraa, että kaikki operaattorit voidaan esittää yksikäsitteisesti tiheyden funktiona,

$$f : \hat{V} \mapsto \psi(\mathbf{r}) \quad g : \psi(\mathbf{r}) \mapsto n(\mathbf{r}) \Rightarrow f \cdot g : \hat{V} \mapsto n(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Kuvauksien yhdistettynä käänteiskuvauksena saadaan tulos, että tiheys määrää yksikäsitteisesti ulkoisen potentiaalin. Tässä tapauksessa puhutaan v -esitetävistä tiheyksistä. Tähän liittyy laskennallisia ongelmia, koska kaikki todelliset tiheydet eivät ole v -esitettäviä [7].

Hohenberg ja Kohn esittelivät energiafunktionaalin seuraavasti

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

jossa energia jakautuu kahteen osaan ulkoisesta potentiaalista riippuvaan ja riippumattomaan [6]. Ensimmäinen termi koostuu kineettisestä energiasta ja elektroni-elektroni-vuorovaikutusenergiasta

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n]. \quad (2.19)$$

Hohenbergin-Kohnin toinen teoreema osoittaa, että variaatioperiaate pätee tiheydelle, kuten se pätee aaltofunktion tapauksessa eli energia on minimissään perustilan tiheydellä

$$E[n_1] = \left\langle \Psi_0[n_1] \left| \hat{H} \right| \Psi_0[n_1] \right\rangle \geq E_0. \quad (2.20)$$

Edellinen todistus pätee vain degeneroimattomille tiloille. Ongelma seuraa siitä, että kuvaukset eivät ole enää injektioita. Kun perustila on degeneroitunut, ei ole enää yksikäsitteistä kuvausta, johon edelliset lopputulokset perustuvat.

2.2.2 Levyn teoreema

Hohenberg ja Kohn osoittivat että tiheys saadaan tietyn ulkoisen potentiaalin avulla, mutta on olemassa tilanteita joissa tiheyttä ei saada ulkoisesta potentiaalista [7]. Tällöin tiheys määräytyy N :n varauksen aaltofunktiosta. Tällöin puhutaankin N -esitettävistä tiheyksistä, joka on heikompi määritelmä tiheyksille kuin v -esitettävyys. Tällöin siis v -esittävä tiheys on aina myös N -esitettävän tiheys, mutta ei välttämättä toisin päin [8]. Matemaattiset ehdot N -esitettävälle tiheydelle voidaan formuloida seuraavasti [7]

$$n(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad \int |\nabla n(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty. \quad (2.21)$$

Levyn teoreeman lähtökohtana on etsiä kaikki aaltofunktiot, jotka määrittelevät halutun tiheyden. Näiden rajattujen aaltofunktioiden avulla laskettujen energiefunktionaalien joukosta etsitään minimi, joka vastaa perustilan energiaa. Tällöin yhtälön (2.18) funktionaali $F[n]$ saadaan muotoon

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.22)$$

mikä ei vaadi, että perustila on degeneroitumaton [9]. Levyn teoreeman todistus esitellään tarkemmin liitteessä 1. Funktionaalin laskemisessa ei myöskään tarvitse huomioida, että tiheyden tulisi riippua ulkoisesta potentiaalista. Ainoa vaatimus on, että tiheys täyttää ehdot (2.21), jolloin siis sallitut tiheydet ovat N -esitettäviä.

2.2.3 Kohn-Sham-menetelmä

Kohn ja Sham ottivat energianfunktionaalin ratkaisemiseksi käyttöön yksielektroniyhtälöt ja ratkaisun saamiseksi muodostivat vertailusysteemiksi vuorovaikutuksettoman systeemin N :lle ensimmäiselle tilalle. Vuorovaikutuksettomalla systeemillä oletetaan olevan sama tiheys kuin vuorovaikuttavalla systeemillä, silloin kun se on ulkoisessa potentiaalissa v_s . Tällöin siis vuorovaikuttamattoman systeemin energian funktionaali voidaan lausua

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n], \quad (2.23)$$

missä $T_s[n]$ on vuorovaikuttamattoman systeemin kineettinen energia [7]. Hohenberg-Kohn-teoreemasta seuraa että vuorovaikutustermit voidaan lausua tiheyden avulla. Koska systeemissä ei ole elektroni-elektroni-vuorovaikutusta voidaan systeemin tilo-

jen energiat ratkaista yksielektroniaaltoyhtälöiden avulla

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i. \quad (2.24)$$

Vuorovaikuttavan systeemin funktionaali on esitelty yhtälössä (2.18). Tähän yhtälöön lisätään ja vähennetään vuorovaikuttamattoman systeemin kineettinen $T_s[n]$ ja Coulombinen energiatermi $J[n]$

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \{T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - J[n]\}, \quad (2.25)$$

missä kaarisulkeissa oleva lauseke määrittellään vaihto- ja korrelaatiofunktionaaliksi, joka on muodoltaan tuntematon [7]. Termi pitää sisällään kineettisten energioiden erotuksen sekä ei-klassisen osan elektroni-elektroni-vuorovaikutusenergiasta. Nyt vuorovaikutuksellisen systeemin energian funktionaali voidaan esittää vaihto- ja korrelaatiofunktionaalin $E_{XC}[n]$ avulla

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + E_{XC}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Yhtälön ratkaisemiseksi käytetään hyväksi stationääriperiaatetta ja Lagrangen määräämättömien kertoimien menetelmää rajoitteella $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Soveltamalla tätä vuorovaikuttamattoman systeemin yhtälöön (2.23) päädytään lausekkeeseen

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta}{\delta n} \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})v_s(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta n}\mu_s \left(\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) - N \right) = 0, \quad (2.27)$$

ja sieventämällä yllä oleva lauseke saadaan

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_s(\mathbf{r}) = \mu_s. \quad (2.28)$$

Vastaavasti vuorovaikutukselliselle systeemille varioimalla yhtälöä (2.26) tiheyden suhteen saadaan

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\partial V_{ee}[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.29)$$

Yhdistämällä yllä olevat kaksi yhtälöä saadaan

$$v_s(\mathbf{r}) + \mu - \mu_s = \frac{\delta V_{ee}[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

missä vakio $\mu - \mu_s$ samaistetaan kemialliseen potentiaalin ja liitetään potentiaaliin $v_s(\mathbf{r})$. Sijoittamalla saatu $v_s(\mathbf{r})$ yhtälöön (2.24) saadaan ratkaistavaksi Schrödingerin

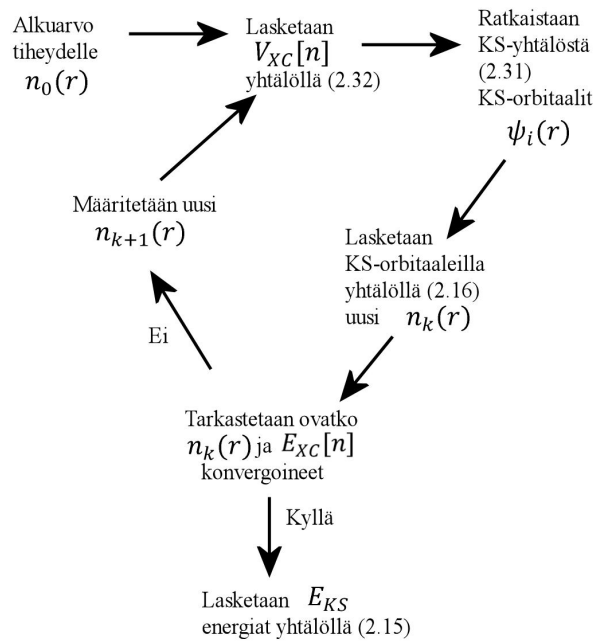
yhtälöä muistuttava yksielektroniaaltoyhtälö [3]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + \int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Tiheysfunktionaaliteoriassa yhtälöstä käytetään nimitystä Kohn-Sham-yhtälö. Ratkaisussa termi $V_{XC}(\mathbf{r}_1)$ on vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutuspotentiaali, joka on vaihto- ja korrelaatioenergian avulla lausuttuna

$$V_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}. \quad (2.32)$$

Yhtälössä (2.31) yksielektroniorbitaaleja kutsutaan Kohn-Sham-orbitaaleiksi. Orbitaalien avulla voidaan lausua perustilan elektronitiheys yhtälön (2.16) avulla. Kuten Hartree-Fock-yhtälön ratkaisussa, niin myös tiheysfunktionaalilaskennassa vuorovaikutusenergian ratkaiseminen analyttisesti on mahdotonta. Energia ratkaistaan itsestään (self-consistent) kuvan (2.1) periaatteen mukaan. Laskennassa määritetään alkuarvo tiheydelle, jonka avulla lasketaan vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutuspotentiaali ja Kohn-Sham-orbitaalit yhtälöstä (2.31). Saaduilla Kohn-Sham-orbitaaleilla lasketaan uusi tiheys yhtälöstä (2.16). Seuraavalla iteraatiolla käytetään tiheyttä, joka on laskettu useammasta edellisestä iteraatiosta. Tämä on seurausta havainnosta, että pelkästään edellisellä iteraatiolla saatua tiheyttä käyttämällä lasku harvoin konvergoi [3]. Kun vaihto- ja vuorovaikutusenergia ja elektronitiheys ovat konvergoineet tarvittavaan tarkkuuteen, niin energia lasketaan yhtälöstä (2.15).



Kuva 2.1: Tiheysfunktionaaliteorian periaatekaavio.

2.2.4 Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalit

Tiheysfunktionaaliteorian ratkaisussa tuntemattomana terminä on vaihto- ja korrelaatiofunktionaali. Kyseiselle termille on useita approksimaatioita, joista seuraavaksi esitellään yleisimmät LDA- ja GGA-menetelmät sekä PBE-funktionaali, joka perustuu GGA-menetelmään. PBE-funktionaalia käytetään tämän työn simuloinneissa. Käytännössä vaihto- ja korrelaatiofunktionaalille voidaan formuloida analyttinen approksimaatio, jolloin vaihto- ja korrelaatioenergian laskeminen saadaan yksinkertaistettua. Vaihto- ja korrelaatiopotentialit voidaan myös esittää erillisinä lausekkeina [5].

LDA-menetelmä

Hyvin yleinen ja yksinkertainen approksimaatio vaihto- ja korrelaatiofunktionaalille on lokaalin tiheyden approksimaatio (Local Density Approximation, LDA). Approksimaatio perustuu homogeenisen elektronikaasun ominaisuuksiin. Tässä tapauksessa vaihto- ja korrelaatioenergiat tarkastellaan erillään. Laskennassa tarvitaan vaihtovuorovaikutusenergiatiheyttä, jolle saadaan ratkaistua tarkka muoto homogeenisen elektronikaasun avulla

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (2.33)$$

Lausekkeessa r_s kuvaa pallon sädettä, jonka sisälle mahtuu keskimäärin yksi elektroni [10]. Korrelaatiovuorovaikutusenergiatiheydelle ei saada analyttistä muotoa homogeenisen elektronikaasun tapauksessa, mutta sille on määritelty lukuarvoja laskennallisilla menetelmillä, kuten kvantti-Monte Carlo-menetelmällä [11].

Nyt kokonaisvaihto- ja korrelaatiovuorovaikutusenergiatiheys saadaan summamalla edelliset tulokset yhteen, $\varepsilon_{XC}^{hom} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$. Kun saatu kokonaisenergiatiheys kerrotaan systeemin tiheydellä $n(\mathbf{r})$ ja integroidaan systeemin yli saadaan kokonaisvaihto- ja korrelaatioenergia, joka on muotoa

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.34)$$

LDA:ta käytettäessä tulokset ovat hyviä, kunhan systeemin elektronitiheys on tasainen. Kuitenkin todellisissa tilanteissa elektronitiheys vaihtelee huomattavasti, jolloin LDA:ta käytettäessä sidosenergiasta saadaan todellista arvoa suurempi [3]. Approksimaatiota parantaakseen on otettava huomioon myös elektronitiheyden muutos.

GGA-menetelmä

Yleistetty gradienttikorjattu approksimaatio (GGA, Generalized Gradient Approximation) ottaa huomioon elektronitiheyden muutoksen. Funktionaalin laskennassa $\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]$ korvataan funktionaalilla, joka riippuu myös tiheyden muutoksesta eli gradientista $\epsilon_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n]$. Tällöin saadaan tarkempia arvoja sidospituuksille ja sidosenergioille. GGA menetelmälle on kehitelty lukuisia funktionaaleja, joista yksi yleisimmistä on PBE [3].

PBE-funktionaali

Tässä työssä käytetty vaihto- ja korrelaatiofunktionaali on PBE (John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof), joka on rakennettu lisäämällä GGA -approksimaatio LDA -termin perään [12]. PBE-menetelmässä GGA-termi muodostetaan analyttisesti havaittujen rajoitteiden pohjalta, ja funktionaaliin on määritelty analyttisesti parametrit. Kuten kaikissa XC-funktionaaleissa, myös PBE:tä käytettäessä on huomioitavat funktionaalin aiheuttamat systemaattiset virheet tulokseen. PBE-funktionaali mm. yliarvioi kiderakenteen hilavakiota 1 – 2% materiaalista riippuen, joka johtaa myös hilavakiosta riippuvien suureiden virheisiin [13]. Vertailuissa muihin XC-funktionaaleihin PBE tuottaa hilavakioon suurempaa virhettä, mutta tuottaa tarkkoja tuloksia atomisaatioenergian (atomization energies) suhteen [13].

Kuten LDA-menetelmässä PBE-funktionaalissa määritetään vaihto- ja korrelaatiofunktionaalin lausekkeet erilleen. Korrelaatiofunktionaali muodostuu LDA-termistä ja muuttuvan elektronitiheyden ominaisuuksia määrittävästä termistä

$$n(\mathbf{r})H(r_s, \xi, t)$$

$$E_C^{PBE} = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_C^{LDA}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)]. \quad (2.35)$$

Termeissä $r_s = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ on lokaali Seitz-säde, joka saadaan tiheyden avulla $n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$, $\xi = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}$ on spin-polarisaation suhteellinen osuus ja $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$ on yksikötön tiheyden gradientti. Jälkimmäisen termiin sisältyy Thomas-Fermi -varjostuspituus (screening wave number) $k_s = \sqrt{4k_F/a_0\pi}$ ja spinin skaalaustermi $\phi(\xi) = \frac{1}{2} \left[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3} \right]$.

Funktio $H(r_s, \xi, s')$ määritetään kolmen ehdon mukaan [12]. Näistä ensimmäinen on hitaasti muuttavan tiheyden antama tulos

$$H \xrightarrow{t \rightarrow 0} \beta \phi^3 t^2 \quad (\text{slowly varying limit}), \quad (2.36)$$

ja toisena nopeasti muuttuvan tiheyden antama rajoite

$$H \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \varepsilon_C^{LDA}(r_s, \xi) \text{ (rapidly varying limit)}, \quad (2.37)$$

joka saa korrelaatiovuorovaikutuksen katoamaan. Viimeinen ehto annetaan korkean tiheyden tapaukselle

$$H \rightarrow \gamma \phi^3 \ln t^2 \text{ (under uniform scaling)}, \quad (2.38)$$

jossa γ saadaan ξ :n funktiona, jota voidaan kuitenkin arvioida vakiolla $\gamma=0,031091$, kun $\xi=0$ [12]. Edellä esitetyt ehdot täyttää seuraava funktio

$$H = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} s'^2 \left[\frac{1 + A s'^2}{1 + A t^2 + A^2 s'^4} \right] \right\}, \quad (2.39)$$

missä

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp \{ -\varepsilon_C^{LDA} / (\gamma \phi^3) \} - 1]^{-1}. \quad (2.40)$$

Vaihtovuorovaikutusfunktionaali voidaan esittää muodossa

$$E_X^{PBE} = \int d^3 \mathbf{r} \varepsilon_X^{LDA}(n) F_X(s), \quad \varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi}, \quad (2.41)$$

jossa

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.42)$$

ja $s = \frac{|\nabla n|}{2k_f n}$ on dimensioton tiheyden gradientti. Lausekkeessa $\kappa = 0,804$ ja $\mu = 0,21951$ ovat parametreja, jotka on määritelty semiempiirisesti [12].

3. MOLEKYYLIDYNAMIIKKA

Pelkällä tiheysfunktionaaliteorialla pystytään tutkimaan kiinnitettyä systeemiä (0 K lämpötila), mutta käyttämällä lisäksi molekyylidynamiikkaa voidaan systeemiä simuloida halutussa lämpötilassa. Tässä luvussa käsitellään molekyylidynamiikan perusteita sekä elektronirakennelaskuja hyödyntäviä *ab initio*-molekyylidynamiikan laskentamenetelmiä, joita käytetään tässä työssä.

3.1 Lyhyt johdatus molekyylidynamiikkaan

Molekyylidynamiikalla (MD, Molecular Dynamics) tutkitaan nimensä mukaisesti molekyylien, tai tämän työn tapauksessa atomien, liikettä toistensa suhteen. MD-simuloinnissa määritetään atomien väliset vuorovaikutusvoimat, joista Newtonin toisen lain mukaan $F = ma$ voidaan laskea atomien kiihtyvyys, jonka avulla saadaan atomien nopeudet selville. Näillä tiedoilla voidaan laskea atomien uudet paikat määrätyn ajan Δt kuluttua, jonka jälkeen suoritetaan uudestaan vastaavat vaiheet. Molekyylidynamiikassa vuorovaikutusvoimat määritetään potentiaalin avulla. Potentiaalina voidaan käyttää analyttisiä paripotentiaaleja, kuten Lennard-Jones-potentiaalia, tai vaihtoehtoisesti potentiaali voidaan saada ratkaisemalla systeemin voimakenttä kvanttimekaanisesti. Tällöin puhutaan *ab initio*-molekyylidynamiikasta. Systeemin potentiaalin U avulla saadaan atomien vuorovaikutusvoimat F_i seuraavasti

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}. \quad (3.1)$$

Tämän avulla voidaan määrittää atomien liikeyhtälöt. Ottamalla mukaan liikemäärä \mathbf{P}_i ja Hamiltonin operaattori H liikeyhtälöt saadaan muotoon [14]

$$F_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} = \dot{\mathbf{P}}_i \quad (3.2)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_i} = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i}. \quad (3.3)$$

Liikeyhtälöt voidaan formuloida Langrangen formalismilla lähtien Langrangen yhtälöstä

$$\mathcal{L}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \sum_i^N \frac{1}{2} M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - U. \quad (3.4)$$

Tällöin voidaan muodostaa Euler-Langrange-yhtälö

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (3.5)$$

joka on yleisemmin käytössä kirjallisuudessa kuin aikaisemmin esitelty liikeyhtälö (3.2), kun käsitellään *ab initio* -molekyyliidynamiikkaa.

Liikeyhtälöiden ratkaiseminen edellyttää integraalin laskemista, jota joudutaan numeerisissa laskentamenetelmissä approksimoimaan. Yleisesti käytetty algoritmi numeeriseen integrointiin on Velocity Verlet -algoritmi, joka perustuu laskettavien suureiden ilmoittamiseen Taylorin sarjan ensimmäisten termien avulla

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \dot{\mathbf{R}}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2M} \Delta t^2 \quad (3.6)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{F}(t)}{2M} \Delta t. \quad (3.7)$$

Algoritmilta vaaditaan lyhyen aikavälin reversiibelisyyttä ja pitkän aikavälin energian säilyvyyttä. Ensimmäinen ehto seuraa alkuperäisistä differentiaaliyhtälöistä ja jälkimmäinen energian säilymisperiaatteesta [14].

3.2 Mikrokanoninen joukko

Molekyyliidynamiikka kytkeytyy statistiseen mekaniikkaan, koska liikeyhtälöt ovat aikareversiibeileitä eli yhtälöt antavat fysikaalisen tuloksen oli aika-askel positiivinen tai negatiivinen ja kokonaisenergia on vakio ajan suhteen. Statistisen mekaniikan tarkastelu perustuu Gibbsin ensemble-teoriaan, jonka mukaan systeemillä on useita mikroskooppisia tiloja, jotka tuottavat yhden makroskooppisen ilmiön [14]. Systeemejä kuvataan termodynaamisilla parametreilla kuten kokonaisenergia E , tilavuus V , hiukkasmäärä N , lämpötila T , paine p ja kemiallinen potentiaali μ_0 . Nämä ovat tutkittavan systeemin rajoitteita. Parametrit kytkeytyvät toisiinsa, joten systeemiä kuvataan lähtökohtaisesti kolmella parametrilla kuten NVE , joka vastaa MD -simuloinnin lähtökohtaa eli vakiomäärää atomeja vakio-tilavuudessa ja ajan suhteen vakiona pysyvänä energiana. Kyseistä ensemblea kutsutaan mikrokanoniseksi systeemiksi (Microcanonical Ensemble).

Tärkeä käsite simuloinneissa on faasiavaruus (phase space), joka molekyyliidynamiikan tapauksessa virittää $6N$ arvoa ($3N$ atomien koordinaateista ja $3N$ atomien liikemäärästä). Simuloinnin edetessä mikrokanoninen systeemi kuvaa pisteitä faasiavaruudessa tasaenergiapinnalta. Ergodisen hypoteesin (ergodic hypothesis) mukaan systeemi kuvaisi kaikki tasaenergiapinnan pisteet, mutta koko pinnan kartoittaminen veisi pienilläkin systeemeillä kauemmin kuin universumi on ollut olemassa [5, 15]. Faasiavaruuden trajektioista lasketut keskiarvot vastaavat mikrokanonisten syste-

mien keskiarvoa, joten MD -simuloinneista saadaan laskettua fysikaalisia suureita. Tasaenergiapintaa vastaa *ab initio* -molekyylidynamiikassa Born-Oppenheimer-energia.

Tarkasteltavissa tilanteissa systeemi on tietyssä lämpötilassa, joka saadaan liitettyä MD -simulointiin samaistamalla lämpötila ydinten kineettiseen energiaan. Tällöin puhutaan NVT-ensemble-hybridistä, joka ei vastaa todellista NVT-ensemblea termodynaamisessa mielessä. NVT-hybridissä tasapainotilassa lämpötila oskilloi. Oskillointi on verrannollinen hiukkasten lukumäärän termin $\frac{1}{\sqrt{N}}$ mukaan [5]. Pitkän ajan keskiarvo antaa kuitenkin fysikaalisen lämpötilan [16].

3.3 *Ab initio* -molekyylidynamiikka

Ab initio -molekyylidynamiikassa lasketaan kvanttimekaanisesti potentiaalienergia, jota käytetään edellä esitetyissä molekyylidynamiikan yhtälöissä (3.6). Tässä työssä käytetään DFT-laskennan avulla saatua Kohn-Sham-energiaa, jota hyödyntäen esitellään kaksi *ab initio* -molekyylidynamiikan laskentamenetelmää: Born-Oppenheimer-MD (BO-MD) ja Car-Parrinello-MD (CP-MD).

