

Jäähdytysnopeuden vaikutus amorfisen
indiumoksidin järjestyneisyyteen

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2025
Valtteri Alitupa
Tarkastajat:
Marko Punkkinen
Antti Lahti

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

*Aleksandralle ja Iljalle, joiden hymy ja silmien valo sulattaa isän sydämen
paremmin kuin yksikään ab initio MD simulaatio kiteisen rakenteen.*

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Alitupa, Valtteri Jäähdytysnopeuden vaikutus amorfisen indiumoksidin järjestyneisyyteen

Pro Gradu, 57 s.

Fysiikka

Heinäkuu 2025

Amorfinen indiumoksidi on laajasti puolijohdeteollisuudessa käytetty materiaali, jonka ominaisuuksiin kuuluvat hyvän sähkönjohtokyvyn lisäksi mm. hyvä läpinäkyvyys näkyvän valon aallonpituuksilla ja matalan lämpötilan vaativa käsittely. Seostamattoman ja stoikiometrisen indiumoksidin (In_2O_3) sähkönjohtokyvyn on kokeellisesti havaittu kasvavan rakenteen muuttuessa kiteisestä amorfiseksi. Ilmiön teoreettista selitystä voidaan tutkia *ab initio* molekyyldynaamisilla (MD) simulaatioilla tarkastelemalla amorfisen In_2O_3 :n lokaaleja rakenteita erilaisilla kiteisyysosuuksilla.

Tutkielmassa tarkastellaan *ab initio* MD simulaatioiden taustalla vaikuttavia teorioita, kuten tiheysfunktioaaliteoriaa (DFT) ja pseudopotentiaaleja. Tutkielmassa tutustutaan myös MD simulaatioita suorittavan VASP-ohjelmiston keskeisiin menetelmiin, joita käytetään aaltofunktioiden optimointiin ja tilojen miehitysten määrittämiseen. Tämän lisäksi tutkielmassa tarkastellaan amorfiselle In_2O_3 :n VASP-ohjelmalla suoritettua laskennallista tutkimusta, jossa amorfista rakennetta jäähdytettiin eri suuruisilla jäähdytysnopeuksilla erilaisten kiteisyysosuuksien mallintamiseksi.

Simulaatioiden tulosten pohjalta havaittiin amorfisen In_2O_3 :n lokaalien polyedrojen muodostavan eniten yhteiskulmaisia rakenteita niillä jäähdytysnopeuksilla, joita vastaavilla kokeellisilla tuloksilla amorfisen In_2O_3 :n sähkönjohtokyky oli suurin. Tuloksista havaittiin myös yhteiskulmaisten rakenteiden osuuden jäävän laskennallisessa tutkimuksessa pienemmäksi kuin vastaavissa, aikaisemmissa amorfiselle In_2O_3 :n suoritetuissa *ab initio* MD simulaatioissa.

Asiasanat: Amorfinen indiumoksidi, DFT, *ab initio* MD, molekyyldynamiikka, VASP

Sisällys

Johdanto	1
1 Teoria	2
1.1 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)	2
1.1.1 RMM-DIIS menetelmän toimintaperiaate	5
1.1.2 Tilojen miehitys ja vapaaenergia	7
1.2 Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)	10
1.3 Yleinen gradienttiapproksimaatio (GGA)	15
1.3.1 PBE-funktionaali	18
1.4 Pseudopotentiaalit ja PAW-menetelmä	19
1.5 Molekyylidynamiikka (MD)	22
1.5.1 Periodiset reunaehdot	23
1.5.2 Atomipaikkojen ja nopeuksien määrittäminen	25
1.5.3 Termostaatti	27
1.5.4 Voimien määrittäminen	29
2 Laskennallinen tutkimus	30
2.1 Alkutoimenpiteet	31
2.2 Jäähdytysnopeuslaskut	34
2.2.1 Polyedrien rakenteen määrittäminen	36
2.2.2 Efektiivinen koordinaatioluku ja keskimääräiset etäisyydet	38
2.2.3 Jäähdytysnopeuslaskujen tulosten tarkastelu	39
2.2.4 Yhteisten lähinaapureiden lukumäärä	43
2.2.5 InO ₆ -polyedrien välisten yhteiskulmaisten osuus	50
2.3 Johtopäätökset	52
3 Kiitokset	53