3.3.1 Born-Oppenheimer-MD

Born-Oppenheimer-approksimaatiossa ydinten paikat on kiinnitetty, joten molekyylidynamiikkaan tarvittava energia saadaan KS-menetelmällä. Tällöin Born-Oppenheimer-molekyylidynamiikan Lagrangen yhtälöksi saadaan

$$\mathcal{L}_{BO}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \sum_I^M \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E^{KS}[\{\psi_i\}], \quad (3.8)$$

ja tästä voidaan ratkaista ytimiin vaikuttavat voimat

$$M_I \ddot{\mathbf{R}} = - \nabla_I (E^{KS}[\{\psi_i\}]). \quad (3.9)$$

Ytimiin vaikuttavien voimien laskemiseksi ensiksi minimoidaan Kohn-Sham-energia käyttäen Lagrangen määräämättömien kertoimien menetelmää. Rajoitteena käytetään orbitaalien ortogonaalisuutta. Minimoitavaa lauseketta kutsutaan laajennetuksi energian funktionaaliksi (extended energy functional)

$$\mathcal{E} = E^{KS}[\{\psi_i\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (3.10)$$

jossa Λ_{ij} ovat Langrangen määräämättömiä kertoimia. Minimoinnin jälkeen funktionaalien (3.10) avulla saadaan ratkaistua voiman lausekkeeksi [14]

$$F(\mathbf{R}_I) = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial (E^{KS}[\{\psi_i\}])}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \sum_i \left[\frac{\partial E^{KS}[\{\psi_i\}]}{\partial \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} \langle \psi_j |} \right] \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (3.11)$$

Kun KS-orbitaalit ovat hyvin optimoituneet, hakasulkeissa oleva lauseke voidaan arvioida merkityksettömäksi, jolloin lauseke yksinkertaistuu muotoon

$$F(\mathbf{R}_I) = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial E^{KS}[\{\psi_i\}]}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (3.12)$$

Tästä seuraa, että BO-MD:n tarkkuus on riippuvainen orbitaalien konvergenssistä [14]. Koska simulointiaskeleella ei oteta huomioon elektronien dynamiikkaa, ydinten uusien koordinaattien määrittämisen jälkeen BO-MD:ssä on myös laskettava uudelleen KS-orbitaalit, jonka jälkeen lasketaan uudestaan systeemin energia.

3.3.2 Car-Parrinello-MD

Car-Parrinello-molekyylidynamiikka [17] lähtee ajatuksesta, että ydinten ja elektronien dynamiikka voidaan käsitellä eri aikaskaaloissa, kuitenkin siten että elektronien dynamiikka seuraa adiabaattisesti ydinten liikkeitä. Elektronien dynamiikkaa varten lasketaan Langrangen derivaatta orbitaalien suhteen, joka samaistetaan elektroneihin vaikuttavaan voimaan. Tätä varten Car ja Parrinello formuloivat Langrangen yhtälön seuraavasti

$$\mathcal{L}_{CP}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \sum_I^M \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i^N \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_{KS}, \quad (3.13)$$

jossa μ on fiktiivinen elektronin massa ja termillä $\frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ kuvataankin elektronien fiktiivistä kineettistä energiaa, joka perustuu ajatukseen että orbitaalien muutosnopeus vastaa klassista nopeutta. Yhtälö on vastaava kuin BO-MD:ssä, jos fiktiivinen massa olisi nolla. Car-Parrinello-MD:ssä lasketaan tällöin elektronien dynamiikkaa jokaisella MD-askeleella liikeyhtälöiden kautta, jolloin elektronitiheyden uudelleenmäärittystä ei tarvitse tehdä jokaisella askeleella.

Laskennassa tarvittavat orbitaaleihin vaikuttavat voimat saadaan derivoimalla E^{KS} orbitaalien suhteen

$$F(\psi_i(\mathbf{r})) = -\frac{\delta E^{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

ja ytimiin vaikuttavat voimat saadaan kuten BO-MD:ssä

$$F(\mathbf{R}_I) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle, \quad (3.15)$$

joka lasketaan tässä tapauksessa käyttäen apuna elektronien kytkettyä liikeyhtälöä, toisin kuin BO-MD:ssä, jossa voiman tarkkuus riippuu KS-orbitaalien optimoinnin tasosta [14]. Orbitaalien ja ydinten voimien lausekkeissa jälkimmäiset summalausekkeet ovat "rajoitevoimia" (constraints forces), jotka seuraavat fiktiivisestä elektronien dynamiikasta ja liikeyhtälöiden kytkeytymisestä.

Simuloinnissa vakiona pysyvä energia on

$$E_{const} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + E^{KS}[\psi_i, \mathbf{R}^N], \quad (3.16)$$

jossa ydinten lämpötila on verrannollinen ydinten liikkeeseen $\propto \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$, kun taas elektronien "fiktiivinen lämpötila" on verrannollinen $\propto \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$. Tällöin, kun elektronit pidetään "kylminä", ratkaisu pysyy lähellä BO-pintaa $\min_{\psi_i} E^{KS}[\psi_i, \mathbf{R}^N]$ simuloinnin edetessä. Simuloinnissa ydinten ja elektronien vuorovaikutuksen seurauksesta elektronit eivät saa lämmetä, mutta kuitenkin elektronien on seurattava adiabaattisesti ytimiä. Tämä onnistuu, kun taataan että energiat eivät leikkaa toisiaan taajuustasossa, jolloin ei tapahdu energianvaihtoa [14]. Tällä on kuitenkin rajoitteita simulointiaskeleen suhteen, josta tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

3.3.3 Adiabaattinen kytkeytyminen

Voidaan osoittaa, että elektronien pienin värähtelytaajuus on verrannollinen ylimmän miehitetyn tilan (HOMO) ja alimman miehittämättömän tilan (LUMO) energioiden erotukseen. Yleisesti värähtelytaajuus saadaan kahden tilan energioiden erotuksen $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ avulla [14, 18, 19]

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (3.17)$$

Kun ε_i ja ε_j vastaavat HOMO- ja LUMO-tilojen energioita, niin voidaan sama kirjoittaa energia-aukon E_{gap} suuruuden avulla

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (3.18)$$

joka vastaa pienintä elektronien taajuutta. Jotta ydinten ja elektronien energiat saadaan pidettyä eri skaalassa, on suurimman ydinten taajuuden ja matalimman elektronien taajuuden erotuksen $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$ oltava tarpeeksi suuri. Tämä voidaan taata pienentämällä fiktiivistä massaa μ . Tällöin kuitenkin samalla levennetään elektronien taajuusspektriä ylöspäin yhtälön (3.18) mukaisesti. Suurin elektronien taajuus on taas verrannollinen kineettisen energian maksimiin

$$\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{kin}^{max}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (3.19)$$

Jotta Car-Parrinello-MD pystyy laskemaan todellisen elektronikonfiguraation seuraavalle aika-askeleelle, on aika-askeleen oltava maksimitaajuuden käänteislukua pienempi eli saadaan rajoite aika-askeleen maksimiarvolle

$$t^{max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{kin}^{max}} \right)^{1/2}. \quad (3.20)$$

Eli pienentämällä fiktiivistä massaa μ saadaan taattua adiabaattinen erotus, mutta samalla rajoitetaan aika-askeleen suuruutta ja laskennan tehokkuutta.

3.3.4 CP-MD ja BO-MD vertailu

Merkittävin ero CP-MD- ja BO-MD -simulointien välillä seurausta siitä, että BO-MD:ssä orbitaalit optimoidaan jokaisella simulointiaskeleella, kun taas CP-MD-optimointi tehdään vain ennen simulointia. Tästä seuraa, että simulointien kestot skaalautuvat eri tavoin.

CP-MD:ssä simulointiaika pienenee lineaarisesti, kun simulointiaskelelta kasvateetaan, mutta simuloinnissa aika-askeleen tulee kuitenkin olla tarpeeksi pieni taatakseen adiabaattisen elektronien ja ydinten vuorovaikutuksen. BO-MD-simuloinnissa aikaskaala voi olla huomattavasti suurempi, ja aika-askeleen kymmenkertaistaminen voi pienentää simulointiajan noin seitsemäsosaan. Tällöin simulointiaskelelta muuttamalla ja elektronitiheyden konvergenssiparametria kasvattamalla BO-MD voidaan saada yhtä nopeaksi tai nopeammaksi kuin CP-MD-algoritmi [14].

CP-MD-algoritmi on hyvä tasoaltokannan tapauksessa (ks. luvut 4.2-4.4). BO-MD:tä varten on myös kehitetty tehokkaita laskenta-algoritmeja, jotka käyttävät esimerkiksi atomikeskisiä Gaussin funktioita kantafunktioina. Tässä työssä käytet-

ty CP2K-ohjelmisto hyödyntää BO-MD-menetelmää ja käyttää kantana tasoaaltojen ja Gaussin funktioiden hybridiä. BO-MD-simuloinnin nopeuttamiseksi on myös otettu käyttöön ennakoitimenetelmiä, jotka ottavat huomioon edellisten askeleiden tuloksia elektronirakenteelle seuraavaa askelta ennustettaessa. Näistä menetelmistä yksi yleisimmistä on ASPC (Always Stable Predictor-Corrector) [20].

4. SIMULOINTIMENETELMÄT

Tämän työn simuloinnit suoritettiin käyttäen kahta ohjelmistoa; CPMD:tä ja CP2K:ta. Kummatkin ohjelmat pohjautuvat elektronirakenteen tiheysfunktionaaliteoriaan. Seuraavissa luvuissa käsitellään ohjelmistoissa käytettäviä kantafunktioita ja pseudopotentiaaleja sekä itse ohjelmistoja.

4.1 Pseudopotentiaali

Pseudopotentiaalimenetelmässä ydinten ja sisäkuorten elektronien vaikutus korvataan potentiaalilla. Pseudopotentiaali aiheuttaa valenssielektroneja vastaavan pseudoaaltofunktion sileän käyttäytymisen ydinalueella. Kuitenkin ydinalueen, määritetyn säteen r_c ulkopuolella, pseudoaaltofunktiot ja -potentiaali vastaavat todellisia aaltofunktioita ja potentiaalia.

Pseudopotentiaalilta vaadittavia ominaisuuksia ovat energiatilojen ja valenssielektronien tiheyden säilyminen ydinalueella. Nämä ehdot säilyttäviä pseudopotentiaaleja kutsutaan normin säilyttäväiksi (norm-conserving) pseudopotentiaaleiksi [5]. Sisäkuorten elektronien jättäminen pois laskennasta lisää virhettä tulokseen, mutta hyvin muodostetun pseudopotentiaalın tapauksessa tämä on merkityksetöntä. Kuitenkin sisäkuorten elektronien pois jättäminen pienentää tarvittavien elektronien ja kantafunktioiden määrää ja näin nopeuttaa laskenta-algoritmeja. Sisäkuorten elektronien tarkka tarkastelu, myös vaatisi relativistisen käsittelyn, jolta vältytään käyttämällä pseudopotentiaaleja [14]. Käytännössä tarvittava tasoaaltojen määrä tarkistetaan testilaskulla tapauskohtaisesti.

Pseudopotentiaaleja käytetään tasoaaltokannan yhteydessä, koska lokaalien sisäkuorten elektronien esittämiseen tarvitaan huomattavasti enemmän kantafunktioita kuin valenssielektroneille. Tarvittavien tasoaaltojen määrä kuitenkin vaihtelee pseudopotentiaalın välillä ja tarvittavaa määrää kuvataan pseudopotentiaalın sileydellä. Mitä sileämpi pseudopotentiaali on, sitä vähemmän tasoaaltoja tarvitaan laskennassa. Pseudopotentiaalın sileyys kuitenkin vähentää pseudopotentiaalın sovelluskohteita [5].

Pseudopotentiaali voidaan formuloida matemaattisesti lokaalin ja ei-lokaalin pseudopotentiaalien summana

$$V_{pp} = V_l + V_{nl}, \quad (4.1)$$

joista lokaali osa saadaan tasoaaltokantaa käytettäessä yksinkertaiseen muotoon, kun taas ei-lokaalilla osalla ei ole yksinkertaista muotoa reaali- tai k-avaruudessa [14]. Termi saadaan ratkaistua menetelmillä, jotka pohjautuvat joko numeeriseen integrointiin tai sopivaan lokaalin kannan valintaan. Työssä käytetyt pseudopotentiaalit kuuluvat jälkimmäiseen tapaukseen.

Puhtaan tasoaaltokannan tapauksessa CPMD-ohjelmistossa käytetty pseudopotentiaali on numeerinen Troullier-Martins, jossa pseudopotentiaalin laskennassa hyödynnetään pseudoatomien kantaa. Tällöin pseudopotentiaalin laskenta voidaan suorittaa vain k-avaruudessa [21]. CP2K-simuloinneissa puolestaan käytettävä analyytinen Goedecker-Teter-Hutter-pseudopotentiaali voidaan ratkaista sekä reaali- että k-avaruudessa [22, 23].

4.2 Kantafunktiot

Elektronirakennetta laskettaessa HF- tai DFT-menetelmällä täytyy ratkaista yksihiukkasaaltofunktiot. Laskentaa varten tulee määrittää aaltofunktioiden analyytinen muoto eli valita mistä funktioiden joukosta ratkaisua etsitään. Seuraavaksi käsitellään tarkemmin tässä työssä käytettyjä kantafunktioita, tasoaaltoja ja Gaussin-atomiorbitaaleja.

Periodisissa rakenteissa kantana käytetään usein tasoaaltokantaa, jolloin ratkaisu ei ole riippuvainen atomien ydinten sijainneista [18]. Tasoaaltoja käytettäessä laskenta suoritetaan k-avaruudessa, jolloin laskennassa käytetään Fourier-muunnosta reaaliavaruudesta. Tasoaaltojen yksinkertaisen analyytisen muodon vuoksi ja olemassaolevien nopeiden Fourier-muunnosalgoritmien ansiosta tasoaaltokanta on yleisesti käytetty kanta. Koska kantafunktiot eivät ole atomikeskisiä, myös laskentakopin koon kasvattaminen kasvattaa kantajoukon määrää. Tämä kasvattaa laskenta määrää, kun halutaan simuloida yksittäisiä partikkeleita, koska tällöin partikkeli täytyy sijoittaa riittävän etäälle reunoista, ettei se vuorovaikuta simulointikoppiin asetettujen reunaehtojen kanssa. Tällöin suoritetaan paljon ylimääräistä laskentaa tyhjälle tilalle, mikä on tasoaaltokannan heikkous. Tasoaaltokantaa käytettäessä simuloinnin tarkkuus riippuu täysin käytettävien kantafunktioiden määrästä.

Vaihtoehtona tasoaaltokannalle on atomiorbitaalien käyttö, jotka ovat lokaaleja ja sijoittuvat atomien ympärille. Yksi perusmenetelmistä on atomiorbitaalien lineaarikombinaatio (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals) eli kokonaisaaltofunktio saadaan atomiorbitaalien lineaarikombinaationa $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r})$, jolloin

tarvittavien kantafunktioiden määrä riippuu enemmän atomien lukumäärästä kuin laskentakopin koosta. Atomiorbitaalit eivät ole analyttisesti yhtä yksinkertaisia, koska ne riippuvat atomien koordinaateista, kuin tasoaallot kuten esimerkiksi eksponentiaalisesti vaimenevat STO:t (Slater type orbitals). Kuitenkin GTO:t (Gaussian type orbitals) ovat hyvä vaihtoehto tasoaalloille, kun simulointikopissa on paljon tyhjää tilaa. Edellä esitettyjä atomikeskisiä kantafunktioita käsitellään tässä luvussa myöhemmin tarkemmin.

4.3 KS-orbitaalien tasoaaltokantaesitys

Periodisessa systeemissä voidaan määrittää yksikkökoppi, jonka avulla voidaan esittää koko jaksollinen rakenne. Yksikkökopin virittävät kantavektorit $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$, joiden avulla yksikkökopin tilavuus on $\Omega = \det([\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])$. Rakenteen periodisuuden ansiosta rakennetta voidaan kuvata jaksollisilla tasoaalloilla, jolloin k-avaruuteen (k-space, reciprocal space) määritetään kanta $[\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3]$. Reaaliavaruuden ja k-avaruuden kannan välille voidaan määrittää relaatio $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Tällöin funktio $u(\mathbf{r})$, jolla on rakenteen periodisuus, voidaan esittää tasoaaltokannan avulla seuraavasti

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.2)$$

missä kerroin $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ on normitus-kerroin ja \mathbf{G} on k-avaruuden vektori. Vektori on muotoa

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad \text{ja} \quad h, k, l \in \mathbb{I}, \quad (4.3)$$

missä h , k ja l ovat rakennetta kuvaavat Millerin indeksit. Tällöin Kohn-Sham-orbitaalit voidaan esittää tasoaaltokannassa, Blochin muodossa

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (4.4)$$

jossa funktio $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ on periodinen. Nyt voidaan esittää funktio $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ tasoaaltokannan avulla käyttäen hyväksi systeemin periodisuutta

$$u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.5)$$

Yhdistämällä kaksi edellistä yhtälöä saadaan Kohn-Sham orbitaalit muotoon

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.6)$$

Tämän jälkeen voidaan lausua tiheys tasoaltokannassa sijoittamalla edellinen tiheyden yhtälöön (2.16)

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_i \int d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_i^*(\mathbf{G}', \mathbf{k}) c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

missä summa yli \mathbf{G} -vektorien kattaa kaksinkertaisen pituuden verrattuna atomiorbitaalikannalla saatavaan ratkaisuun. Atomiorbitaaleja käytettäessä tarvittavien kantafunktioiden määrä kasvaa neljänteen potenssiin simulointikopin tilavuuden funktiona, kun tasoalloylla suhde on lineaarinen [14]. Käytännössä tulos lasketaan käyttäen hyväksi äärellistä määrää k-pisteitä, joten edellisen yhtälön integraalista yli k-avaruuden saadaan k-pisteiden painotettu summa.

Tiheysfunktionalaskennan kautta voidaan määrittellä rajoite tarvittaville kantafunktioille. Kohn-Sham-potentiaali pienenee huomattavasti \mathbf{G} :n kasvaessa, jolloin tasoaltokantaa voidaan rajoittaa asettamalla kineettiselle energialle raja ("cutoff")

$$\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (4.8)$$

Tarvittavien kantafunktioiden määrä on verrannollinen laskentakopin kokoon, joten niiden määrää voidaan arvioida seuraavasti

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2}, \quad (4.9)$$

missä energialle E_{cut} käytetään Hartree-yksiköitä [14].

Laskennassa käytettävällä kannalla tulee esittää saadut aaltofunktiot ja elektroni-tiheys. Näille tarvitaan kuitenkin eri määrät kantafunktioita. Tiheydelle, joka lasketaan käyttäen Kohn-Sham-orbitaaleja, "cutoff" on tyypillisesti neljä kertaa suurempi kuin orbitaaleille eli tiheyttä laskettaessa tarvitaan kahdeksan kertaa enemmän kantafunktioita kuin orbitaalien laskemiselle.

Tasoaltokantaa ja pseudopotentiaaliapproksimaatiota käyttämällä Car-Parrinello-molekyylidynamiikan lauseke (3.13) muuttuu. Alkuperäiset KS-aaltofunktiot korvautuvat lausekkeen (4.5) kertoimilla $c_i(\mathbf{G})$ ja alkuperäinen ortonormaalisuusehto koskee vain kertoimia eikä ydinten paikkoja. Nyt saadaan Lagrangen yhtälö muotoon

$$\mathcal{L}_{CP} = \mu \sum_i \sum_{\mathbf{G}} |\dot{c}_i(\mathbf{G})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}[\{\mathbf{G}\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (c_i(\mathbf{G})^* c_j(\mathbf{G}) - \delta_{ij}) \quad (4.10)$$

ja tästä kuten aikaisemmin seuraa Euler-Langrange yhtälöt

$$\mu\ddot{c}_i(\mathbf{G}) = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial c_i^*(\mathbf{G})} + \sum_j \Lambda_{ij} c_j(\mathbf{G}) \quad (4.11)$$

$$M_I \dot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (4.12)$$

4.4 Atomikeskiset orbitaalit

Yleisesti käytettyjä atomiorbitaaleja ovat STO ja GTO, joista ensimmäinen vastaa enemmän todellista fysikaalista tilannetta ytimen lähellä ja kaukana ytimeistä, mutta jälkimmäinen on laskennallisesti huomattavasti kevyempi. Atomiorbitaaleilla laskenta suoritetaan reaaliavaruudessa toisin kuin tasoaalloilla. Gaussin funktion tyyppiset kantafunktiot ovat muotoa

$$\theta_{ijk}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c|^2}, \quad (4.13)$$

missä koordinaatit (x_c, y_c, z_c) ovat Gaussin funktion origo ja koordinaatit (x_1, y_1, z_1) ovat elektronin paikka [3]. Eksponentti α on positiivinen parametri, jolla määritetään orbitaalin pehmeyttä. Laskettava orbitaali määritellään ei-negatiivisilla kokonaisluvuilla i, j ja k . Silloin kun $i = j = k = 0$ on kyseessä s-tyyppin Gaussin funktio ja kun $i + j + k = 1$, niin kyseessä on p-tyyppin Gaussin funktio. Kahden Gaussintyyppisen funktion tulo on myös Gaussin funktio, mikä on suurin etu verrattuna muihin funktioihin. Tällöin useampikeskisten integraalien laskeminen yksinkertaistuu. Esimerkiksi kahden elektronin Coulombisen vuorovaikutuksen laskemisessa integraali voidaan joutua laskemaan neljän eri atomin orbitaaleja käyttäen eli laskenta tulisi suorittaa neljän funktion avulla, mutta Gaussin funktioilla tämä yksinkertaistuu kahden funktion tapaukseksi [5].

4.5 Laskentaohjelmistot CPMD ja CP2K

Työssä käytetyistä ohjelmistoista CPMD [24] käyttää ratkaisussa tasoaaltokantaa (plane wave, PW) ja CP2K käyttää tasoaaltoja ja GTO-funktioita (GPW) ratkaisussa. Jälkimmäinen ohjelmisto on huomattavasti nopeampi pienten rakenteiden tapauksessa, mutta suurten rakenteiden tapauksessa laskennan rinnakkaistaminen ei ole yhtä tehokasta kuin CPMD-ohjelmistossa. Itse laskennat suoritettiin Jülichin tutkimuskeskuksessa, Saksassa, Juropa (Xeon 5570) supertietokoneella.

CPMD-ohjelmisto käyttää puhdasta tasoaaltokantaa, jolloin laskentaa varten tarvitaan jokaiselle atomille valmiit pseudopotentiaalit. CPMD-ohjelmisto on fortran-pohjainen kuten myös CP2K-ohjelmisto. CPMD-ohjelmisto on erityisesti suunniteltu *ab initio* -molekyylidynamiikan simuloimiseen. Ohjelmisto erityisesti hyödyntääkin

CP-molekyylidynamiikkaa [14].

CP2K käyttää kantafunktioina Gaussin- sekä tasoaaltofunktioita (GPW) [25]. Atomikeskisillä Gaussin funktioilla kuvataan aaltofunktiot ja tasoaaltojen avulla lasketaan elektronitiheys. Käytettävästä hybridikannasta seuraa, että laskentaan tarvitaan valmiit Gaussin kantafunktiot ja pseudopotentiaalit kaikille atomityypeille.

Kohn-Sham-matriisin ratkaisuun tarvittava aika skaalautuu suoraan systeemin kokoon nähden. Yleisesti DFT-ratkaisijan laskenta hidastuu, koska Hartree-energian ja tasoaaltojen ortogonalisointiin kuluva aika ei kasva lineaarisesti systeemiin nähden. Edellä mainittuja laskentavaiheita nopeuttaa huomattavasti Gaussin funktioita ja tasoaaltoja hyödyntävä hybridiratkaisu (GPW), jota CP2K hyödyntää. Erityisesti tämä nopeuttaa laskentaa alle 3000:n atomin systeemeissä [25].

5. PUOLIJOHDE GeTe

GeTe kuuluu kalkogeenipohjaisiin yhdisteisiin, joilla on havaittu lupaavia ominaisuuksia faasimuutosmuisteille. Kalkogeenipohjaisia pseudobinäärisiä kompositioita ($GeTe - Sb_2Te_3$) on jo käytössä faasimuutosmuisteina sovelluksissa kuten dvd- ja blu-ray-levyissä ja epävolatiivisissa tietokonemuisteissa. Kompositio GeTe on herättänyt mielenkiintoa sen rakenteen yksinkertaisuuden vuoksi. Telluuri kuuluu kalkogeeniryhmään (VI-happiryhmä), jossa p-orbitaalit muodostavat kovalentteja sidoksia, joista seuraa ruokasuolakidemäinen rakenne GeTe-yhdisteissä. Germanium kuuluu taas IV-ryhmään, jossa s- ja p-orbitaalit osallistuvat sidokseen, joka aiheuttaa sp^3 -hybridisaation. Alkuaineiden eroista johtuen telluuri suosii ruokasuolakidemäisiä rakenteita ja germanium tetraedrimäisiä rakenteita [26]. Erityisesti lokaaleja tetraedrimäisiä rakenteita on havaittavissa GeTe:n epäjärjestyneessä eli amorfisessa faasissa. Germaniumin ja telluurin elektronegatiivisuudessa ei ole suurta eroa, joten niiden sidoksissa on vähän varauksen siirtoa.

Kiteisellä GeTe:lla on havaittu kahta eri kiderakennetta. Korkeissa lämpötiloissa (>670 K) kiderakenne noudattaa kuutiomaista NaCl-rakennetta, jossa Ge- ja Te-atomit vuorottelevat säännöllisesti [26]. Alemmissä lämpötiloissa suorakulmainen kiderakenne venyy [111]-suunnassa synnyttäen ortorombisen kiderakenteen (trigonal phase). Säännölliseen NaCl-rakenteeseen verrattuna ortorombisessa rakenteessa atomeilla on kolme lyhyttä ja kolme pitkää sidosta [27].

Kidemäinen rakenne saadaan amorfiseksi lämmittämällä materiaali yli sulamispisteen T_m ja jäädyttämällä tämän jälkeen välittömästi alle kiteytymislämpötilan T_c (~ 1 ns), joka käytetyillä materiaaleilla on huomattavasti huoneenlämpötilaa suurempi. Riittävän matalassa lämpötilassa atomeilla ei ole enää tarpeeksi energiaa kidemäisen rakenteen muodostamiseksi, vaan rakenne jää metastabiiliin amorfiseen tilaan. Tällöin rakenteessa säilyy osa nestemäisen faasin epäjärjestyksestä [11]. Amorfinen rakenne saadaan taas kidemäiseksi lämmittämällä materiaalia yli kiteytymislämpötilan T_c ($\sim 10-50$ ns), jolloin atomit saavat riittävästi energiaa järjestäytymiseen. Itsekiteytyminen on seurausta siitä, että kidemäinen rakenne on energettisesti alempana kuin amorfisen rakenteen. Kiteytymislämpötilan suuruus on myös verrannollinen faasien väliseen energiaeroon [11].

Amorfinen faasi voidaan saavuttaa jäädyttämällä materiaali nopeasti joko nesteestä (melt-quenched) tai höyrystä (vapor-deposition). Eri tavoilla valmistetuilla amorfisilla faaseilla on eri rakenne, joka on seurausta lämpötilan muutoksen suuruuden erosta ja valmistusprosessista. Nesteestä jäädytetyssä rakenteessa on enemmän järjestystä kuin kaasufaasista pinnalle kasvattamalla saadussa rakenteessa [11].

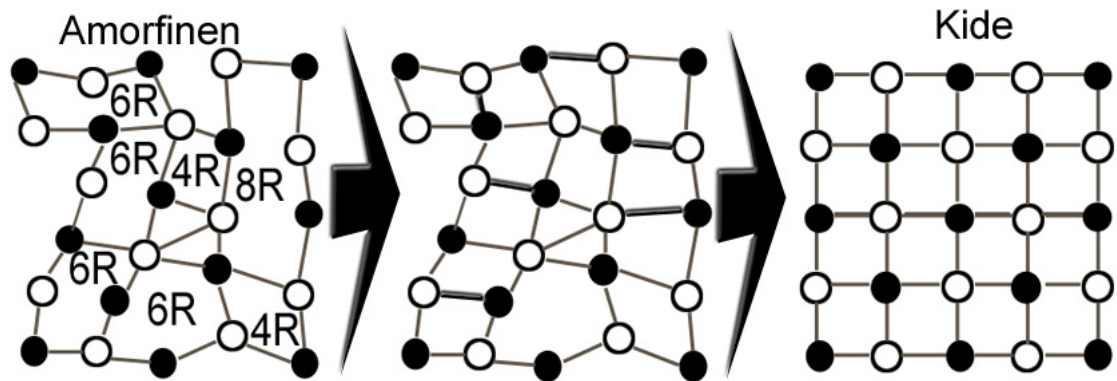
5.1 Amorfinen vs. kide

Amorfisen ja kiteisen faasin ominaisuuksiin vaikuttaa huomattavasti materiaalin koko ja dimensiot. Käytössä on ohutkalvoja, nanolankoja ja -partikkeleita. Ohutkalvojen tapauksessa kalvon paksuus (< 20 nm) vaikuttaa suuresti faasimuutosmateriaalin ominaisuuksiin. Nanolangoissa ja -partikkeleissa havaitaan jo koon pienentymisestä johtuvia materiaalin ominaisuuksien muuttumista, kuten sulamislämpötilan aleneminen. Pienten amorfisten nanopartikkelien on havaittu olevan stabiilimpia kuin suurten, johtuen kasvavasta kiteytymislämpötilasta. Tämä kuitenkin johtaa siihen, että riittävän pienillä nanopartikkeleilla kiteytymislämpötila kasvaa ja sulamislämpötila alenee yhtäsuuriksi, jolloin kidemäistä faasia ei enää havaita lainkaan.

Amorfisessa materiaalissa ei ole pitkän matkan järjestyneisyyttä (> 1 nm) kuten kiderakenteessa. Kuitenkin amorfisissa materiaaleissa on havaittu järjestystä lyhyemmällä etäisyyksillä sekä toistuvia lokaaleja atomirakenteita. Näiden ominaisuuksien avulla pyritään selvittämään faasimuutosta kahden rakenteen välillä ja määrittämään eri aineiden faasimuutokseen vaikuttavia parametreja. Materiaalin amorfisen tila on energieettisesti epäedullisempi kuin kiderakenne. Tästä seuraa, että pitkällä aikavälillä amorfinen materiaali kiteytyy. Muistimateriaaleissa tämä aikaväli on kuitenkin kymmeniä vuosia. GeTe:ssä kiteytyminen tapahtuu aluksi lokaalisti nukleation seurauksesta. Myöhemmin kiteytyminen tapahtuu amorfisen ja kiteisen faasin rajapinnassa, mikä on huomattavasti nopeampaa. Erityisesti jälkimmäistä kiteytymismekanismia, joka on voimakkainta kiteytymis- ja sulamislämpötilan puolivälissä, pyritään käyttämään hyödyksi sovelluksissa [11].

Amorfisen materiaalin järjestystä voidaan arvioida eri etäisyyksillä. Näitä arvoja verrataan vastaaviin kidemäisen materiaalin parametreihin. Lyhyimmillä etäisyyksillä (Short-range Order $0,2 - 0,4$ nm) voidaan arvioida lähimpien naapureiden sidospituuksia, koordinaatiolukuja ja sidoskulmia. Yksi havainnoista on, että amorfisessa materiaalissa saman atomityypin väliset eli homogeeniset sidokset lisääntyvät, joka on merkki epäjärjestyksestä. Tästä pidemmällä etäisyyksillä ($0,4 - 1,0$ nm) voidaan tarkastella syntyviä lokaaleja rakenteita sidoskulmien avulla, kuten IV-ryhmän alkuaineiden muodostamia tetraeträimäisiä rakenteita [11]. Yksi tarkastelluista rakenteista on atomien muodostamat rengasrakenteet, joilla on havaittu olevan vaikutusta kiteytymisnopeuteen. Kidemäisessä faasissa atomit muodostavat neljän atomin renkaita ("4R"), kun taas amorfisessa faasissa havaitaan suurempia renkaita. Amor-

fisen rakenteen rengasrakenteista voidaan päätellä materiaalin kiteytymisnopeutta. Amorfisessa rakenteessa parillisten renkaiden tapauksessa uusia sidoksia täytyy syntyä, jotta ”4R”-kiderakenne muodostuu. Parittomien renkaiden tapauksessa sidoksien on myös purkaututtava, joka vaatii energiaa ja hidastaa kiteytymistä. Kiteytymisessä tapahtuvaa renkaiden muodostumista on havainnollistettu kuvassa 5.1. Amorfisessa GeTe-materiaalissa olevat Ge-Ge-sidokset aiheuttavat parittomia rengasrakenteita, joiden määrän on havaittu vähenevän Sb-atomeja lisäämällä [28, 29].



Kuva 5.1: Yksinkertaistettu malli rengasrakenteista faasimuutoksessa. Vasemmalla reunassa amorfinen faasi ja oikealla reunassa kideäinen. Keskimmaisessä kuvassa on havainnollistettu sidosten muodostumista.

Kideäisen GeTe:n kahdella eri kiderakenteella on eri suuret energia-aukot, jotka ovat ruokasuolakiteelle 0,1-0,15 eV ja ortorombiselle rakenteelle 0,73-0,95 eV [26]. Amorfiselle faasille energia-aukko on lähempänä ortorombisen rakenteen arvoa, joka on noin 0,8 eV [30]. Amorfisen materiaalin resistanssi (300 $M\Omega$) on suurempi kuin kiteisen materiaalin, mikä on seurausta suuremmasta energia-aukosta. Faasien välillä voi olla myös huomattavia optisia eroja, mutta tätä ei havaita kaikilla seoksilla [11].

6. TULOKSET JA TULOSTEN ANALYSOINTI

Työssä tutkitaan GeTe-materiaalin passivoituja pintoja ja nanopartikkeleita. Pintojen tarkastelu suoritetaan (100)- ja (111)-pinnoille. Passivoinnin määrää voidaan arvioida määrittämällä pinnan peiton arvo eli passivointiin käytettävien molekyylien suhde pinnalla oleviin Ge-atomeihin. Kummallakin pinnalla tutkitaan peiton kasvattamisen vaikutusta molekyylien sitoutumiseen sekä suoritetaan molekyyldynamiikkaa täyden peiton tapauksille. Amorfisille ja kiteisille nanopartikkeleille suoritettiin simulointeja peiton ja nanopartikkelin koon vaikutuksien tutkimiseksi. Simulointeja suoritettiin neljälle eri kompositiolle nanopartikkelien Ge_4Te_4 ja $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ väliltä.

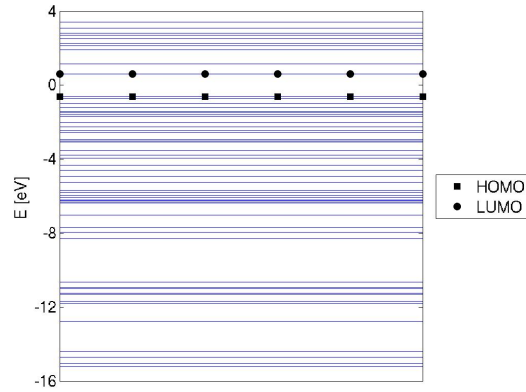
Tässä työssä passivoinnissa käytetään pääsääntöisesti tiolaatteja, jotka muodostuvat rikistä ja siihen sitoutuneesta hiilivetyketjusta. Tällöin rikin uloimmalle elektronikuorelle jää yksi vapaa elektroni. Simuloinneissa tiolaatissa käytetään hiilivetyketjuna metyyliä ja propyyliä. Vertailuna simuloinnissa käytetään molekyyleinä myös fosfiinia ja metyylioliolia. Metyylioliolissa rikissä on hiilivetyketjun lisäksi myös vety. Fosfiini muodostuu taas fosforista ja kolmesta hiilivetyketjusta, jotka tässä työssä ovat propyyliiryhmiä. Todellisuudessa passivoinnissa käytettävien molekyylien hiilivetyketjut ovat pidempiä, mutta lyhyilläkin hiilivetyketjuilla saadaan tietoa molekyylien sitoutumisesta ja vaikutuksesta nanopartikkelin elektronirakenteeseen.

Tässä luvussa käsitellään jokainen tutkittava tilanne yksittäin. Viimeisessä osiossa suoritetaan vertailua kaikkien tulosten kesken ja verrataan tämän työn tuloksia aikaisempiin kiinteille materiaaleille saatuihin tuloksiin.

6.1 Ge_4Te_4 - ja $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelit

Nanopartikkelien tarkastelu aloitettiin Ge_4Te_4 kompositiosta muodostetusta $2 \times 2 \times 2$ kidemäisestä kuutiosta. Nanopartikkeli passivoitiin neljällä metyylioliolaatilla, jotka asetettiin kuution kulmissa oleviin Ge-atomeihin. Geometriaoptimoinnin¹ jälkeen rakenteelle määritettiin energiatilat, jotka on esitelty kuvassa 6.1.

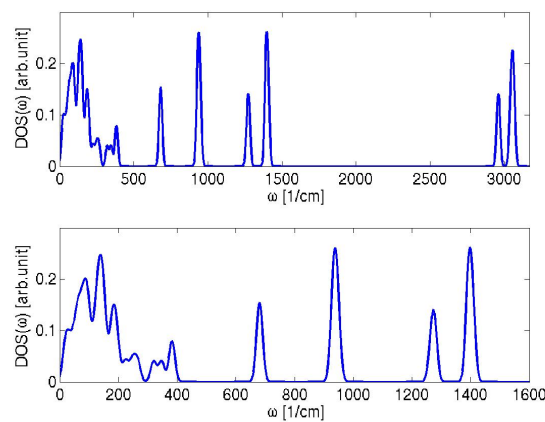
¹Ohjelmisto ja parametrit: CPMD, PW-kanta (PW cutoff 80 Ry), XC-funktioaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri on ytimien aaltofunktioiden gradientti $< 2,0\text{E-}4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Troullier-Martin ja simulointikopin koko $14 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA}$.



Kuva 6.1: Kohn-Sham-tilojen energiatasokaavio $\text{Ge}_4\text{Te}_4\cdot 4(\text{SCH}_3)$ nanopartikkelille, jossa 0 eV asetettu fermienergiaksi.

Nanopartikkelille laskettiin energia-aukko (band-gap), joka määritetään alimman miehittämättömän tilan (LUMO) ja ylimmän miehitetyn tilan (HOMO) erotuksena. Energia-aukon arvoksi saatiin 1,23 eV. Vertailuksi määritettiin energia-aukko pelkälle Ge_4Te_4 rakenteelle ja tulokseksi saatiin 1,91 eV. Saatu tulos on suurempi kuin kirjallisuudesta löytyvä laskennallisesti saatu arvo 1,45 eV [31]. Tulokset osoittavat kuitenkin, että tiolaatit pienentävät energia-aukkoa.

Nanopartikkelin atomien värähtelyjä tarkasteltiin myös. Värähtelyille määritettiin ominaistajuuudet, jotka on esitelty kuvassa 6.2, jossa alle 300 cm^{-1} taajuudet ovat GeTe-kiteelle ominaisia ja noin 400 cm^{-1} kohdalla olevat taajuudet seuraavat Ge-S sidoksesta. Piikki kohdalla 700 cm^{-1} on seurausta S- CH_3 sidoksen värähtelyistä, 950 cm^{-1} kohdalla oleva piikki aiheutuu C- H_3 bending-moodista, 1300 cm^{-1} on seurausta C- H_3 sidoksen stretching-moodista, 1400 cm^{-1} piikit ovat H-C-H bending-moodista ja korkeimmat 3000 cm^{-1} taajuudet ovat vetyjen värähtelytaajuuksia.



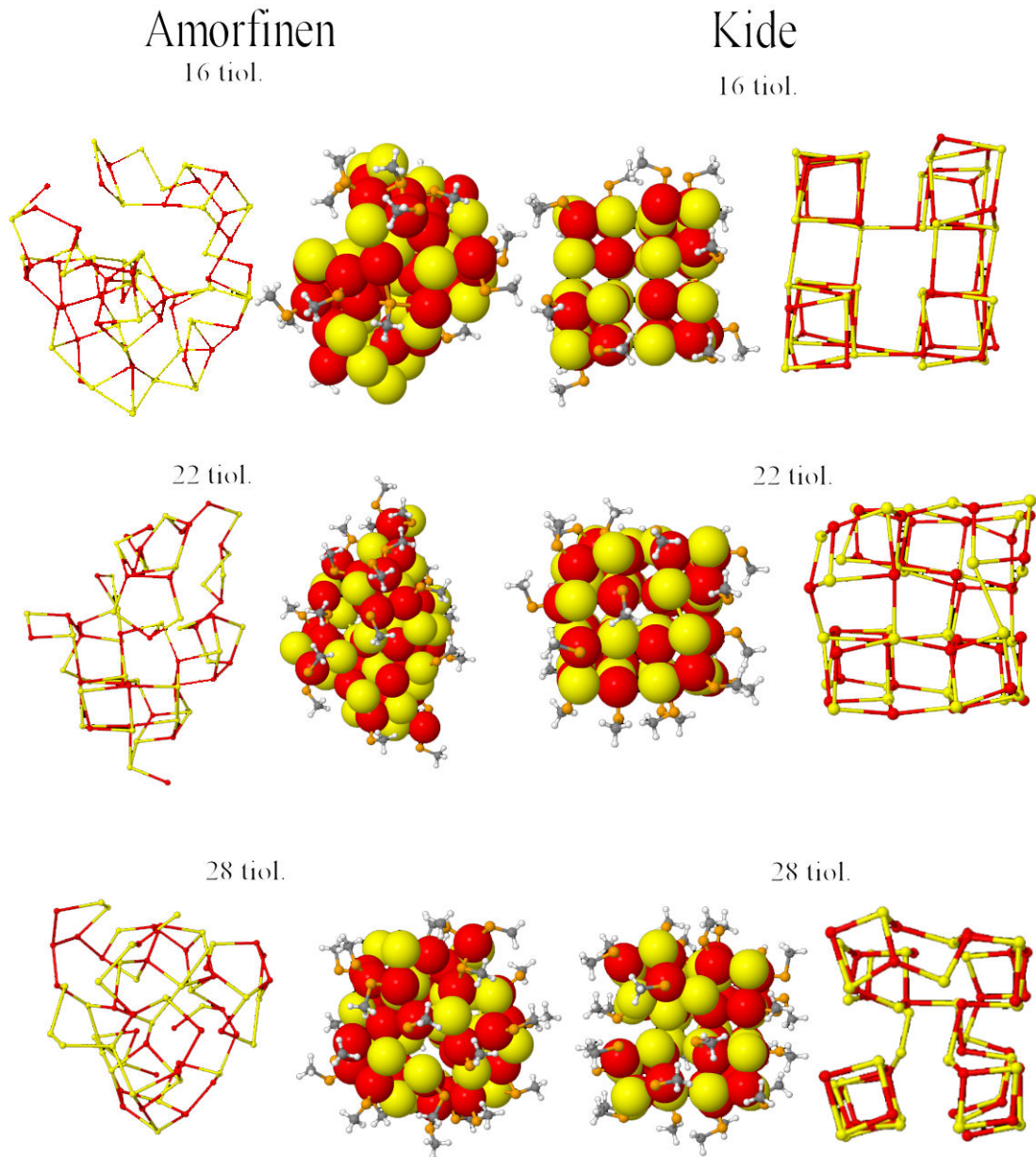
Kuva 6.2: Ominaisaajuuudet rakenteelle $\text{Ge}_4\text{Te}_4\cdot 4(\text{SCH}_3)$. Yläpuolella koko spektri ja alapuolella alimmat taajuudet.

Jotta Ge- ja Te-atomien suhde pysyisi 1:1 seuraavaksi tutkittavaksi nanopartikkeliksi valittiin $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ ($d=0,9$ nm), josta muodostettiin kidemäiseksi nanopartikkeliksi $4 \times 4 \times 4$ kuutio. Nyt kidemäisen rakenteen rinnalle leikattiin amorfisesta 216:n atomin näytteestä vastaavan komposition omaava pallo. Näyte on J. Akolan ja R. O. Jonesin aikaisemmasta GeTe:n amorfisen rakenteen simuloinnista, jonka tulokset on esitelty artikkelissa *Structural phase transitions on the nanoscale: The crucial pattern in the phase-change materials $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeTe* [28]. $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -kuution pinnalla on 28 Te- ja Ge-atomia, joten amorfisen pallon pinnalla olevien Ge-atomien lukumäärä pyrittiin maksimoimaan samalla, kun Ge-atomien lukumäärä pysyi samana. Molemmille faaseille suoritettiin simuloiteja² täydestä 28:n tiolaatin peitosta kahden tiolaatin välein 14:än metyylitiolaattiin asti. Jokaisen nanopartikkelin rakenne optimoitiin ja amorfisen faasin 16:n ja 22:n tiolaatin tapauksia tarkasteltiin myös molekyyliidynamiikalla³ 300 K:ssä 20 ps:n ajan, jonka jälkeen rakenteet optimoitiin uudelleen. Molekyyliidynamiikan jälkeen rakenteet olivat saavuttaneet energettisesti 3,95 eV ja 5,29 eV edullisemmat rakenteet verrattuna alkuperäisiin rakenteisiin. Rakenteet muuttuivat alkuperäisestä pallomaisesta rakenteesta epämuodostuneemmiksi, kuten nähdään vertaamalla kuvasta 6.3 28:an tiolaatin geometriaoptimoinnin jälkeistä rakennetta molekyyliidynamiikan jälkeisiin 16:n ja 22:en tiolaatin rakenteisiin.

²Ohjelmisto ja parametrit: CPMD, PW-kanta (PW cutoff 50 Ry), XC-funktionaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri on ytimien aaltofunktioiden gradientti $<4,0\text{E-}4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Troullier-Martin ja simulointikopin koko Amorfiset: $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$: $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ ja muilla $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ ja kidemäisillä: $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$: $22 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$, $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}16(\text{SCH}_3)$: $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ ja loppuilla $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$.

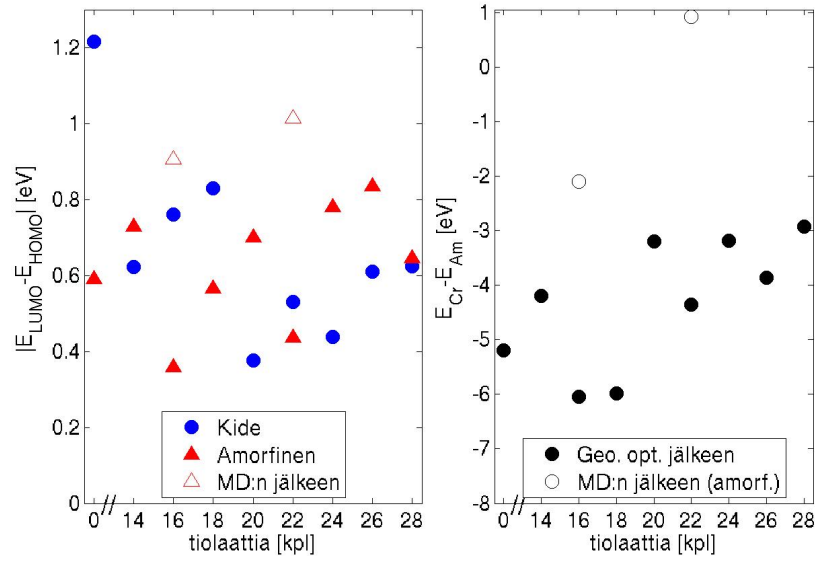
³Ohjelmisto ja parametrit: CP2K, GPW-kanta (grid cutoff 200 Ry), XC-funktionaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri*: aaltofunktioiden gradientti $<4,5\text{E-}4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Goedecker-Teter-Hutter ja simulointikopin koko $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$.