Johdanto

Vain harvoilla materiaaleilla on sekä hyvä sähkönjohtokyky että hyvä läpinäkyvyys näkyvän valon aallonpituuksilla [1]. Tällaisia materiaaleja, joihin myös indiumoksidi kuuluu, kutsutaan yleisesti nimellä läpinäkyvät sähköä johtavat oksidit (engl. transparent conducting oxides (TCO)). TCO-materiaaleilla on yleisesti suhteellisen pieni varauksenkuljettajien liikkuvuus μ (engl. mobility) verrattuna perinteisiin puolijohdemateriaaleihin, kuten kiteiseen piihin, mutta liikkuvuutta ja sähkönjohtavuutta voidaan TCO-materiaaleissa merkittävästi parantaa seostamalla niihin muiden alkuaineiden atomeja (engl. dope) [1]. Indiumoksidia voidaan muokata johteeksi, puolijohteeksi tai jopa eristeeksi, minkä vuoksi se on tällä hetkellä parhaimpia TCO-materiaaleja [2]. TCO-materiaaleja käytetään laajasti osana fotosähköisiä komponentteja, joissa niiltä vaadittavia ominaisuuksia ovat mm. hyvä sähkönjohtokyky, kasvatus alhaisessa lämpötilassa ja materiaalien rajapintojen stabilointi [3].

Amorfisten metallioksidipuolijohteiden käyttöä ohutkalvotransistoreissa on tutkittu laajasti johtuen niiden tasakoosteisuudesta ja mahdollisuudesta matalan lämpötilan käsittelyille [4]. Amorfisen indiumoksidin käyttäminen ohutkalvotransistoreissa mahdollistaa mm. korkean suorituskyvyn saavuttamisen vaihtoehtoisilla lämpökäsittelytavoilla, kuten UV-käsittelyllä, ja matalimmilla valmistuskustannuksilla perinteisiin menetelmiin verrattuna [5, 6]. Indiumoksidia hyödyntäviä ohutkalvotransistoreja on mahdollista käyttää mm. korkean resoluution näytöissä johtuen niiden hyvästä virranohjauskyvystä [7]. Muun muassa sinkillä ja galliumilla dopatun amorfisen indiumoksidin varauksenkuljettajien liikkuvuuden μ on havaittu olevan merkittävästi parempi kuin amorfisella piillä ja melkein yhtä suuri kuin vastaavalla kiteisellä rakenteella [8, 9].

Amorfisen indiumoksidin teoreettisessa tarkastelussa ja kokeellisten tulosten ymmärtämisessä molekyyliidynaamiset (MD) simulaatiot ovat avainasemassa. Stoikiometrisen indiumoksidin (eli $\text{In}_2\text{O}_3:n$) aikaisemmat klassiset MD simulaatiot ovat