*CP2K käyttää myös konvergenssikriteereinä energian pienenemistä, geometrian muutoksen rajoitetta $<2,88\text{E-}3$ bohr (RMS $<1,50\text{E-}3$ bohr) ja aaltofunktion gradientille RMS $3,0\text{E-}4$ bohr/Ha.



Kuva 6.3: Rakenteet 16:lla, 22:lla ja 28:lla tiolaatilla päällystetyille amorfisille ja kiteisille $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkeleille. Reunoilla rakenteet on esitetty ilman tiolaatteja. Amorffiset 16:n ja 22:n rakenteet ovat 20 ps molekyyli-dynamiikan jälkeen ja muut ovat geometriaoptimoinnilla saatuja rakenteita (Ge punainen, Te keltainen, S oranssi, C harmaa, H valkoinen).

Kuvassa 6.4 on havainnollistettu energia-aukon ja amorfisen ja kiteisen rakenteen energiaeroa peiton funktiona. Energiaero määritetään rakenteiden kokonaisenergioiden erotuksena $E_{Cr} - E_{Am}$. Tuloksissa negatiivinen arvo kertoo kidemäisen rakenteen olevan energettisesti edullisempi. Energia-aukko pienenee selvästi kiteisillä nanopartikkeleilla passivoinnin vaikutuksesta ja kasvaa amorfisilla nanopartikkeleilla molekyyli-dynamiikan seurauksesta. Kiteisellä nanopartikkelilla vastaava muutos energia-aukossa havaitaan myös pienellä $2 \times 2 \times 2$ -rakenteella. Koska nanopartikkeli



Kuva 6.4: HOMO-LUMO-energian muutos (vasemmalla) sekä isomeerien energiaero (oikealla) peiton funktiona kiteiselle ja amorfiselle $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelille.

pyrkii energiainimiin, niin amorfinen faasi kiteytyy riittävän korkeassa lämpötilassa. Voidaankin sanoa, että kidemäinen faasi on stabiilimpi. Saaduissa tuloksissa, lukuun ottamatta 22:n tiolaatin molekyyliidynamiikan jälkeistä tapausta, kidemäinen faasi on energettisesti edullisempi. Kuvasta 6.4 havaitaan myös faasien välisen energiaeron pienenevän peiton kasvaessa. Faasien energiaeron pieneminen on seurausta kidemäisen rakenteen hajoamisesta. Kuvan 6.4 tulokset on esitelty taulukossa 6.1.

Taulukko 6.1: $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\cdot n(\text{SCH}_3)$ -rakenteiden energia-aukon suuruus ja isomeerien energiaerot eri metyyliolaattien määrillä.

Tiol. [kpl]	0	14	16	18	20	22	24	26	28
E_g^{Cr} [eV]	1,22	0,62	0,76	0,83	0,38	0,53	0,44	0,61	0,62
E_g^{Am} [eV]	0,59	0,73	0,36/0,90*	0,57	0,70	0,44/1,01*	0,78	0,84	0,65
ΔE [eV]	-5,19	-4,19	-6,05/-2,18*	-5,99	-3,20	-4,36/0,93*	-3,18	-3,87	-2,93

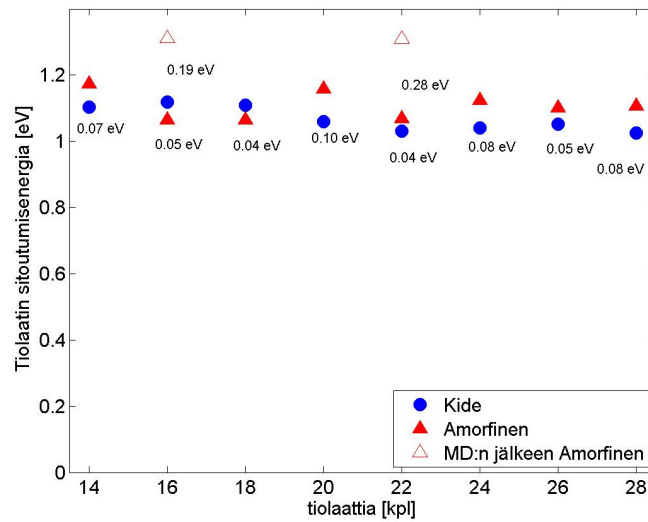
* Molekyyliidynamiikan jälkeen geometriaoptimoitu rakenne.

6.1.1 Tiolaattien sitoutumisenergia

Molekyyleille voidaan määrittää keskimääräinen sitoutumisenergia seuraavasti

$$E_B = \frac{1}{n} [E_{GeTe} + nE_{lig}] - [E_{complex}], \quad (6.1)$$

jossa E_{GeTe} on puhtaan nanopartikkelin kokonaisenergia, E_{lig} on passivoinnissa käytetyn molekyylin kokonaisenergia ja $E_{complex}$ nanopartikkelin kokonaisenergia passivoituna n :llä molekyylillä. Yhtälöllä (6.1) laskettuna positiivinen arvo tarkoittaa, että sitoutuminen on energettisesti edullista.



Kuva 6.5: Kidemäisen ja amorfisen $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelin metyylioliolaattien sitoutumisenergia metyylioliolaattien lukumäärän funktiona.

Metyylioliolaatin sitoutumisenergia pienenee kiteisellä nanopartikkelilla peiton kasvaessa, joka nähdään kuvasta 6.5. Muutos on kuitenkin pieni. Amorfisella nanopartikkelilla ei vastaavaa muutosta nähdä. Kuitenkin molekyyliidynamiikan jälkeen nähdään selvästi sitoutumisenergian kasvu amorfisilla nanopartikkeleilla, joka kertoo rakenteen muuttuvan huomattavasti. Sitoutumisenergian arvot on esitelty taulukossa 6.2.

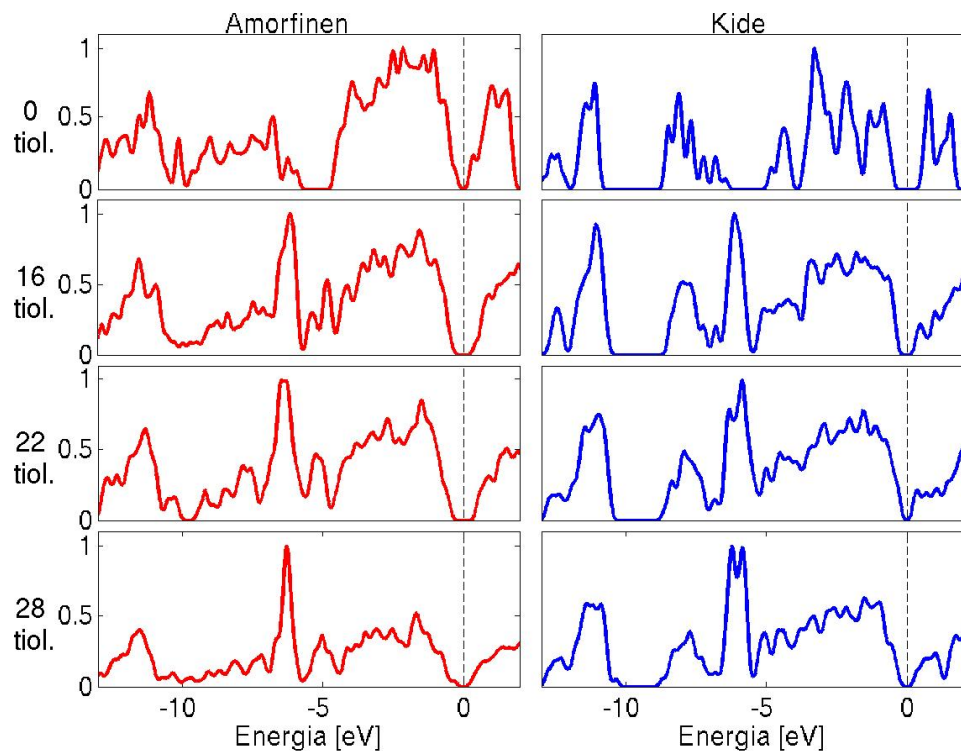
Taulukko 6.2: Kidemäisten ja amorfisten $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelin metyylioliolaattien sitoutumisenergiat eri metyylioliolaattien määrillä.

Tiol. [kpl]	14	16	18	20	22	24	26	28
E_B^{Cr} [eV]	1,10	1,12	1,11	1,06	1,03	1,04	1,05	1,03
E_B^{Am} [eV]	1,18	1,07/1,31*	1,07	1,16	1,07/1,31*	1,13	1,10	1,11

* Molekyyliidynamiikan jälkeen geometriaoptimoitu rakenne.

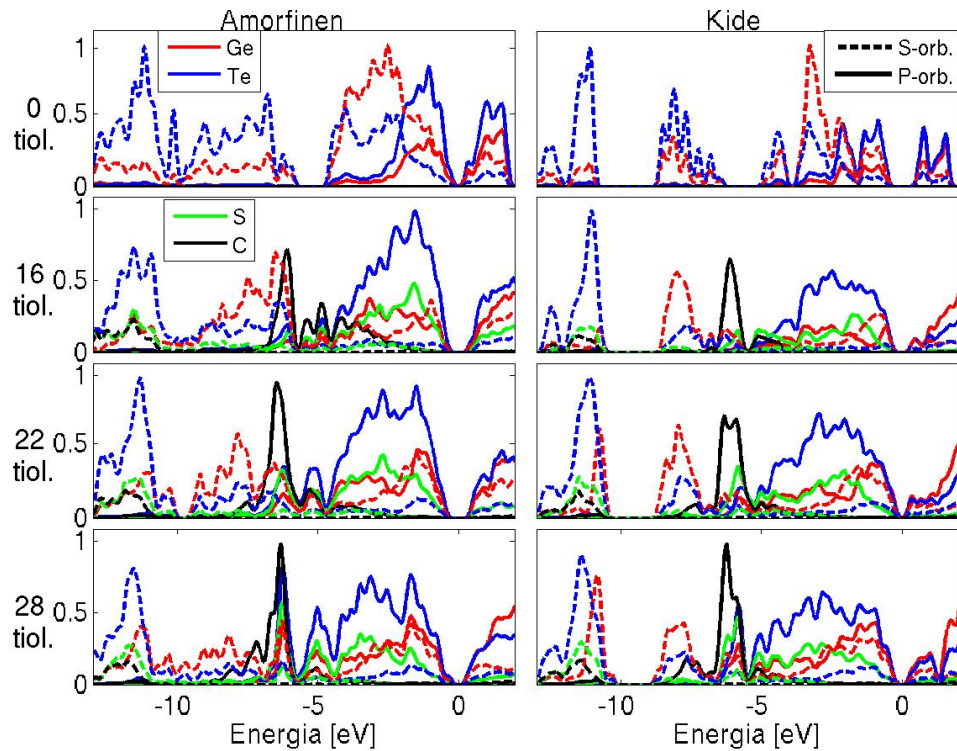
6.1.2 Tilatiheyksien laskeminen

Kidemäisen nanopartikkelin rakenteen hajoaminen havaitaan myös kidemäisten ja amorfisten nanopartikkelien elektronirakenteen tilatiheyksistä, jotka alkavat muistuttaa toisiaan peiton kasvaessa. Tilatiheydet on havainnollistettu kuvassa 6.6. Amorfiset 16:n ja 22:en tiolaatin tapaukset ovat laskettu 20 ps:n molekyyliidynamiikan jälkeen ja muut tapaukset geometriaoptimoinnin jälkeen. Kuvassa 6.6 nähdään myös selvästi kiteisen nanopartikkelin energia-aukon pieneneminen peiton kasvaessa. Kummankin faasin tilatiheyksistä nähdään, että noin -6 eV kohdalle muodostuu tiloja metyyliolaattien myötä. Kidemäisellä nanopartikkelilla huomataan myös tilajakauman muuttuvan jatkuvammaksi energia-aukon ympärillä olevalla alueella.



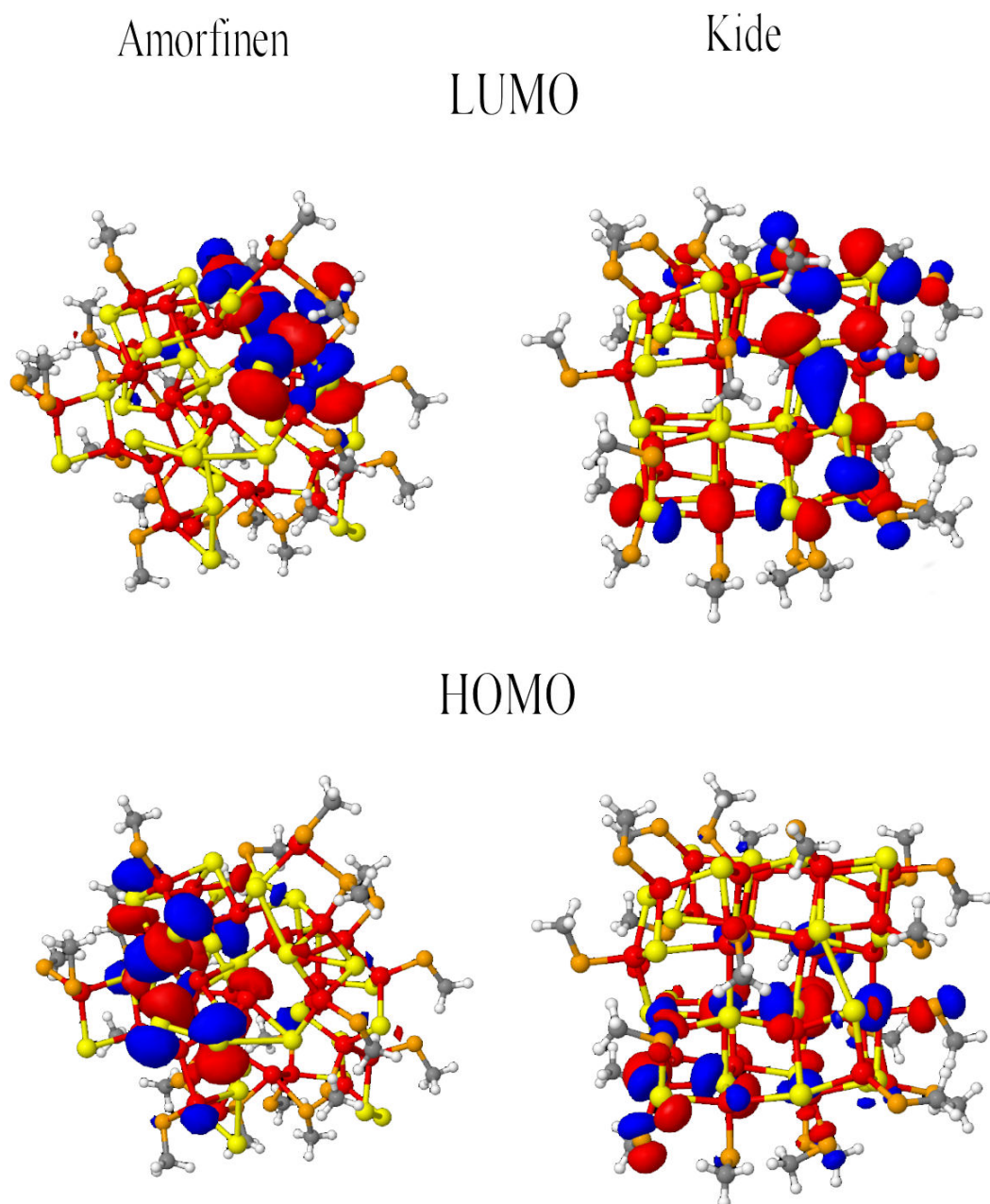
Kuva 6.6: Elektronien tilatiheydet puhtaille ja 16:lla, 22:lla ja 28:lla tiolaatilla päällystetyille amorfisille ja kiteisille nanopartikkeleille. Fermienergia on määritetty kuvaajissa energian nollakohdaksi. Kuvissa amorfiset 16:n ja 22:n tapaukset ovat molekyyliidynamiikan jälkeen ja muut geometriaoptimoinnin jälkeen laskettuja tuloksia.

Kuvassa 6.7 esitetyistä atomiorbitaaleille projisoiduista tilatiheyksistä havaitaan, että tiolaateilla ei ole vaikutusta energia-aukon läheisiin tiloihin. Merkittävin vaikutus on hiilellä, joka aiheuttaa muutoksen noin -6 eV kohdalla oleviin tiloihin.



Kuva 6.7: Elektronien tilatiheydet projisoituna atomiorbitaaleille puhtaille ja 16:lla, 22:lla ja 28:lla tiolaatilla päällystetyille amorfisille ja kiteisille nanopartikkeleille. Kuvassa on esitetty Ge-, Te-, S- ja C-atomien s- ja p-orbitaalit osuudet tiloista. Fermienergia on määritetty kuvaajissa energian nollakohdaksi.

Atomiorbitaalien avulla voidaan visualisoida HOMO-LUMO orbitaalit, jotka ovat esitelty kiteiselle ja amorfiselle 22:n tiolaatin tapaukselle kuvassa 6.8. Amorfisella nanopartikkelilla tilat ovat selvemmin lokalisoituneet pinnalla oleviin Ge- ja Te-atomeihin. LUMO-orbitaalilla on pelkästään pinta-atomeja, mutta HOMO-orbitaali käsittää myös toisen kerroksen Te-atomeja. Kide-mäisellä nanopartikkelillakin LUMO-orbitaali koostuu myös pinta-atomeista, kun taas HOMO-orbitaali koostuu kahdesta nanopartikkelin lävistävästä GeTe-atomiketjusta. Kummallakin nanopartikkelilla Ge-atomeihin sitoutuneilla rikeillä on myös havaittavissa painoarvoa HOMO- ja LUMO-tiloihin.

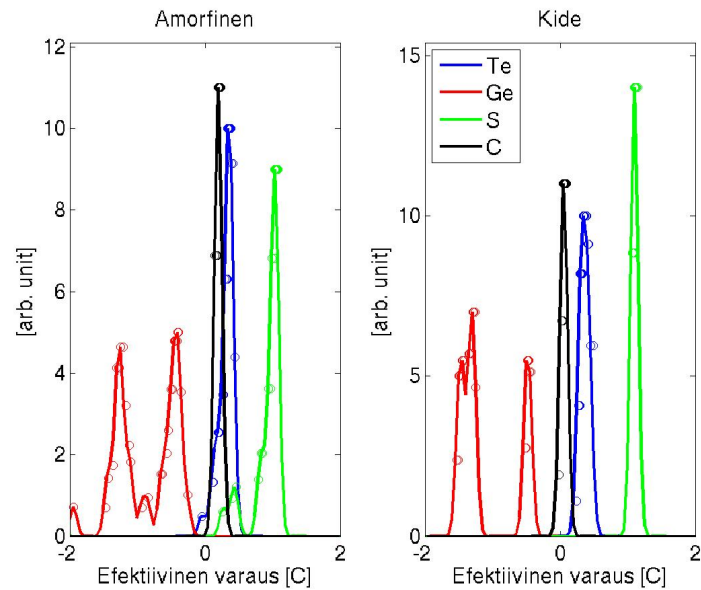


Kuva 6.8: HOMO-LUMO-orbitaalit visualisoituna amorfiselle ja kidemäiselle rakenteelle 22:lla tiolaatilla päällystettynä. Värit kuten kuvassa 6.3.

6.1.3 Varausanalyysi

Atomien varauksia voidaan arvioida aaltofunktioiden peittointegraaleista ja elektronitiheydestä. Yksittäisen atomin varauksen määrittämiseen on olemassa useita menetelmiä, kuten Löwdin-, Mulliken-, Voronoi- ja Bader-menetelmät. Tässä työssä käytetään hyväksi näistä viimeistä. Baderin varaus määritetään elektronien varaus-
tiheyden gradienttien nollakohtien avulla, jotka rajaavat jokaiselle atomille tilavuuden. Tämän tilavuuden sisään jäävä varaus samaistetaan kyseisen atomin varaukseksi [5, 32].

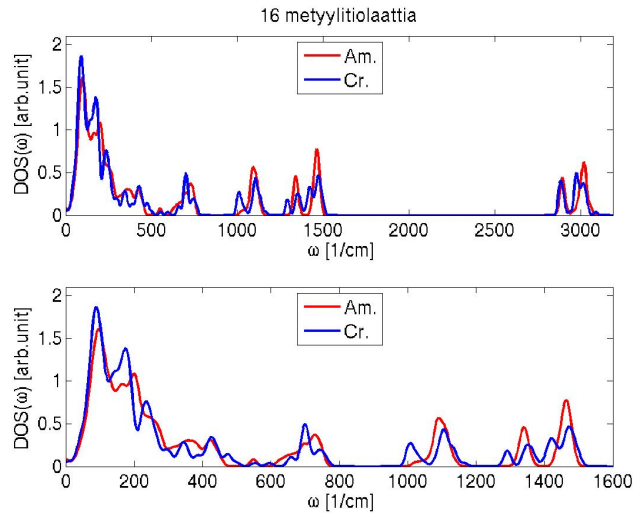
Tässä työssä käsitellään atomien efektiivisiä varauksia eli kuinka paljon varaus eroaa neutraalista atomista. Baderin varaukset on laskettu *Vasp TST Tools* -ohjelmistoon kuuluvalla Bader charge analysis -algorimilla [33]. $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelille varausanalyysi suoritettiin 22:n tiolaatin tapaukselle. Lasketut Baderin varaukset ovat esitelty kuvassa 6.9. Kummallakin faasilla havaitaan germaniumilla kaksi arvoa, jotka vastaavat germaniumatomeja, joihin on sitoutunut joko pelkästään telluuriatomeja tai myös rikki. Amorfisella nanopartikkelilla saaduissa varauksien arvoissa on enemmän hajontaa kuin kiteisellä. Tämä kertoo, että amorfisessa nanopartikkelissa on useampia lokaaleja rakenteita kuin kiteisessä nanopartikkelissa.



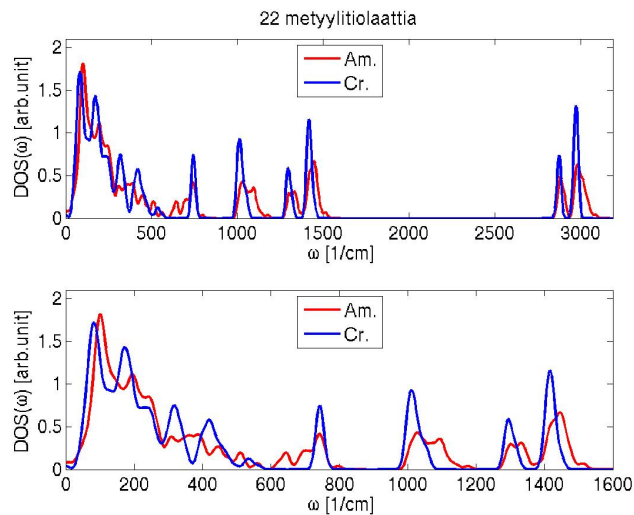
Kuva 6.9: 22:lla tiolaatilla passivoitujen $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelien efektiiviset Bader-varaukset (\circ yksittäiset varaukset, joilla jakauma on muodostettu).

6.1.4 Ominaistaajuudet

Nanopartikkelien värähtelyjen ominaistaajuudet laskettiin 16:n ja 22:n tiolaatin tapauksille, joiden avulla voidaan tehdä vertailua amorfisen ja kidemäisen faasin välillä. 16:n tiolaatin tapaukselle tehdään myös vertailua ominaistaajuuksista ennen molekyyliidynamiikka ja sen jälkeen. Tulokset on esitetty kuvissa 6.10, 6.11 ja 6.12.



Kuva 6.10: Ominaistaajuusvertailu geometriaoptimoitujen kidemäisen ja amorfisen nanopartikkelin välillä 16:lla metyylitiolaatilla päällystettynä (yllä koko spektri, alla alimmat taajuudet).

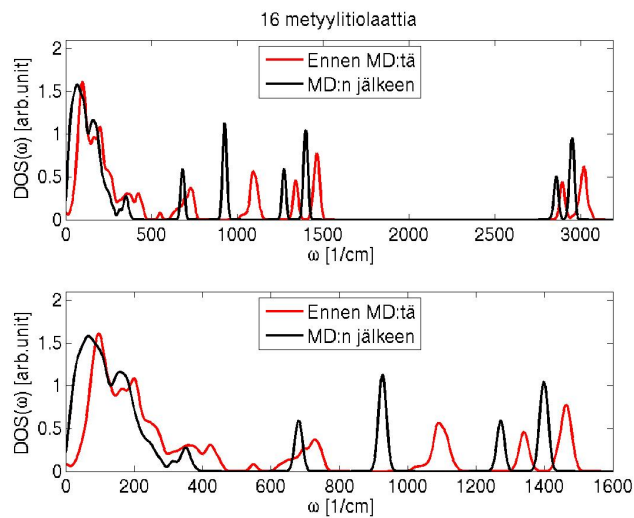


Kuva 6.11: Ominaistaajuusvertailu geometriaoptimoitujen kidemäisen ja amorfisen nanopartikkelin välillä 22:lla metyylitiolaatilla päällystettynä (yllä koko spektri, alla alimmat taajuudet).

Ominaistaajuuksista korkeimmat (3000 cm^{-1}) liittyvät vedyn värähtelyihin, alemmat taajuudet (900 cm^{-1} - 1500 cm^{-1}) liittyvät metyyliryhmän ja rikin yhteisiin vä-

rähtelyihin. 700 cm^{-1} kohdalla havaitaan S-CH₃ sidoksen venytysmoodi (stretching mode). Alueella 200 cm^{-1} - 600 cm^{-1} nähdään pinnan atomien ja rikin sekä hiilen eri moodien vaikutukset. Alle 200 cm^{-1} taajuudet vastaavat GeTe-materiaalille ominaisia taajuuksia.

16:n ja 22:en tiolaatin alimmista taajuuksista nähdään selvästi amorfisen ja kiteisen faasin ero, jossa kiteisellä nanopartikkelilla huiput ovat selvästi terävämmät. Saatujen kahden tapauksen pohjalta kidemäisen ja amorfisen faasin välillä ei ole selkeätä eroa metyylitiolaattiin liittyvissä taajuuksissa. Enemmän merkitystä taajuuksiin on sillä kuinka tiolaatit ovat sitoutuneet pinnalle. Merkittävin ero havaitaan vertailemalla geometriaoptimoinnin ja molekyylidynamiikan jälkeisiä tuloksia amorfiselle nanopartikkelille (kuva 6.12).



Kuva 6.12: 16:sta metyylitiolaatilla passivoidun amorfisen nanopartikkelin ominaistuuksien vertailu ennen ja jälkeen molekyylidynamiikan (yllä koko spektri, alla alimmat taajuudet).

Molekyylidynamiikan seurauksesta GeTe-materiaalin taajuuksien alueella piikit ovat tasaantuneet. Muutos on seurausta nanopartikkelin alkuperäisen rakenteen hajoamisesta. Metyylitiolaattiin liittyvät taajuudet ovat molekyylidynamiikan myötä pääsääntöisesti pienentyneet. Molekyylidynamiikan jälkeen 700 cm^{-1} kohdalla on puhtaasti vain S-CH₃ sidoksen venytysmoodi ja alle 1000 cm^{-1} kohdalla havaitaan metyyliryhmän ja rikin välisiä värähtelymoodoja, jotka ennen molekyylidynamiikka olivat levinneet laajemmalle kuten $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ sekä $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ välisiin alueisiin. Värähtelyssä havaitaan S-C sidoksen taipumista, joka yhdistyy vetyjen värähtelyihin.

6.2 (100)- ja (111)-pintojen tarkastelu

Kidemäiselle GeTe-rakenteelle suoritettiin kahden passivoidun pinnan tarkastelu. Pinnoille generoitiin rakenne NaCl-rakenteen pohjalta, jolloin (100)-pinnalla oli Ge- ja Te-atomeja, kun taas (111)-pinnalla oli vain Ge-atomeja. (100)-pinnan simulointikopissa on 72 Ge- sekä Te-atomia, kun taas (111)-pinnan simulointikopissa on kumpiakin 75 atomia. Pintoja tarkasteltiin eri määrillä metyylioliolaahteja, jolloin pystytään tarkastelemaan peiton arvon vaikutusta molekyylien sitoutumiseen.

Pinnalla olevat atomit eroavat lähtökohtaisesti sisäatomeista lähinaapurien lukumäärän suhteen. Kidemäisessä rakenteessa sisäatomit ovat sitoutuneet kuuteen atomiin, kun taas (100)-pinnalla tästä puuttuu yksi atomi ja (111)-pinnalla pinta-atomeilla on vain kolme sidosta jäljellä. Sidosten määrästä seuraa suoraan, että (111)-pinnalla germaniumiin sitoutuu helposti neljäs atomi, joka tiolaattien tapauksessa on rikki.

6.2.1 Pintojen pintaenergiat

Pintojen aktiivisuutta tarkasteltiin määrittämällä pinnoille pintaenergioiden arvot. Ensiksi määriteltiin kummallekin pinnalle optimoitu kiinteä jatkuva systeemi, jossa simulointikopissa (100)-pinnalla on 144 atomia ja (111)-pinnalla 150 atomia Ge- ja Te-atomeja ollessa yhtämöntä. Nämä rakenteet optimoitiin⁴, jonka jälkeen systeemien atomimäärät puolitettiin poistamalla simulointikoppien yläpuolisen osan atomit. Simulointikopit pidettiin kuitenkin yhtä suuriina ja rakenteet geometriaoptimoitiin uudelleen. Kun jälkimmäisen systeemin energia kerrotaan kahdella ja vähennetään ensimmäisen systeemin energiasta, saadaan kahden pinnan muodostumiseen tarvittava energia. Kun saatu energiaerotus jaetaan pinta-alalla tai atomien määrällä, saadaan pintaenergia pinta-alayksikköä tai atomia kohti. Tulokset on esitetty taulukossa 6.3. Tuloksena saatiin (111)-pinnalle suurempi pintaenergian arvo.

Taulukko 6.3: Pintojen pintaenergiat.

Pinta	$E_S [meV/\text{\AA}^2]$	$E_S [meV/atom]$
(100)	8,7	78,1
(111)	11,1	170,2

Tästä seuraa, että (111)-pinta on aktiivisempi, koska se pyrkii minimoimaan energiansa muodostamalla uusia sidoksia. Suuri pintaenergian arvo kertoo myös, että (111)-pinnan muodostuminen vaatii enemmän energiaa kuin (100)-pinnan.

⁴Ohjelmisto ja parametrit: CPMD, PW-kanta (PW cutoff 50 Ry), XC-funktionaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri on ytimien aaltofunktioiden gradientti $< 2,0E-4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Troullier-Martin ja simulointikopin koko (100)-pinnalla $18 \text{\AA} \times 18 \text{\AA} \times 24,43 \text{\AA}$ ja (111)-pinnalla heksagoninen: $a=b=21 \text{\AA}$ (kulma= 120°), $c=23,9 \text{\AA}$.

6.2.2 Molekyylien sitoutuminen pinnoille

Peiton vaikutusta pinnan ominaisuuksiin arvioitiin metyylioliolaattien⁵ avulla ja molekyyliidynamiikkaa suoritettiin propyylioliolaattien täydellä peitolla. Propyylioliolaattien simuloinnissa⁶ pintojen rakenteita muutettiin molekyyliidynamiikkaa varten. (100)-pinnalla syvyttä kasvatettiin, siten että pinnalla oli 108 Ge- ja Te-atomia. (111)-pinnan syvyttä kasvatettiin myös ja pinnan pinta-alaa pienennettiin, siten että pinnalle jäi 16 Ge-atomia. Tällöin (111)-pinnan rakenteeseen jäi 64 Ge- ja Te-atomia. Erilaisina passivaattoreina tutkittiin⁵ fosfiini- ja metyyliolimolekyyliä. Geometriaoptimoinnissa (111)-pinnalla metyylioliolaatti ei pysynyt aina simuloinnissa germaniumin päällä. Tästä syystä (111)-pinnalle suoritettiin rajoitteiden avulla tarkastelu kahdelle eri alkutilanteelle. Metyylioliolaatin ollessa sitoutunut yhteen Ge-atomiin ja toisena tilanteena metyylioliolaatin ollessa Ge-Ge sidoksen päällä. Sidoksen päällä ollut metyylioliolaatti siirtyi simuloinnin aikana ontolle paikalle (hollow site). Tiolaatti muodostaa tällöin kaksi lyhyttä ja yhden pitkän sidoksen pinnalla olevien Ge-atomien kanssa. Pinnoille suoritettiin vastaava sitoutumisenergian tarkastelu kuin aikaisemmin nanopartikkeleille yhtälöllä (6.1). Yksittäisten molekyylien sitoutumisenergiat on havainnollistettu kuvassa 6.13.

Kuvan 6.13 tuloksista nähdään, että molekyylin sitoutuminen germaniumiin on energeettisesti edullisempaa, joten tästä eteenpäin tarkastellaan vain tilannetta, jossa molekyyli on sitoutunut Ge-atomiin. Tiolaatin sitoutuminen pinnalle on energeettisesti edullisempaa kuin fosfiinin. Tulokset on esitelty taulukossa 6.4.

Taulukko 6.4: Yksittäisten molekyylien sitoutumisenergiat [eV] Ge/Te-atomiin (100)- ja (111)-pinnoille.

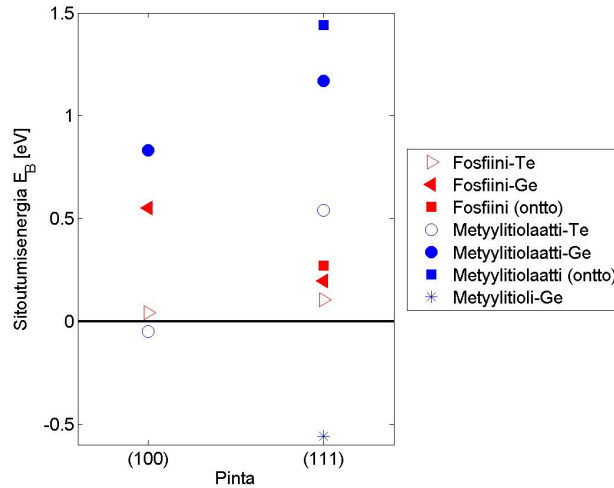
Pinta	(100)	(111)*	(111)**
Fosfiini	0,55 / 0,04	0,20 / 0,11	0,27
Metyylioliolaatti	0,83 / -0,05	1,17 / 0,54	1,44
Metyyliolioli		-0,56	

* Metyylioliolaatti germaniumin päällä, ** Metyylioliolaatti ontolla paikalla

⁵Ohjelmisto ja parametrit: CPMD, PW-kanta (PW cutoff 50 Ry), XC-funktioaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri on ytimien aaltofunktioiden gradientti $< 2,0E-4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Troullier-Martin ja simulointikopin koko (100)-pinnalla $18 \text{ \AA} \times 18 \text{ \AA} \times 23 \text{ \AA}$ ja (111)-pinnalla heksagoninen: $a=b=21 \text{ \AA}$ (kulma= 120°), $c=23 \text{ \AA}$.

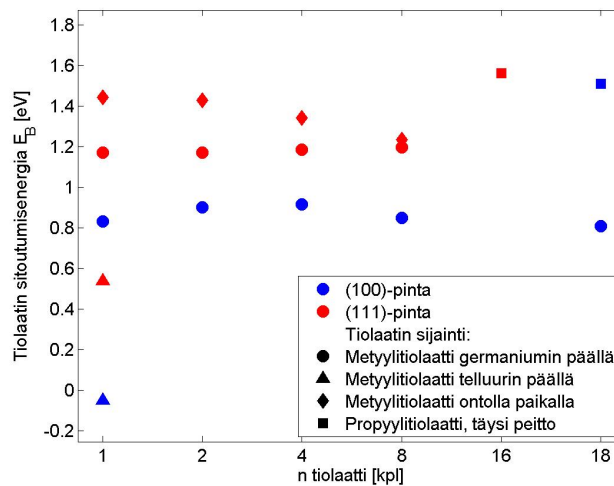
⁶Ohjelmisto ja parametrit: CP2K, GPW-kanta (grid cutoff 200 Ry), XC-funktioaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri* on aaltofunktioiden gradientti $< 4,5E-4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Goedecker-Teter-Hutter ja simulointikopin koko (100)-pinnalla $18 \text{ \AA} \times 18 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$ ja (111)-pinnalla heksagoninen: $a=b=16,96 \text{ \AA}$ (kulma= 120°), $c=30 \text{ \AA}$.

* ks. s.34 alaviite



Kuva 6.13: Yksittäisten molekyylien sitoutumisenergioiden vertailu (100)- ja (111)-pinoilla.

Kuvassa 6.14 on esitelty tiolaatin sitoutumisenergian muutos tiolaattien määrän funktiona. Simulointikopissa (100)-pinnalla on 36 atomia, joista puolet on germaniumia ja puolet telluuria. (111)-pinnalle muodostettiin kaksi eri rakennetta täyden peiton tapaukselle ja pienemmille peiton arvoille. Täyden peiton simuloinnissa pinnalla on 16 ja muissa simuloinneissa pinnalla on 25 Ge-atomia. Rakenteiden energioista havaitaan, että tiolaatin sitoutuminen ontolle paikalle pienillä peiton arvoilla on energettisesti edullisempaa, mutta ero pienenee peiton kasvaessa. Kuvan 6.14 tulokset on esitelty taulukossa 6.5.



Kuva 6.14: Tiolaattien sitoutumisenergiat (100)- ja (111)-pinoilla.

Taulukko 6.5: Tiolaattien sitoutumisenergiat (100)- ja (111)-pinnoille [eV].

tiolaattia	1**	1	2	4	8	16***	18	18***
Pinta(100)	-0,05	0,83	0,90	0,92	0,85		0,81	1,49
Pinta(111)	0,54	1,17	1,17	1,19	1,20	1,15		
Pinta(111)*		1,44	1,43	1,34	1,54			

*Metyyli-tiolaatti ontolla paikalla, **Metyyli-tiolaatti telluurin päällä

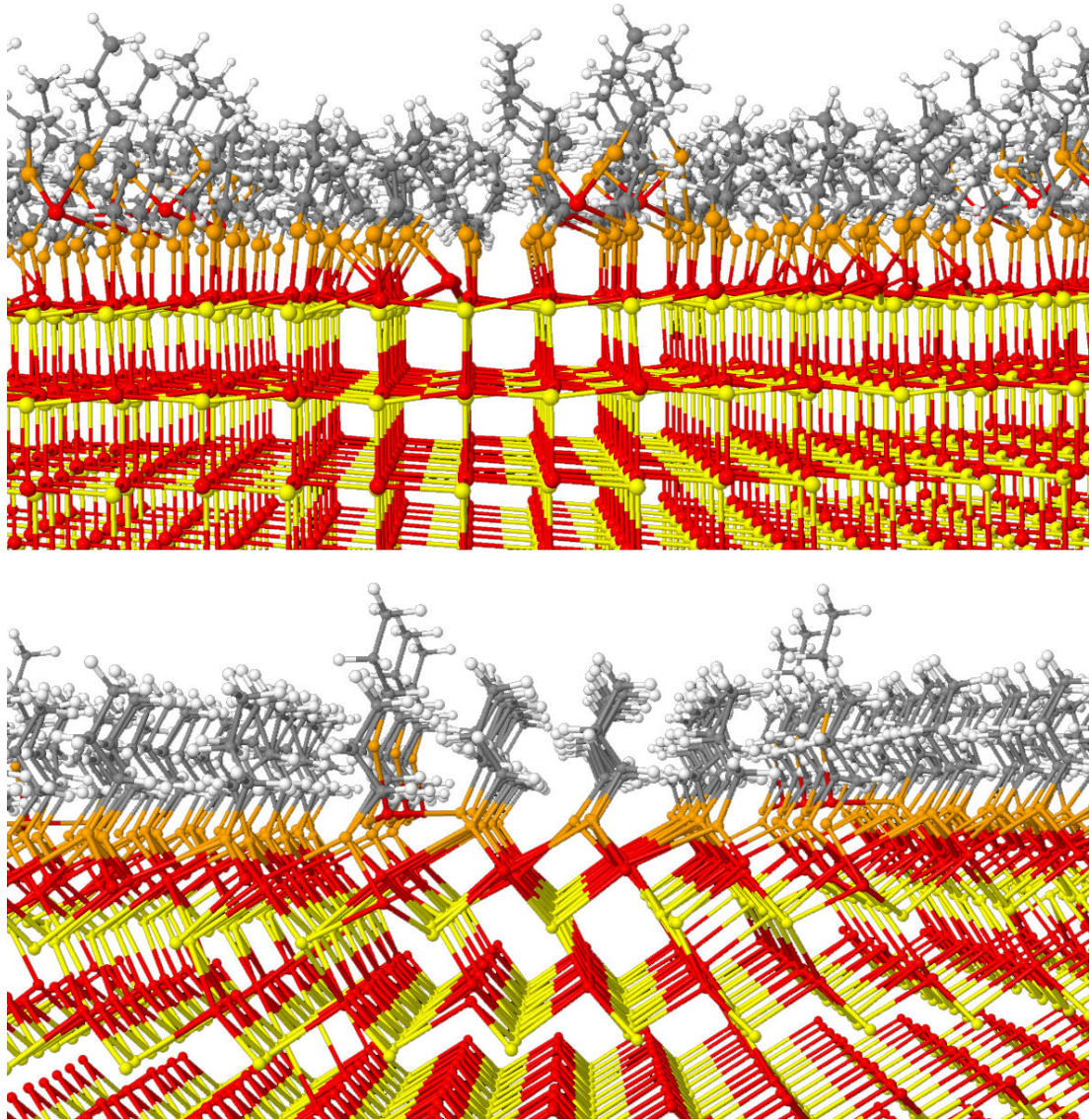
***Propyyli-tiolaatti (täysi peitto)

Huomattavaa on myös hiiliketjun pituuden vaikutus sitoutumisenergiaan, joka kasvaa ketjun pidetessä. Propyyli-tiolaattien sitoutuminen on siis energieettisesti edullisempaa kuin metyyli-tiolaattien. (100)-pinnan tapauksessa täydellä peitolla metyyli-tiolaatit olivat satunnaisesti suuntautuneet pinnalla, kun taas propyyli-tiolaattien tapauksessa kaikki tiolaatit olivat asetettu pinnalle säännöllisesti, joka osaltaan selittää eroa. Suurin ero selittyy kuitenkin hiiliketjujen välisistä vuorovaikutuksista. Täydellä peitolla sitoutumisenergiat ovat pinnoilla yhtä suuret. Tässä tapauksessa tulee kuitenkin huomata pintojen ero eli (100)-pinnalla on vielä vapaita Te-atomeja, kun taas (111)-pinnalla kaikki atomit ovat miehitettyjä. Metyyli- ja propyyli-tiolaattien tulokset on laskettu eri ohjelmistoilla, joka on myös huomioitava tuloksien arvioinnissa.

6.2.3 Pintojen molekyyli-dynamiikka

Täyden peiton simuloiteja varten pintojen syvyyttä kasvatettiin, ja molekyyli-dynamiikkaa simuloitaessa alimman kerroksen atomien paikat asetettiin vakioiksi geometriaoptimoinnin jälkeen. Kummallekin passivoidulle pinnalle suoritettiin CP2K-ohjelmistolla BO-molekyyli-dynamiikkaa^{5,s.45} 300 K:n lämpötilassa (20 ps, aika-askel 1 fs). Simuloinnin aikana kummastakin pinnasta nousi ylös Ge-atomi, joka nähdään kuvasta 6.15. Muuten GeTe-rakenteessa ei havaita suurta muutosta.

Kuvista on myös havaittavissa, että (100)-pinnalla propyyli-tiolaatit ovat yleisemmin sitoutuneet yhteen Ge-atomiin, kun taas (111)-pinnalla propyyli-tiolaatit ovat sitoutuneet useampaan germaniumiin. Kuten aikaisemmin (111)-pinnan tapauksessa, myös täyden peiton tapauksessa propyyli-tiolaatit siirtyvät ontolle paikalle, jolloin propyyli-tiolaatti muodostaa kolme sidosta pinta-atomeihin. Rikin sijoittuminen pinnalle näyttää noudattavan GeTe-kiteen ortorombista 3+3 rakennetta. Tämä on seurausta siitä, että rikki ja telluuri ovat kalkogenejä, joten germanium ja rikki muodostavat vastaavanlaisia sidoksia kuin germanium ja telluuri.



Kuva 6.15: (111)- ja (100)-pintojen rakenteet 20 ps:n molekyyldynamiikan jälkeen (Värit kuten kuvassa 6.3). Kuvien rakenteet on monistettu periodisesti käytetystä simulointikopista. Kummastakin pinnasta on nähtävissä pinnasta noussut Ge-atomi.