osoittaneet elektronien efektiivisen massan m_e^* vaihtelevan vain vähän kiteisen ja amorfisten rakenteiden välillä [10]. Näin ollen Druden mallin mukaan amorfisen metallioksidipuolijohteen elektronin liikkuvuuteen suuremmin vaikuttavia tekijöitä ovat mm. amorfisen materiaalin tiheys, kiteisyysaste ja metallikationeiden avaruudellinen asettautuminen ja klusteroituminen [11]. Tässä tutkielmassa tarkastellaan *ab initio* MD simulaatioiden avulla stoikiometrisen In_2O_3 :n mikrotason rakenteiden muuttumista kiteisen ja amorfisten rakenteiden välillä sekä pyritään MD simulaatioiden tulosten pohjalta selittämään indiumoksidin kokeellisesti havaittua varauksenkuljettajien liikkuvuuden voimakasta kasvua rakenteen muuttuessa kiteisestä amorfiseksi. Tämän lisäksi tutkielma tarkastelee teoreettisessa kiinteän olomuodon fysiikassa käytetyn VASP-ohjelmiston keskeisimpiä toimintaperiaatteita *ab initio* MD simulaatioille. Kaikki teoriaosion yhtälöt on annettu atomisissa yksiköissä, jonka mukaan $\hbar = m_e = e = 1$.

1 Teoria

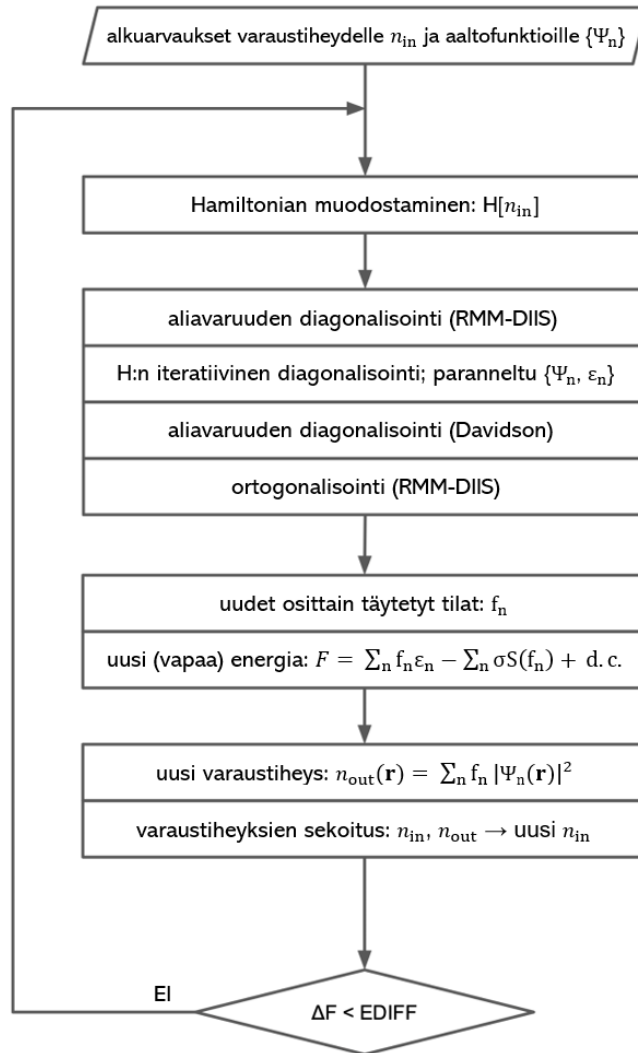
1.1 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)

VASP on ohjelmistopaketti niin kutsuttujen kvanttimekaanisten *ab initio* MD simulaatioiden toteuttamiseen pseudopotentiaalien, laajennetun aallon menetelmien ja tasoaaltofunktioiden avulla. VASP:n toiminta perustuu aaltofunktioista riippuvan vapaan energian käyttöön ja tarkan elektronisen perustilan määrittämiseen jokaiselle MD simulaation aika-askeleelle. Elektronisen perustilan saavuttamiseksi VASP käyttää muun muassa tehokkaita matriisien diagonalisointimenetelmiä ja Pulayn varaustiheyksien sekoitusta. [12]