6.2.4 Parikorrelaatiofunktio - sidospituusanalyysi

Tarkemmin atomien välisiä sidoksia voidaan arvioida parikorrelaatiofunktion avulla, joka vastaa röntgendiffraktiolla mitattavan rakennetekijän $S(\mathbf{k})$ Fourier-muunnosta [5]. Parikorrelaatiofunktion määrittämisessä lasketaan atomien b etäisyys atomeihin a . Tällöin määritetään b atomit vuoron perään origoksi ja asetetaan kaikki a atomit etäisyydellä r . Käytännössä lasketaan kuinka monta atomia on etäisyydellä $r + \delta r$. Tämä voidaan esittää seuraavasti

$$N(r) = \sum_i^{N_a} \sum_j^{N_b} \delta_{r,r_{ij}}, \quad (6.2)$$

missä $\delta_{r,r_{ij}}$ on Kroneckerin delta –symboli ja r_{ij} on atomien i ja j välinen etäisyys. Jotta saadaan tietoon keskimääräiset etäisyydet yhdestä b atomista, on $N(r)$ jaettava b atomien lukumäärällä N_b . Tällöin saadaan selville keskimääräinen a atomien määrä etäisyydellä r . Tiheyden määrittämistä varten pallonkuoren tilavuutta voidaan arvioida seuraavasti etäisyydellä r

$$V_\delta(r) = 4\pi r^2 \delta r. \quad (6.3)$$

Tällöin tiheys voidaan esittää

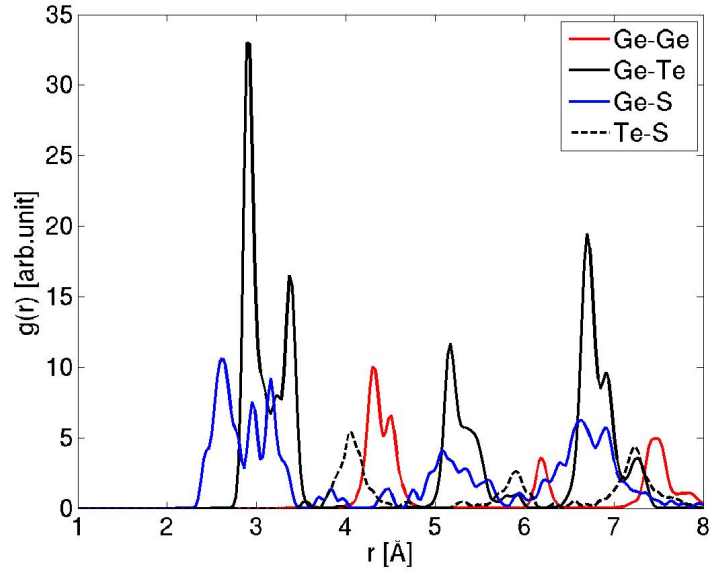
$$\rho_{ab}(r) = \frac{N(r)/N_b}{V_\delta(r)}. \quad (6.4)$$

Tämä on a atomien keskimääräinen tiheys b atomista etäisyydellä r . Kun edellistä yhtälöä verrataan a atomien tiheyteen saadaan parikorrelaatiofunktion arvo, joka voidaan esittää seuraavasti

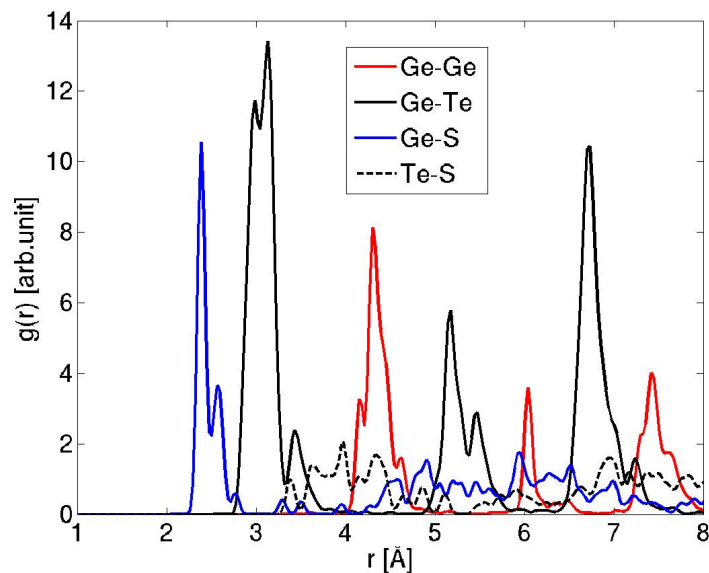
$$\begin{aligned} g(r) &= \frac{\rho_{ab}(r)}{\rho_a(r)} = \frac{\frac{N(r)/N_b}{V_\delta(r)}}{\frac{N_a}{V}} \\ &= \frac{V}{4\pi r^2 \delta r N_a N_b} \sum_i^{N_a} \sum_j^{N_b} (\delta_{r,r_{ij}}) \\ &= \frac{\sum_i^{N_a} \sum_j^{N_b} (\delta_{r,r_{ij}})}{4\pi r^2 \delta r N_b \rho_a}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Jos b ja a atomit ovat samat, niin silloin $N_a = N_b - 1$.

(111)-pinnalla voidaan havaita parikorraatiofunktioista (kuva 6.16), että Ge- ja Te-atomien välillä on kahta eri sidospituutta, 2,89 Å ja 3,22 Å, jotka vastaavat GeTe-kiteen ortorombista rakennetta. Rikin ja germaniumin välisissä sidospituuksissa havaitaan kolmea pituutta 2,62 Å, 2,95 Å ja 3,16 Å, jotka ovat kaikki huomattavasti pidempiä kuin (100)-pinnalla.



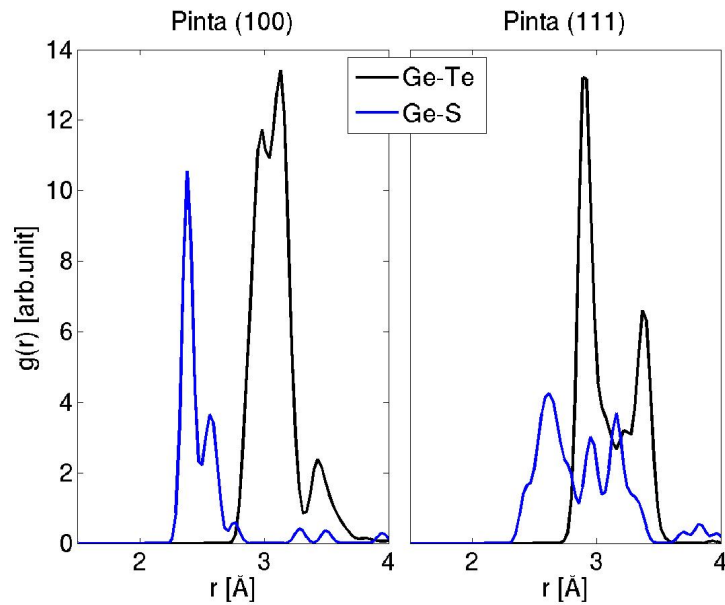
Kuva 6.16: Parikorraatiofunktio (111)-pinnalle 20 ps:n molekyyldynamiikan jälkeen viimeisten 5 ps:n koordinaateista laskettuna.



Kuva 6.17: Parikorraatiofunktio (100)-pinnalle 20 ps:n molekyyldynamiikan jälkeen viimeisten 5 ps:n koordinaateista laskettuna.

(100)-pinnalla 20 ps:n molekyyliidynamiikan jälkeen Ge-Te sidoksista ei havaita yhtä selvästi kahta eri sidospituutta, vaan rakenne on selvästi lähempänä alkuperäistä NaCl-rakennetta. Parikorrelaatiofunktioista havaitaan Ge-Te sidokselle iso piikki välillä 2,98 Å - 3,13 Å ja pienempi huippu myös arvolla 3,43 Å. Rikin ja germaniumin sidospituudessa havaitaan piikki välillä 2,38 Å - 2,56 Å, jossa selvä maksimi kohdassa 2,38 Å. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 6.17.

Tarkasteltaessa tarkemmin lyhyimpiä sidospituuksia havaitaan pintojen erot. Nämä on esitetty kuvassa 6.18. (111)-pinnalla kaksi vasemman puoleista Ge-S parikorrelaatiofunktion huippua vastaavat lyhyiden sidoksien arvoja ja kolmas huippu vastaa pisimmän sidoksen arvoa. Vuorostaan (100)-pinnalla vasemman puoleisin Ge-S funktion huippu vastaa sidospituutta, jossa rikki on suoraan germaniumin päällä. Toinen Ge-S funktion huippu vastaa Ge-S sidoksia pinnalta nousseeseen Ge-atomiin ja sidosta, jonka muodostaa propyyliolaatti, joka on siirtynyt sivuun Ge-atomin päältä.



Kuva 6.18: (111)- ja (100)-pintojen parikorrelaatiofunktioita lyhyillä etäisyyksillä.

6.3 $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ - ja $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkelit

Tällä hetkellä pienimmät nanopartikkelit, joita on pystytty synteettisesti valmistamaan, ovat halkaisijaltaan $1,8 \text{ nm} \pm 0,44 \text{ nm}$ [34]. Tämä tarkoittaa, että GeTe-rakenteessa halkaisijalla on noin 7 atomia. Tämän kokoluokan nanopartikkelin simulointia varten määritettiin leikattu oktaedrirakenne, joka vastaa paremmin todellisuutta kuin kuutio, koska luonnossa rakenteet pyrkivät minimoimaan pinta-alansa. Rakenteessa pyrittiin maksimoimaan (111)-pintojen koko, koska sen havaittiin olevan energeettisesti edullisempi molekyylien sitoutumiselle.

6.3.1 $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkeli

Generoidussa kidemäisessä rakenteessa halkaisijalla on seitsemän atomia $3,0 \text{ \AA}$ etäisyydellä. Kuten pienemmissä kiteisissä nanopartikkeleissa, alkuperäinen rakenne noudatti NaCl-rakennetta. Leikattu oktaedri muodostettiin siten, että jokaisella (111)-pinnalla on vain germaniumatomeja ja (100)-pinnat ovat kooltaan 3×3 , joissa keskimmäisenä atomina on germanium. Kokonaisuudessa rakenteessa on 171 atomia ja kompositio on $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$. Nanopartikkelin pinnalla on 54 germaniumia ja 24 telluuria, jolloin nanopartikkelin ytimen muodostaa 38 germaniumia ja 55 telluuria. Jokaiseen 48:an (111)-pinnalla olevaan germaniumiin asetettiin propyylioliolatit, ja rakenne optimoitiin⁷ ensin rajoittaen rikkien ja niihin sitoutuneiden Ge-atomien koordinaatit. Tämän jälkeen rakenne optimoitiin myös ilman rajoitteita, jonka jälkeen suoritettiin molekyyliidynamiikka⁷ 300 K:ssä (25 ps, aika-askel 1 fs). Vastaavan komposition omaava amorfinen pallon muotoinen nanopartikkeli leikattiin amorfisesta näytteestä kuten pienemmät amorfiset nanopartikkelit [28]. Amorfiselle nanopartikkelille suoritettiin vastaavat simuloinnit kuin kiteiselle. Nanopartikkelien rakenteet molekyyliidynamiikan jälkeen ovat nähtävissä kuvassa 6.19.

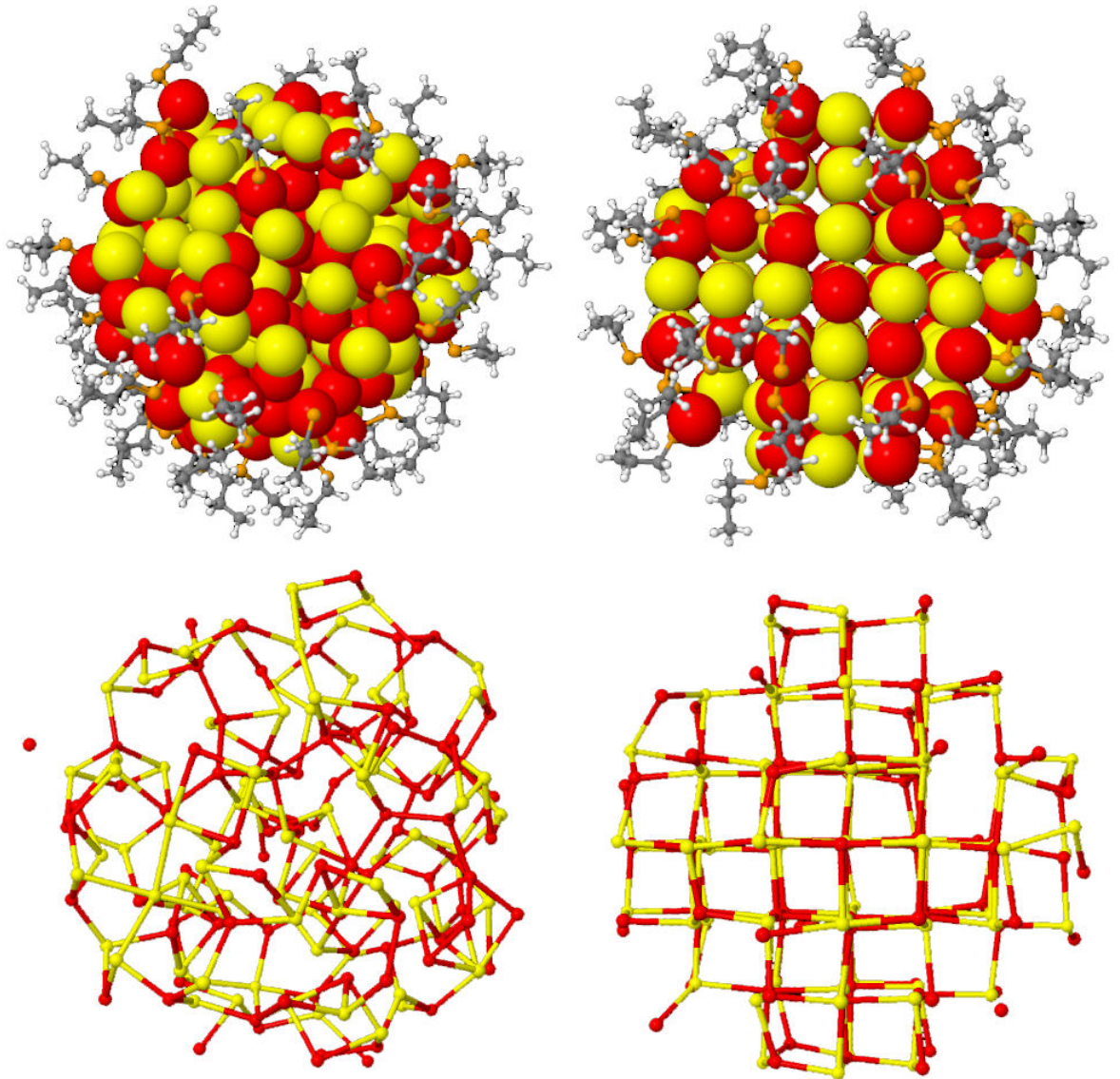
Molekyyliidynamiikan jälkeen kidemäisessä nanopartikkelissa on nähtävissä vielä selvästi NaCl-kidemäinen rakenne ja amorfinen nanopartikkeli on pysynyt pallomaisena, toisin kuin pienemmät nanopartikkelit. Kuvasta 6.19 on nähtävissä kiteisen nanopartikkelin kolmion malliset (111)-tasot ja (100)-tason keskellä oleva Ge-atomi. (111)-tasot säilyttivät hyvin muotonsa, mutta kuten kuvasta nähdään yhdeltä tasolta pinnasta nousi ylöspäin yksi Ge-atomi, kuten pelkän (111)-pinnan simuloinnissa. (100)-tason keskellä olleet Ge-atomit pysyivät molekyyliidynamiikan aikana paikoillaan.

⁷ Ohjelmisto ja parametrit: CP2K, GPW-kanta (grid cutoff 200 Ry), XC-funktionaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri* on aaltofunktioiden gradientti $<4,5\text{E-}4 \text{ bohr/Ha}$, pseudopotentiaali Goedecker-Teter-Hutter ja simulointikopin koko $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$.

* ks. s.34 alaviite

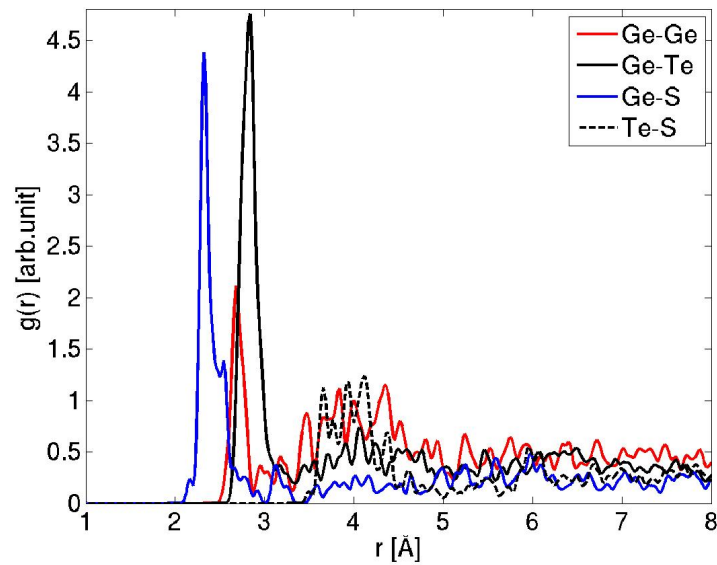
Amorfinen

Kide

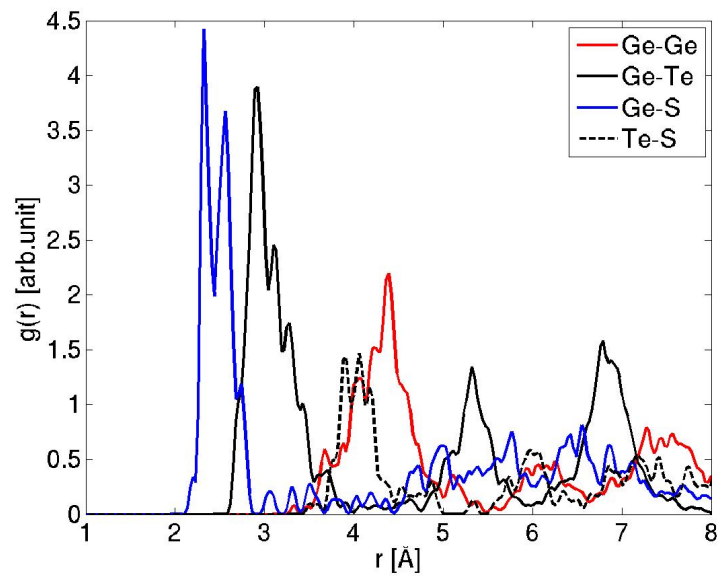


Kuva 6.19: Amorfinen ja kidemäisen $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelien rakenteet 25 ps:n molekyyldynamiikan jälkeen. Alla nanopartikkelien GeTe-rakenne esitettynä ilman tiolaatteja. Kidemäisen nanopartikkelin vasemmassa alakulmassa nähdään pinnalta noussut Ge-atomi. Värit kuten kuvassa 6.3.

Nanopartikkelien rakenteiden tarkempaa tutkimista varten laskettiin rakenteille parikorraatiofunktio, kuten tehtiin pinnoille. Tulokset on havainnollistettu kuvissa 6.20 ja 6.21.



Kuva 6.20: Parikorraatiofunktio amorfiselle $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteelle 25 ps:n molekyyliidynamiikan jälkeen viimeisten 5 ps:n koordinaateista laskettuna.



Kuva 6.21: Parikorraatiofunktio kidemäiselle $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteelle 25 ps molekyyliidynamiikan jälkeen viimeisten 5 ps koordinaateista laskettuna.

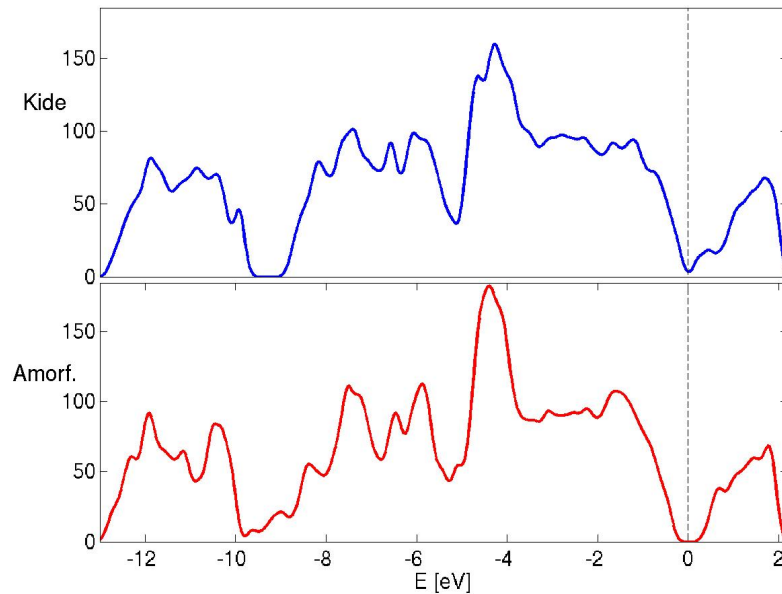
Taulukossa 6.6 on esitelty nanopartikkelien parikorraatiofunktion ensimmäisten huippujen arvot. Kiteen ja amorfisen faasin erot on huomattavissa selvästi parikorraatiofunktioista. Amorfisessa faasissa on huomattava määrä Ge-Ge sidoksia (2,68 Å), kun taas kidemäisessä rakenteessa on vain Ge-Te sidoksia. Kuitenkin kummassakin faasissa Ge-S sidospituudet ovat hyvin lähellä toisiaan. Sidospituutta 2,32 Å esiintyy kummassakin tapauksessa ja kidemäisessä selvästi piikittynyt arvo 2,56 Å löytyy myös amorfisesta faasista hieman heikompana. Vaikkakin kidemäises-

Taulukko 6.6: $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ nanopartikkelien parikorrelaatiofunktion huippujen arvot.

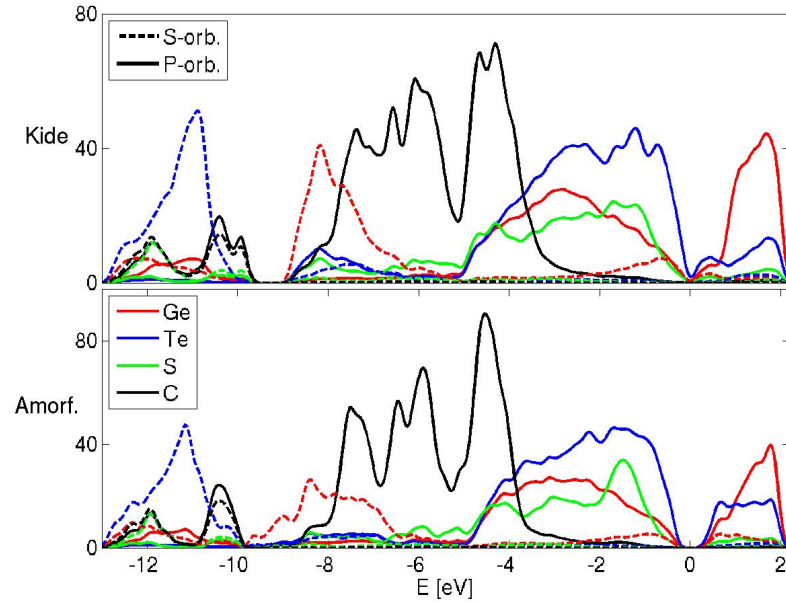
Sidokset [Å]	Ge-Te	Ge-S	Ge-Ge
Kide	2,92 / 3,10 / 3,28	2,32 / 2,56	-
Amorfinen	2,84	2,32 / 2,54	2,68

sä nanopartikkelissa on huomattavasti enemmän (111)-pintaa, niin parikorrelaatiofunktion Ge-S sidokselle antamat arvot vastaavat enemmän (100)-pinnalta saatuja tuloksia. Tämä on osakseen seurausta nanopartikkelin (111)-pintojen suuremmasta muutoksesta kuin pelkän (111)-pinnan simuloinnissa. Myös nanopartikkelin pinnalla rikki suosi selvästi kahteen germaniumiin sitoutumista, mutta sidospituudet ovat lyhyemmät kuin (111)-pinnan tapauksessa.

Nanopartikkeleille laskettiin elektronitilojen tilatiheydet, joista nähdään vastaava ilmiö kuin pienemmällä nanopartikkeleilla. Tulokset on esitetty kuvassa 6.22. Ennen molekyyliidynamiikkaa energia-aukot olivat 0,33 eV kideomaiselle ja 0,51 eV amorfiselle. Kideomaisella nanopartikkelilla energia-aukko muuttuu molekyyliidynamiikan myötä arvoon 0,32 eV ja amorfisen kasvaa arvoon 0,72 eV. Huomattavin ero

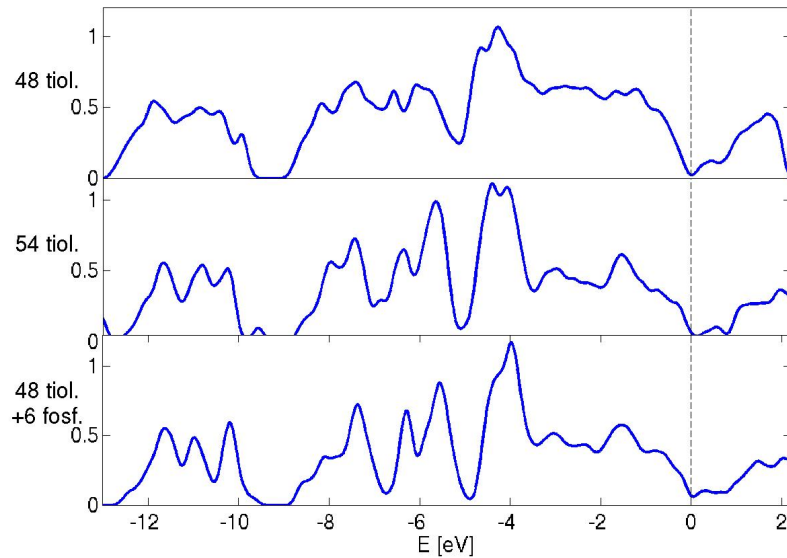
**Kuva 6.22:** Tilatiheydet $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -kiteelle ja -amorfiselle nanopartikkelille molekyyliidynamiikan jälkeen.

$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelin tilatiheyksissä seuraa käytetyn tiolaatin hiiliketjun pituudesta, joka tässä tapauksessa on propyyliiryhmä ja pienemmällä $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ nanopartikkelilla metyyliiryhmä. Tämä nähdään erityisesti projisoiduista tilatiheyksistä kuvasta 6.23, jossa hiilellä on huomattava vaikutus -8– -4 eV välisiin tiloihin. $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelille laskettiin vertailun vuoksi tapaukset, joissa rakenteeseen lisättiin kuusi molekyyliä, jotka asetettiin (100)-pintojen keskellä oleviin Ge-atomeihin. Molekyyleinä käytettiin propyyliolaattia tai fosfinia. Näiden simulointien tuloksista



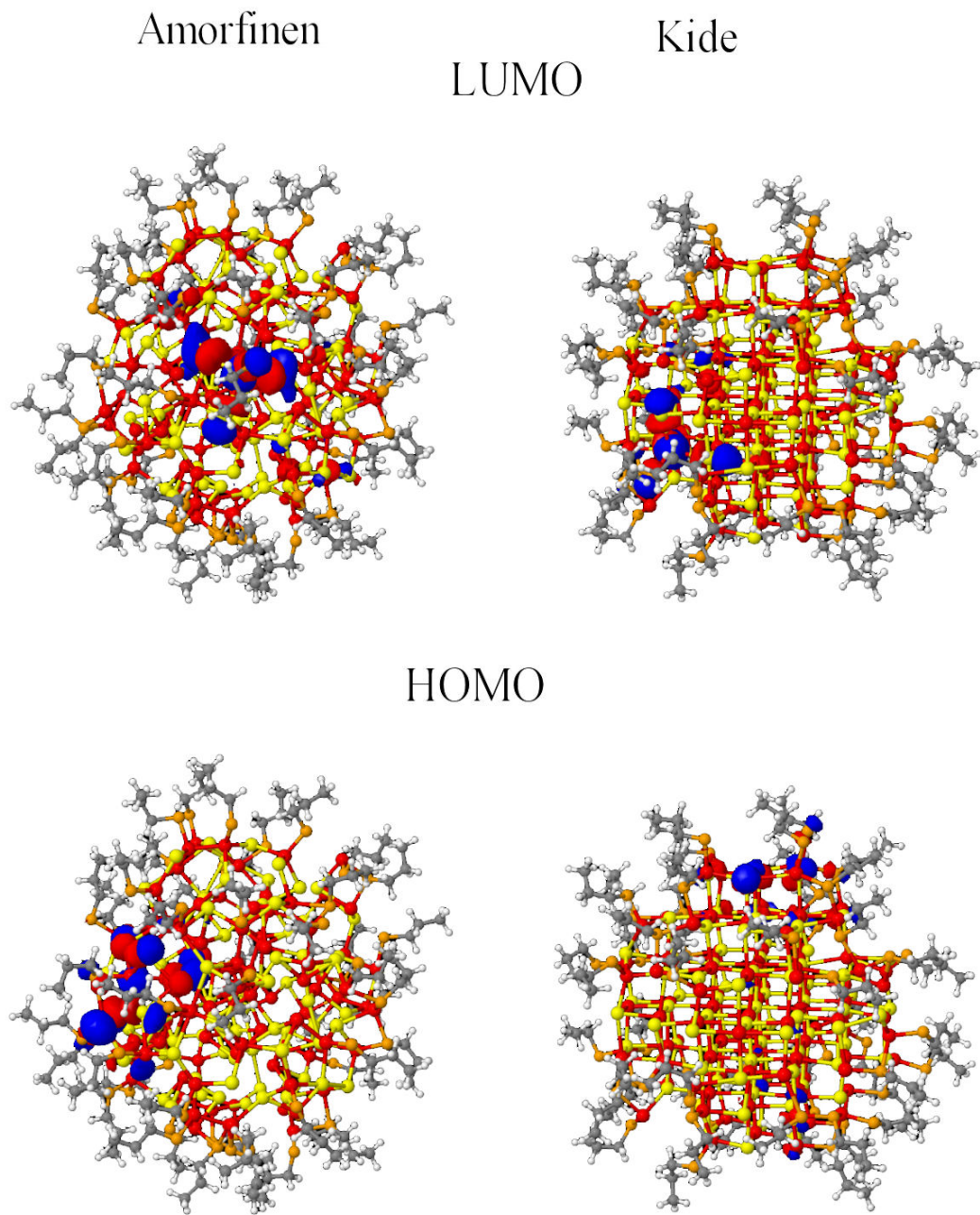
Kuva 6.23: Projisoidut tilatiheydet $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -kiteelle ja -amorfiselle nanopartikkelille. Kuvassa esitetty Ge-, Te-, S- ja C-atomien s- ja p-orbitaalien painot.

nähdään, että propyylioliolaatin liittymisen sitoutumisenergia (1,54 eV) (100)-pinnan Ge-atomiin on 0,78 eV:a suurempi kuin fosfinin (0,76 eV). Nanopartikkeleille laskettiin myös tilatiheydet (kuva 6.24), joita vertaamalla alkuperäiseen tilanteeseen nähdään, että lisätyillä molekyyliellä ei ole suurtakaan vaikutusta energia-aukon ympärillä oleviin tiloihin.



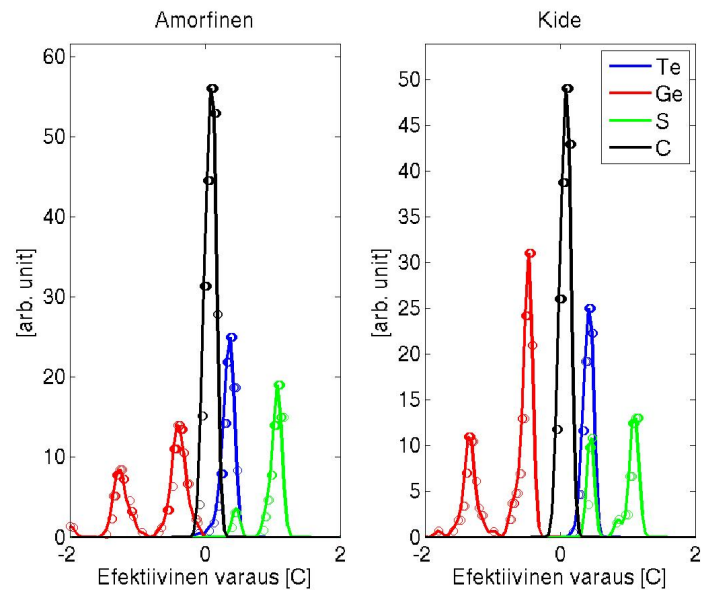
Kuva 6.24: Tilatiheydet $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelille eri molekyyliäärillä. 48:n tiolaatin tapaus on molekyyliidynamiikan jälkeisestä ja vertailutilanteet geometriaoptimoiduista rakenteista määritetty.

Isomeereille visualisoitiin HOMO-LUMO-orbitaalit kuten aikaisemmillekin nanopartikkeleille. Orbitaalit ovat esitetty kuvassa 6.25. Amorfisen nanopartikkelin HOMO- ja LUMO-orbitaalit ovat lokalisoituneet pinnalle kuten pienemmän nanopartikkelin tapauksessa. Nyt kuitenkin LUMO-orbitaali koostuu suurimmalta osin Te-atomeista, kun taas HOMO-orbitaalissa Ge- ja Te-atomien suhde on tasaisempi. Kidemäisessä nanopartikkelissa HOMO-orbitaali on lokalisoitunut (100)-tasolle ja LUMO-orbitaali (111)-tasolle. HOMO-orbitaali koostuu kaikista pinnan atomeista, kun taas LUMO-orbitaali muodostuu (111)-pinnan muodostavien Ge-atomien alla olevista Te-atomeista.



Kuva 6.25: $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelien HOMO-LUMO-orbitaalit. Värit kuten kuvassa 6.3.

$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteelle suoritettiin varausanalyysiä, jonka tulokset on esitetty kuvassa 6.26. Kuten pienemmälläkin nanopartikkelilla germaniumilla havaitaan kaksi eri varauksen arvoa. Nyt kuitenkin amorfisessa faasissakin on selvästi havaittavissa kaksi huippua. Kiteisessä faasissa varaukset eivät ole yhtä selvästi piikittyneet yhteen arvoon kuin pienemmän nanopartikkelin tapauksessa. Rikin tapauksessa havaitaan nyt kummassakin faasissa kahta eri varausta, jotka havaittiin pienemmällä nanopartikkelilla vain amorfisella faasilla. Rikin varauksista pienempi kuuluu niille S-atomeille, jotka on sitoutunut useampaan Ge-atomiin. Suurempi varauksen arvo on niiden S-atomien arvo, jotka on sitoutunut yhteen Ge-atomiin.



Kuva 6.26: $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelien efektiiviset Bader-varaukset (o yksittäiset varaukset, joilla jakauma on muodostettu)

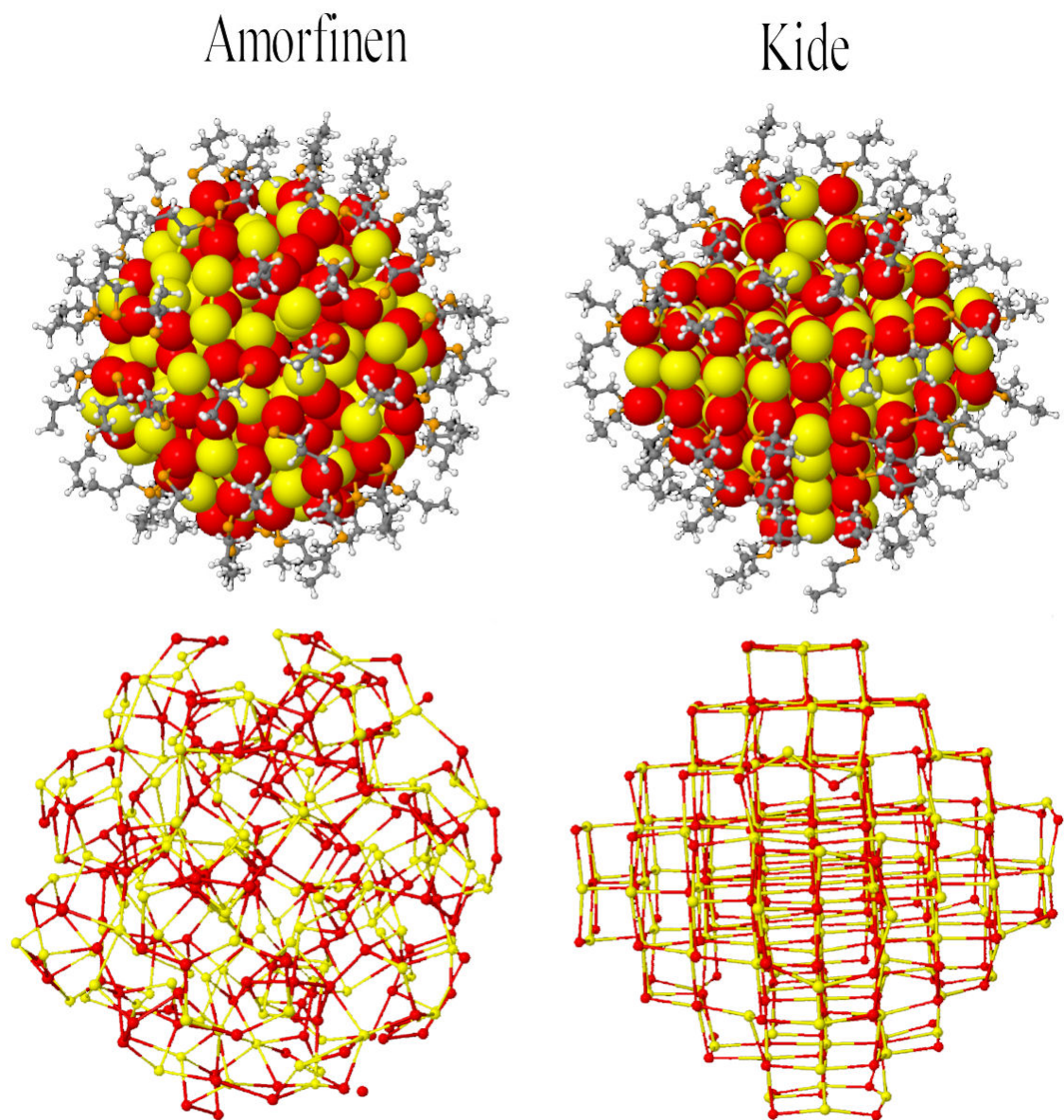
6.3.2 $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkeli

Isoimpana nanopartikkelina tarkasteltiin $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -kompositiota, jossa kidemäisessä rakenteessa halkaisija oli lähtökohtaisesti 2,4 nm, kun taas leikatussa amorfisessa halkaisija oli 2,6 nm. Kidemäisessä rakenteessa oli vastaavat (100)-pinnat kuin kidemäisessä $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelissa, kuitenkin isomman nanopartikkelin tapauksessa (111)-pinnalla oli neljä atomia enemmän eli kymmenen atomia. Kummallekin faasille suoritettiin geometriaoptimointi CP2K-ohjelmistolla, kuten $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkeleille. Geometriaoptimoinnin⁸ jälkeiset rakenteet ovat nähtävissä ku-

⁸ Ohjelmisto ja parametrit: CP2K, GPW-kanta (grid cutoff 200 Ry), XC-funktionaali PBE, periodiset reunaehdot, konvergenssikriteeri* on aaltofunktioiden gradientti $<4,5\text{E-}4$ bohr/Ha, pseudopotentiaali Goedecker-Teter-Hutter ja simulointikopin koko $45 \text{ \AA} \times 45 \text{ \AA} \times 45 \text{ \AA}$.

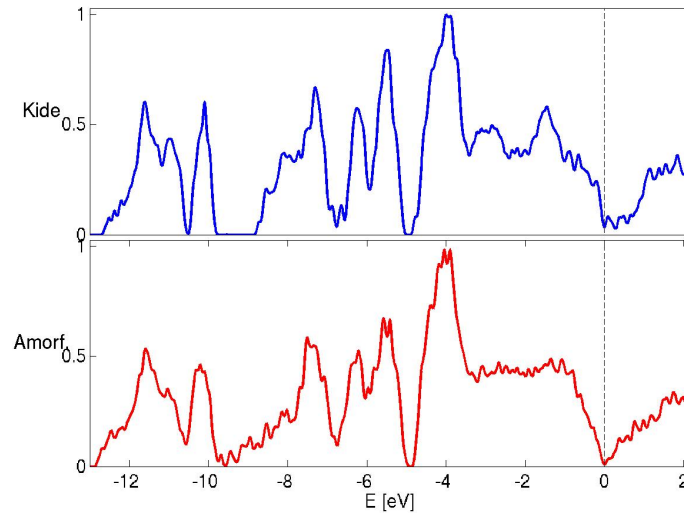
* ks. s.34 alaviite

vassa 6.27. Rakenteissa ei tapahtunut huomattavaa muutosta geometriaoptimoinnin aikana.



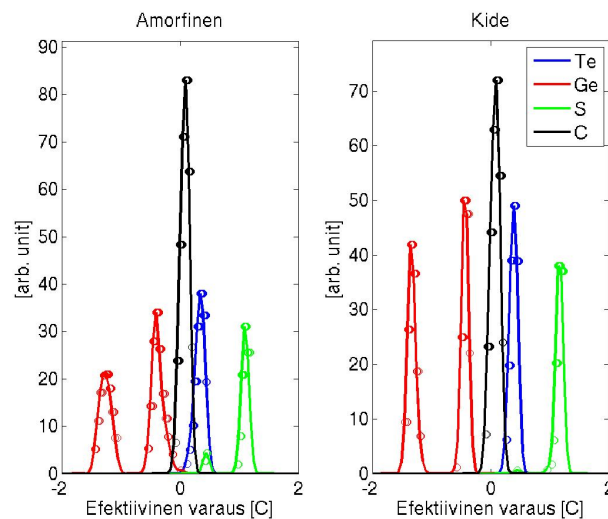
Kuva 6.27: Kiteisen ja amorfisen $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkelin rakenteet geometriaoptimoinnin jälkeen. Alapuolella vastaavat rakenteet ilman tiolaatteja. Värit kuten kuvassa 6.3.

Rakenteille määritettiin myös tilatiheydet, jotka on esitetty kuvassa 6.28. Tilatiheyksistä voidaan nähdä selvästi energia-aukon pieneneminen verrattuna $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkeliin. Molekyylidynamiikka kuitenkin todennäköisesti kasvattaisi energia-aukkojen suuruutta. Tässäkin tapauksessa kidemäisen nanopartikkelin energia-aukko (0,10 eV) on pienempi kuin amorfisen nanopartikkelin (0,15 eV).



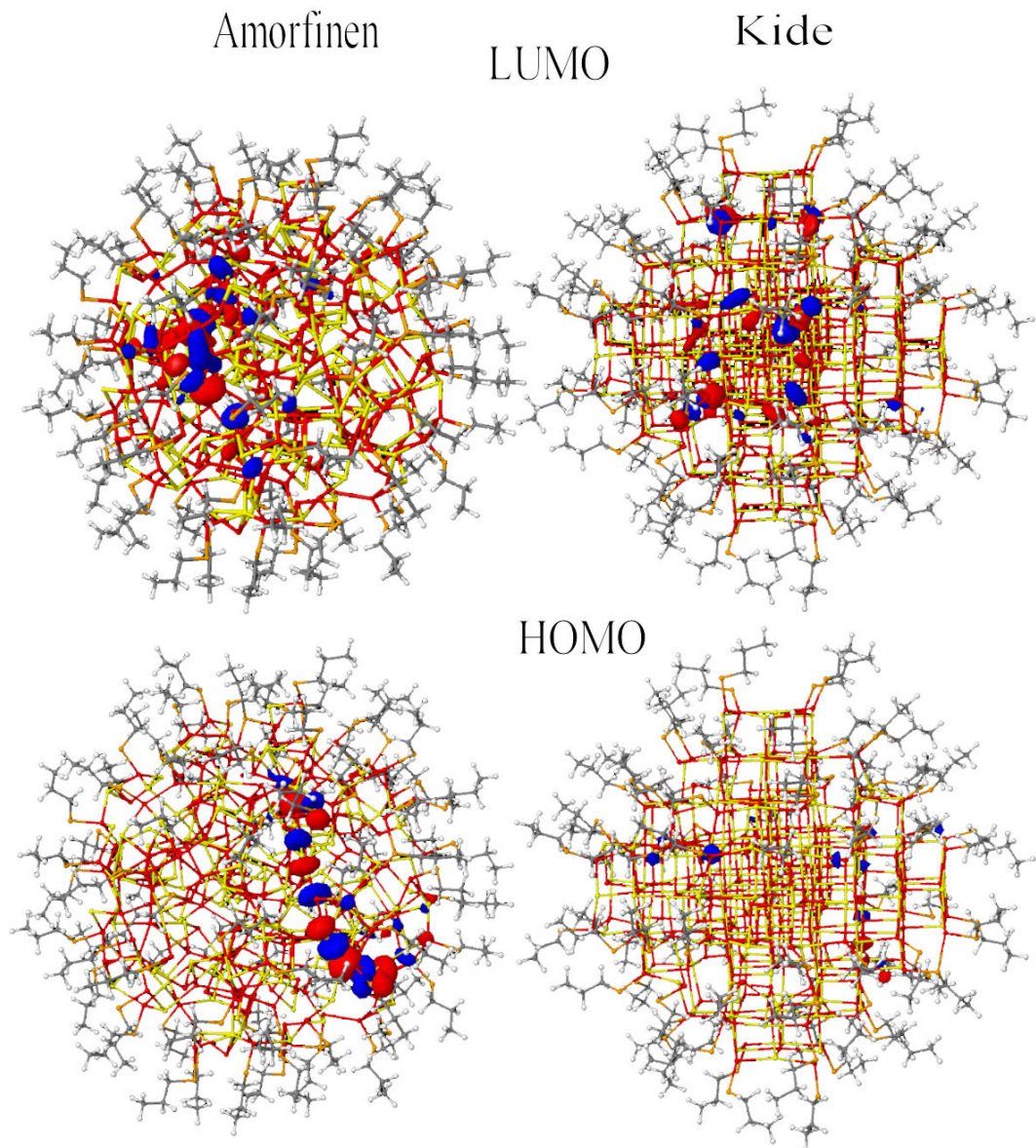
Kuva 6.28: Tilatiheydet $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -kiteiselle ja -amorfiselle nanopartikkelille.

$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkelien Baderin varaukset on esitetty kuvassa 6.29. Germaniumilla on kaksi eri varauksen arvoa kuten aikaisemilla nanopartikkeleilla. Nyt kuitenkin rikillä ei havaita kahta varausta kidemäisellä faasilla kuten nähtiin $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelilla.



Kuva 6.29: $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ nanopartikkelien efektiiviset Bader-varaukset (\circ yksittäiset varaukset, joilla jakauma on muodostettu)

$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkelin HOMO-LUMO orbitaalit ovat esitetty kuvassa 6.30. Edellisistä nanopartikkeleista poiketen amorfisen nanopartikkelin HOMO- ja LUMO-orbitaalit eivät ole painottuneet ryhmään vaan pinnalla vuorottelevaan Ge- ja Te-atomeihin. Kuten aikaisemmissakin nanopartikkeleissa HOMO-orbitaali koostuu selvästi pinta-atomeista ja LUMO-orbitaalissa on myös toisen kerroksen atomeita. Kideäisessä nanopartikkelissa LUMO-orbitaali on selvästi painottunut yhdelle (100)-tasolle kuten $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelissa. HOMO-orbitaali koostuu kahden (111)-tason läpi kulkeavasta Ge- ja Te-atomien ketjusta, joka ulottuu tasolla oleviin tiolaitteihin. Tämän orbitaalin lokalisaation aste on merkittävästi pienempi kuin muiden tässä työssä esiteltyjen tilojen.



Kuva 6.30: $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -nanopartikkelien HOMO-LUMO-orbitaalit. Värit kuten kuvassa 6.3.