VASP:n MD simulaatiot alustetaan systeemin rakenteen ja aaltofunktioiden määrittämällä. Aaltofunktiot voidaan joko luoda alkutilanteesta tai lukea valmiista, aiemmin lasketusta tiedostosta. Alustuksen jälkeen ohjelma laskee systeemin koko-

naisenergian (eli VASP:n tapauksessa vapaan energian), joka minimoidaan iteroimalla elektroniseen perustilaan, kunnes iteraatioiden välinen vapaaenergioiden erotus saavuttaa INCAR-tiedostoon syötetyn raja-arvon EDIFF. Kyseisestä elektroniseen perustilaan pyrkivästä iterointinnista käytetään yleisesti nimitystä itsekonsistenssinen kierto (engl. self-consistency cycle (SCC)) ja se suoritetaan jokaisen MD aika-askeleelle [12]. Itsekonsistenssinen kierron toimintaperiaate nähtävissä kaavio-kuvasta 1. Itsekonsistenssinen kierto perustuu kahteen sisäkkäiseen kiertoon, joista uloin optimoi varaustiheyden n ja sisempi kierto (Hamiltonian iteratiivinen diagonalisointi -osio) optimoi Kohn–Sham-orbitaalien aaltofunktiot ja ominaisenergiat [12]. Itsekonsistenssinen kierron aikana elektroneja käsitellään täysin kvanttimekaanisesti ja systeemin elektroninen perustila saadaan ratkaisemalla monikappaleisen systeemin Schrödingerin yhtälö. Monikappaleisen Schrödingerin yhtälön ratkaisemisessa käytetään apuna tiheysfunktionaaliteoriaa (DFT) ja Kohn-Sham (KS) yhtälöä. Tiheysfunktionaaliteoriasta ja Kohn-Sham yhtälön ratkaisemisesta kerrotaan tarkemmin luvussa 1.2. Elektronisen perustilan saavuttamisen jälkeen suoritetaan simulaatioiden molekyyldynaaminen vaihe, jossa lasketaan ja päivitetään systeemin partikkeleiden uudet paikkakoordinaatit Newtonin liikeyhtälöiden mukaisesti. Molekyyldynaamisesta simulaatiosta kerrotaan tarkemmin luvussa 1.5.

Kuvan 1 mukaisesti SCC:n ensimmäisessä vaiheessa muodostetaan Hamiltonian yhtälö varaustiheyden n_{in} avulla, jonka jälkeen optimoidut atomiorbitaalien aaltofunktiot ja niitä vastaavat energiat saadaan ratkaistua iteratiivisella diagonalisoinnilla. VASP käyttää iteratiiviseen diagonalisointiin kahta menetelmää; Davidsonin algoritmia ja jäännösminimointimetodia suoralla aliavaruuden iteratiivisella inver-siolla (engl. Residual Minimization Method with Direct Inversion in the Iterative Subspace (RMM-DIIS)) [12]. Iteratiivista diagonalisointia ei suoriteta kaikille Kohn-Sham yhtälön ominaisfunktioille, vaan ainoastaan matalimpien energioiden ominaisfunktioiden lineaarikombinaatioille. Iteratiivisesti diagonalisoitavien ominais-



Kuva 1. SCC:n toimintaperiaate [13]

funktioiden määrää säädellään INCAR-tiedoston parametrilla NBANDS [12].

Iteratiivinen diagonalisointi perustuu jäännösvektorin (engl. residual vector) $|R_n\rangle$ käyttöön, joka määritellään kaavalla

$$|R_n\rangle = (\mathbf{H} - E)|\psi_n\rangle \quad (1)$$

jossa ψ_n on valitun orbitaalin aaltofunktio, \mathbf{H} Hamiltonian ja

$$E = \frac{\langle \psi_n | \mathbf{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}. \quad (2)$$

Jäännösvektori $|R_n\rangle$ lisätään aaltofunktioon riippuen käytettävästä menetelmästä (RMM-DIIS tai Davidsonin algoritmi). Koska tutkielman laskuissa on käytetty RMM-DIIS menetelmää, tarkastelemme sitä tarkemmin seuraavassa luvussa 1.1.1.