6.4 Tulosten vertailu

Tutkittujen nanopartikkelien rakenteiden energiaerot on esitetty taulukossa 6.7. Kahden isoimman nanopartikkelin kohdalla nähdään faasien välisen energiaeron pienenevän puoleen koon mukana, mikä viittaa amorfisen nanopartikkelin muuttuvan stabiilimmaksi nanopartikkelin pienentyessä. $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelilla amorfisesta 22:n tiolaatin rakenteesta tuli energieettisesti edullisempi molekyyliidynamiikan jälkeen. Vastaavalle kidemäiselle nanopartikkelille ei suoritettu molekyyliidynamiikkaa, joten ei voida sanoa olisiko kidemäisen rakenteen energia myös pienentynyt ja olisiko se säilyttänyt kidemäisen rakenteen. Myöskin vastaavankokoisen nanopartikkelin energiaero täydellä peitolla suhteutettuna atomimäärään on huomattavasti suurempi kuin muilla geometriaoptimoinnilla saaduilla tuloksilla. Tässä tapauksessa kuitenkin kiteisen nanopartikkelin rakenne on lähtökohtaisesti erilainen ja simuloinnin myötä rakenne on huomattavasti deformatunut. Passivoinnissa käytettiin tällöin myös eri molekyyliä. Molekyyliidynamiikan jälkeisten $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteiden energiaero on myös huomattavasti suurempi kuin muiden. Tämä on seurausta kidemäisen nanopartikkelin huomattavasta relaksoitumisesta.

Taulukko 6.7: Nanopartikkelien faasien energiaerojen vertailu. Keskimmaisessä sarakkeessa on saatujen kokonaisenergioiden erotus ja oikean puoleisessa erotus on jaettu Ge- ja Te-atomien yhteenlasketulla määrällä N_{at} .

Nanopartikkeli	Energiaero (Cr.-Am.) [eV]	(Cr.-Am.)/ N_{at} [eV]
$\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\cdot 28(\text{SCH}_3)$	-2,93	-0,046
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}\cdot 48(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	-2,57	-0,015
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}\cdot 48(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$ *	-7,98	-0,047
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}\cdot 54(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	-3,40	-0,020
$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}\cdot 80(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	-8,47	-0,028
$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}\cdot 86(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	-11,94	-0,039

*Molekyyliidynamiikan jälkeen geometriaoptimoitu rakenne.

Tässä työssä saadut sidospituudet ja kiinteälle materiaalille käytettävät vertailuarvot löytyvät taulukosta 6.8. Kokeellisesti näytteiden sidospituuksia voidaan tutkia EXAFS-mittauksilla. GeTe-näytteissä esiintyy kuitenkin aina lokaaleja Ge-Ge rakenteita, joten kidemäisillä näytteillä havaitaan myös Ge-Ge sidoksia. Näitä sidospituuksia havaitaan myös tämän työn amorfisissa rakenteissa. GeTe:n ortorombisen rakenteen kahta eri Ge-Te sidospituutta havaitaan jokaisessa tutkitussa rakenteessa. Näiden sidospituuksien ero on kuitenkin pienempi kuin kokeellisesti määritettyjen näytteiden arvot. Amorfisen ja kiteisen faasin erot ovat selvästi nähtävissä sidospituuksista $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteiden välillä. Koska tulokset on laskettu keskiarvoista, (111)-pinnan poikkeavat arvot voivat olla seurausta siitä, että tiolaatit liikkuvat pinnalla ja kahden lyhyimmän sidoksen pituudet vaihtelevat.

Taulukko 6.8: GeTe-rakenteiden sidospituuksien vertailu.

Sidos [Å]	Ge-Ge	Ge-Te
(111)-pinta	-	2,89 / 3,22 / 3,37
(100)-pinta	-	2,98 / 3,13 / 3,43
Kide $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}\cdot 48(\text{S}(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	-	2,92 / 3,10 / 3,28
Kiinteän kiteen GeTe:n vertailu arvoja	2,46**	2,80** / 3,14** / 3,00*
Amorf. $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}\cdot 48(\text{S}(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$	2,68	2,84
Kiinteän amorfisen GeTe:n vertailu arvoja	2,60*	2,78*

*Laskennalliset tulokset J.Akolan ja R.O. Jonesin artikkelista [35]

**Kokeellisia tuloksia EXAFS menetelmällä [36]

Tässä työssä tutkittujen nanopartikkelien energia-aukot on koottu taulukkoon 6.9. HOMO-LUMO-aukon pieneneminen on selvästi nähtävissä nanopartikkelin koon kasvaessa. Merkittävää on myös huomata energia-aukon huomattava suureneminen amorfisessa faasissa molekyyldynamiikan myötä. Kun taas kidemäisen faasin energia-aukko pysyy käytännössä vakiona. Saadut energia-aukon arvot ovat pienempiä kuin kokeellisesti saadut tulokset, mutta tämä oli odotettavaa, koska DFT-laskenta aliarvio energia-aukon suuruutta systemaattisesti [38].

Varausanalyysistä havaitaan Ge-atomeilla olevan aina kahta eri varausta. Pienempi arvo on seurausta Ge-atomeista, jotka muodostavat vain sidoksia Te-atomeihin. Suurempi arvo seuraa pinnalla olevista Ge-atomeista, jotka muodostavat sidoksia sekä Te- että S-atomeihin. Jokaisella nanopartikkelilla ja faasilla telluurilla ja hiilellä havaitaan selkeästi yksi varauksen arvo. $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\cdot 22(\text{SCH}_3)$ -rakenteen varausjakoumassa havaitaan eniten hajontaa germaniumilla toisin kuin isommilla nanopartik-

Taulukko 6.9: Nanopartikkelien HOMO-LUMO energia-aukon tulokset.

Rakenne	Energia-aukko [eV]
$\text{Ge}_4\text{Te}_4 + 4$ metyylioliolaattia	1,23
Ge_4Te_4	1,91 / 1,45*
$\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$, kide	1,22
$\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$, amorfinen	0,59
$\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32} + 28$ metyylioliolaattia, kide	0,62
$\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32} + 28$ metyylioliolaattia, amorfinen	0,78
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79} + 48$ propyylioliolaattia, kide	0,33
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79} + 48$ propyylioliolaattia, amorfinen	0,51
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79} + 48$ propyylioliolaattia, kide	0,32 (MD)
$\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79} + 48$ propyylioliolaattia, amorfinen	0,72 (MD)
$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140} + 80$ propyylioliolaattia, kide	0,10
$\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140} + 80$ propyylioliolaattia, amorfinen	0,15
Vertailu arvoja kiinteille kiteille**	0,1-0,15 (NaCl) 0,73-0,95 (ortoromb.)
Vertailu arvoja kiinteille amorfiselle***	0,8

* Laskennallinen tulos [37], ** Kokeelliset tulokset [26], *** Kokeelliset tulokset [30]

keleilla. Amorfisilla nanopartikkeleilla rikillä havaitaan kahta eri varauksen arvoa. Suuremmalla näistä on kuitenkin huomattavasti suurempi painoarvo, jota havaitaan myös kiteisillä nanopartikkeleilla. Kahdella kiteisillä nanopartikkelilla havaitaan vain suurempaa varauksen arvoa rikille. Kiteisellä $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelilla havaitaan molekyyliidynamiikan jälkeen vastaavia varauksen arvoja rikille kuin amorfisessa faasissa, mutta varauksien painoarvot ovat yhtä suuret. Kun tätä nanopartikkeliä tarkasteltiin huomattiin rikin pienemmän varauksen olevan seurausta S-atomeista, jotka ovat sitoutuneet useampaan Ge-atomiin eli kidemäisen nanopartikkelin tapauksessa ontolle paikalle. Suurempi varauksen arvon on taas seurausta tilanteesta, jossa S-atomi on sitoutunut yhteen Ge-atomiin.

Nanopartikkelien HOMO- ja LUMO-orbitaaleista nähdään systemaattisesti, että ne ovat lokalisoituneet kahden pintakerroksen atomeihin. Erityisesti amorfisilla nanopartikkeleilla HOMO-orbitaali muodostuu pinta-atomeista ja LUMO-orbitaaleissa painoarvoa on myös toisen kerroksen atomeilla. Suuremmilla nanopartikkeleilla nähdään kidemäisellä faasilla HOMO-orbitaalien sijoittuvan (111)-tasolle ja LUMO-orbitaalien (100)-tasolle. HOMO- ja LUMO-orbitaaleihin vaikuttaviin Ge-atomeihin sitoutuneilla S-atomeilla havaitaan myös painoarvoa orbitaaleihin, mutta selvästi suurin painoarvo on Ge- ja Te-atomeilla.

7. YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kalkogenidinanopartikkeleja ja vastaavien yhdisteiden pintoja laskennallisilla menetelmillä. Työn kahdessa ensimmäisessä luvussa käsiteltiin laskentamenetelmien taustoja lähtien liikkeelle elektronirakenteen ratkaisemisesta Schrödingerin yhtälön avulla. Erityisesti painotettiin tiheysfunktionaaliteoriaa, johon käytetyt laskentaohjelmat CPMD ja CP2K pohjautuvat. Jälkimmäisessä luvussa käsiteltiin molekyyliidynamiikan perusteita ja *ab initio*-molekyyliidynamiikkaan pohjautuvia CP-MD ja BO-MD -menetelmiä, joilla työssä mallinnettiin pintoja ja nanopartikkeleita.

Työssä tutkittava puolijohdemateriaali GeTe kuuluu kalkogenidipohjaisiin yhdisteisiin, jotka soveltuvat faasimuutosmuisteissa käytettäviksi materiaaleiksi. Tästä syystä nanopartikkelien tapauksessa tutkittiin erityisesti kidemäisen ja amorfisen faasin eroja. Työssä aloitettiin pienimmästä mahdollisesta $2 \times 2 \times 2$ -rakenteesta ja kasvattaen nanopartikkelin kokoa aina $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}$ -rakenteeseen asti. Simuloinneissa nanopartikkelit passivoitiin tiolaateilla. Erityisesti $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -kokoisille nanopartikkeleille suoritettiin simulointisarja, jossa tutkittiin metyyliolaattien määrän vaikutusta nanopartikkelin ominaisuuksiin. Tästä isompien nanopartikkelien tapauksessa suoritettiin vain täyden propyyliolaattipeiton simulointeja, joista kompositiolle $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79} \cdot 48(\text{S}2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$ suoritettiin 25 ps:a molekyyliidynamiikkaa.

Työssä suoritettiin myös kidemäisen GeTe-rakenteen (100)- ja (111)-pintojen tarkastelua passivoituina. Tuloksena havaittiin (111)-pinnan olevan aktiivisempi, mutta myös samalla paljaan pinnan muodostuminen on energeettisesti kalliimpaa kuin (100)-pinnan. Kummallekin pinnalle suoritettiin 20 ps:a molekyyliidynamiikkaa. Tämän jälkeen kummallakin pinnalla havaittiin kahta sidospituutta Ge-Te pareille. Selkeämmin tämä on havaittavissa (111)-pinnalla. Nämä kaksi sidospituutta vastaavat ortorombisen GeTe-rakenteen sidospituuksia. Pintojen tapauksessa havaittiin tiolaatin rikin sitoutuvan (111)-pinnalla ontolle paikalle, muodostaen kaksi lyhyttä ja yhden pitkän sidoksen. Tämä vastaa ortorombista GeTe-rakennetta, jossa jokaisella atomilla on kolme lyhyttä ja kolme pitkää sidosta. Tämä on seurausta siitä, että sekä telluuri että rikki ovat kummatkin kalkogeenejä. (100)-pinnalla tiolaatti sitoutui yhteen Ge-atomiin eikä ortorombista rakennetta havaittu germaniumin ja rikin välillä.

Nanopartikkelien molekyyliidynamiikan jälkeen havaittiin amorfisten $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}$ -nanopartikkelien muodon muuttuvan huomattavasti 300 K:n lämpötilassa, kun taas $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkeli säilytti alkuperäisen pallomaisen rakenteensa molekyyliidynamiikan jälkeen. Nanopartikkeleille tehdyn tilatiheyksien arvioinnin pohjalta nähdään, että tiolaateilla ei ole merkitystä energia-aukon läheisiin tiloihin. Huomattavin seuraus tilatiheyteen passivoinnista havaittiin $-8 - -4$ eV etäisyydellä fermienergiasta, joka on seurausta passivoinnissa käytetyn molekyylin hiiliatomien p-orbitaaleista. HOMO-LUMO-orbitaaleja tarkasteltaessa havaittiin tilojen olevan lokalisoituneen nanopartikkelien pintakerroksiin. Tilat muodostuvat suurimmalta osin Ge- ja Te-atomien atomiorbitaaleista. Isoimmissa kidemäisissä nanopartikkeleissä havaittiin LUMO-orbitaalien olevan (111)-tasolla ja HOMO-orbitaalien olevan (100)-tasolla.

Kidemäisellä nanopartikkelilla havaittiin vastaavia Ge-Te sidospituuksia kuin pinoilla. Nanopartikkelin (111)-pinnalle asetettujen propyyliolaattien Ge-S sidospituuksien havaittiin olevan lähempänä (100)-pinnan sidospituuksia, vaikka rakenteesta nähdään propyyliolaattien suosivan sitoutumista kahteen Ge-atomiin, jota tapahtui (111)-pinnalla. Faasien välillä havaittiin kiinteillä jatkuvilla materiaaleilla havaittu ero faasien sidoksissa, jossa amorfisessa faasissa oli huomattava määrä Ge-Ge sidoksia, joita ei periaatteessa havaita kidemäisessä faasissa. Kuitenkin kummallakin faasilla havaittiin vastaavia Ge-S sidospituuksia.

Kahden isoimman nanopartikkelin välillä havaitaan faasien välisen energiaeron puolittuvan nanopartikkelin koon pienetessä, joka kertoo amorfisen faasin tulevan stabiilimmaksi suhteessa kidemäiseen nanopartikkeliin koon pienentyessä. Kummallakin faasilla havaitaan energia-aukon huomattava pieneneminen nanopartikkelin koon kasvaessa. Kidemäisellä nanopartikkelilla muutos on $\text{Ge}_4\text{Te}_4\cdot 4\text{SCH}_3$ -rakenteen 1,23 eV energia-aukosta $\text{Ge}_{165}\text{Te}_{140}\cdot 80\text{S}(2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -rakenteen 0,10 eV arvoon. Amorfisella materiaalilla on odotetusti suurempi energia-aukko, mutta ero näyttää pienenevän geometriaoptimoiduilla rakenteilla nanopartikkelin koon kasvaessa. Molekyyliidynamiikan jälkeen $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -rakenteella energia-aukko kasvoi huomattavasti amorfisella faasilla (0,21 eV), mutta kidemäisellä faasilla arvo pysyi käytännössä samana.

Bader-varausanalyysissä havaitaan germaniumilla aina kahta varausta. Näistä pienempi on seurausta Ge-atomeista, jotka muodostavat vain sidoksia Te-atomeihin, kun taas suurempi aiheutuu pinnalla olevista Ge-atomeista, jotka muodostavat sidoksia Te- ja S-atomeihin. Amorfisella rakenteella havaitaan rikillä aina kahta varauksen arvoa, joista suuremmalla on huomattavasti suurempi painoarvo. Kidemäisillä nanopartikkeleilla havaitaan pääsääntöisesti vain suurempaa varauksen arvoa rikille, mutta kidemäisellä $\text{Ge}_{92}\text{Te}_{79}$ -nanopartikkelilla havaitaan kummallakin varauksella yhtä suuret painoarvot. Tätä nanopartikkeliä tarkastelemalla havaittiin, että pienempi varauksen arvo on seurausta S-atomeista, joihin on sitoutunut useampi Ge-

atomi. Eli kideäisessä nanopartikkelissa on S-atomeita, jotka ovat ontolla paikalla. Suurempi rikin varauksen arvo on taas seurausta S-atomeista, jotka ovat sitoutuneet vain yhteen Ge-atomiin.

Työssä tehdyt simuloinnit antavat uutta tietoa tiolaattien sitoutumisesta GeTe-pinnoille sekä nanopartikkelien rakenteista passivoituina. Tilatiheysanalyysien tuloksista nähdään, että tiolaateilla ei ole vaikutusta GeTe-materiaalin tiloihin energia-aukon ympäristössä, jotka ovat merkittäviä materiaalin ominaisuuksille. Tässä työssä käsiteltyihin nanopartikkeleihin lisäselvitystä tarvitaan erityisesti pienimpien kideäisten ja suurimpien nanopartikkelien rakenteiden stabiilisuudesta. Tätä varten rakenteille on suoritettava molekyyldynamiikkaa. Kaikkiaan tehdyt simuloinnit antoivat uutta tietoa kalkokenidin nanopartikkelien tutkimustyötä varten, ja ne antavat uutta näkökulmaa myös nanopartikkelien synteessin kanssa työskenteleville kokeilijoille.

LÄHTEET

- [1] “Semiconducting metal chalcogenide aerogels,” <http://www.aerogel.org/>, viitattu 13.7.2011.
- [2] J. R. McBride, A. D. Dukes III, M. A. Schreuder, and S. J. Rosenthal, “On ultrasmall nanocrystals,” *Chemical Physics Letters*, vol. 498, no. 1-3, pp. 1 – 9, 2010.
- [3] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press, 4th ed., 2005.
- [4] M. Balkanski and R. F. Wallis, *Semiconductor Physics and Applications*. USA: Oxford University Press, 1st ed., 2000.
- [5] A. R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*. London: Pearson Education, 2nd ed., 2001.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford university press, 1st ed., 1989.
- [8] M. Levy, “Electron densities in search of hamiltonians,” *Phys. Rev. A*, vol. 26, pp. 1200–1208, Sep 1982.
- [9] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.
- [10] E. E. Lähteenkorva, *Materiaalifysiikka*, vol. 703. Jyväskylä: Suomenfyysikko-seura r.y., 1st ed., 1993.
- [11] S. Raoux and M. Wuttig, *Phase Change Materials*. New York: Springer Science+Business Media, 1st ed., 2009.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [13] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.

- [14] B. Kirchner, A. P. Seitsonen, J. Hutter, M. Boero, A. Curioni, A. Kohlmeyer, N. Nair, and W. Quester, “An ab initio electronic structure and molecular dynamics program - manual,” <http://www.cpmd.org/>, 2008.
- [15] J. Daintith, “A dictionary of physics,” *Oxford Reference Online*, 2009.
- [16] R. Schneider, A. Sharma, and A. Rai, *Introduction to Molecular Dynamics*, vol. 739 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin / Heidelberg, 2008.
- [17] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2471–2474, Nov 1985.
- [18] R. Vuilleumier, *Density Functional Theory Based Ab Initio Molecular Dynamics Using the Car-Parrinello Approach*, vol. 703 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin / Heidelberg, 2006.
- [19] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, “Theory of ab initio molecular-dynamics calculations,” *Phys. Rev. A*, vol. 44, pp. 6334–6347, Nov 1991.
- [20] J. Kolafa, “Time-reversible always stable predictor corrector method for molecular dynamics of polarizable molecules,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 3, pp. 335–342, 2004.
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [22] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, “Separable dual-space gaussian pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 1703–1710, Jul 1996.
- [23] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, “Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4174–4180, Feb 1993.
- [24] CPMD, “<http://www.cpmd.org/>.” Copyright MPI für Festkörperforschung, copyright IBM Corp 1990-2008.
- [25] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter, “Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach,” *Computer Physics Communications*, vol. 167, no. 2, pp. 103 – 128, 2005.
- [26] W. Welnic, “Electronic and optical properties of phase change alloys studied ab initio methods,” *RWTH Aachen University*, 2006.

- [27] H. M. Polatoglou, G. Theodorou, and N. A. Economou, “Bonding in cubic and rhombohedral GeTe,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, no. 5, p. 817, 1983.
- [28] J. Akola and R. O. Jones, “Structural phase transitions on the nanoscale: The crucial pattern in the phase-change materials Ge₂Sb₂Te₅ and GeTe,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 235201, Dec 2007.
- [29] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, and M. Takata, “Structural basis for the fast phase change of Ge₂Sb₂Te₅: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states,” *Applied physics letters*, vol. 89, no. 20, p. 201910, 2006.
- [30] S. K. Bahl and K. L. Chopra, “Amorphous versus crystalline gete films. iii. electrical properties and band structure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 2196–2212, 1970.
- [31] T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, and H. G. von Schnering, “Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 20, no. 10, p. 1431, 1987.
- [32] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, “A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density,” *Computational Materials Science*, vol. 36, no. 3, pp. 354 – 360, 2006.
- [33] A. Arnaldsson, W. Tang, S. Chill, and G. Henkelman, “<http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>,” University of Austin.
- [34] M. A. Caldwell, S. Raoux, R. Y. Wang, H.-S. Philip Wong, and D. J. Milliron, “Synthesis and size-dependent crystallization of colloidal germanium telluride nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 1285–1291, 2010.
- [35] J. Akola and R. O. Jones, “Structure of amorphous Ge₈Sb₂Te₁₁:GeTe-Sb₂Te₃ alloys and optical storage,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 134118, Apr 2009.
- [36] A. V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, and T. Uruga, “Local structure of crystallized GeTe films,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 3, pp. 382–384, 2003.
- [37] R. Natarajan and S. Ögüt, “Structural and electronic properties of Ge-Te clusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 235326, Jun 2003.
- [38] A. H. Edwards, A. C. Pineda, P. A. Schultz, M. G. Martin, A. P. Thompson, H. P. Hjalmarson, and C. J. Umrigar, “Electronic structure of intrinsic defects in crystalline germanium telluride,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 045210, Jan 2006.

LIITE 1: LEVYN TEOREEMAN TODISTUS

Variaatioteorian mukaan kaikille systeemeille pätee seuraava relaatio [3]

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0. \quad (1)$$

Yhtäsuuruus eli perustilan energia E_0 saadaan vain perustilan aaltofunktiolla ψ_0 . Edellisen yhtälön tapauksessa ratkaisua etsitään antisymmetristen aaltofunktioiden joukosta. Tiheysfunktionaaliteorian tapauksessa rajoitutaan kuitenkin etsimään ratkaisua aaltofunktioista, jotka toteuttavat ehdon $\int d\mathbf{r} \psi^* \psi = n$ eli jotka tuottavat halutun tiheyden.

Perustilan ratkaisun löytäminen johtaa yhtälön minimoimiseen, joka voidaan esittää seuraavasti [7]

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2)$$

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{V}_{ee} + \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3)$$

Kun yhtälöön sovelletaan tiheyden rajoitetta saadaan

$$E_0 = \min_n \left(\min_{\psi \rightarrow n} \left\{ \langle \psi | \hat{V}_{ee} + \hat{T} | \psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\} \right) \quad (4)$$

$$E_0 = \min_n \left(\min_{\psi \rightarrow n} \left\{ \langle \psi | \hat{V}_{ee} + \hat{T} | \psi \rangle \right\} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right) \quad (5)$$

$$E_0 = \min_n \left(F[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right). \quad (6)$$

Yllä olevassa yhtälössä $F[n]$ on Levyn teorian mukainen funktionaali [9]

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \left\{ \langle \psi | \hat{V}_{ee} + \hat{T} | \psi \rangle \right\}. \quad (7)$$

Nyt ratkaisussa rajoitutaan aaltofunktioihin, jotka tuottavat N :n varauksen systeemin tiheyden n eli $\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N$. Tässä tapauksessa puhutaan N -esitettävästä tiheydestä, kun taas Hohenbergin-Kohnin tarkastelu rajoittuu ulkoisen potentiaalin avulla saataviin tiheyksiin.