Aaltofunktioiden diagonalisoinnin jälkeen määritellään systeemin tilojen miehitys f_n ja vapaaenergia F . Tilojen miehitystä ja vapaaenergian laskemista tarkastellaan tarkemmin luvussa 1.1.2. Itsekonsistisen kierron lopuksi määritellään tilojen miehitysten f_n ja optimoitujen aaltofunktioiden avulla uusi varaustiheys $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$. Lopuksi VASP suorittaa varaustiheyksien sekoituksen, jossa uusi varaustiheys $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ sekoitetaan kierron alkuperäisen varaustiheyden $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ kanssa mahdollista seuraavaa SCC:n iteratiivista kiertoa varten. Sopivalla varaustiheyksien sekoituksella nopeutetaan energian konvergoitumista ja estetään niin kutsuttu varauksen hölskyminen (engl. charge sloshing) [12]. Varauksen hölskyminen tarkoittaa tilannetta, jossa varaus vaihtelee useassa samassa tilassa eri iteraatioiden välillä saavuttamatta todellista perustilaa.

1.1.1 RMM-DIIS menetelmän toimintaperiaate

RMM-DIIS menetelmä perustuu jäännösvektorin $|R_n\rangle$ normin minimoimiseen, kunnes annettu raja-arvo on saavutettu [12]. Menetelmän alkaa jäännösvektorin $|R_n\rangle$ esikäsitteilyllä optimoitavalle orbitaalin aaltofunktiolle ψ_n^0 seuraavan kaavan mukai-

sesti;

$$K|R_n^0\rangle = K|R(\psi_n^0)\rangle, \quad (3)$$

jossa jäännösvektori $|R(\psi_n^0)\rangle$ on kaavalla (1) laskettu jäännösvektori aaltofunktiolle ψ_n^0 ja K esikäsitteilyfunktio (engl. preconditioning function). Optimoitavan aaltofunktion yläindeksi kuvaa iteraation indeksii. VASP:n käyttämän esikäsitteilyfunktion K tarkempi kuvaus ja tarkastelu löytyy lähteestä [14]. Esikäsitteilyn tarkoituksena on löytää sellainen matriisi, joka kerrottuna aaltofunktiota vastaavalla jäännösvektorilla $|R_n\rangle$ antaa aaltofunktion ψ_n tarkan virheen [12].

Esikäsitteilyn jälkeen alkaa iteratiivinen vaihe, jossa alkuperäisestä aaltofunktiosta ψ_n^0 muodostetaan esikäsitteilyn tuloksena saadun suunnan mukaan yriteaaltofunktio kaavalla

$$\psi_n^M = \psi_n^{M-1} + \lambda K|R_n^{M-1}\rangle, \quad (4)$$

jossa M on nykyisen iteraation järjestysluku (ensimmäisellä iteratiivisella kierroksella $M = 1$) ja λ on yriteaskelpitus (engl. trial step). Askelpitouden λ valinnalla on RMM-DIIS menetelmässä keskeinen rooli ja sopiva arvo λ :lle on väliltä $0,1 - 1,0$ [13]. Uudelle yriteaaltofunktiolle ψ_n^1 lasketaan kaavoilla (1) ja (2) uusi jäännösvektori R_n^1 . Alkuperäisestä- ja yriteaaltofunktiosta, ψ_n^0 ja ψ_n^1 , muodostetaan lineaarikombinaationa uusi aaltofunktio $\bar{\psi}^M$, joka on muotoa

$$|\bar{\psi}^M\rangle = \sum_{i=0}^M \alpha_i |\psi_n^i\rangle, \quad (M = 1), \quad (5)$$

ja jota vastaava jäännösvektori $|\bar{R}^M\rangle$ on vastaavasti muotoa

$$|\bar{R}^M\rangle = \sum_{i=0}^M \alpha_i |R_n^i\rangle, \quad (M = 1), \quad (6)$$

Uuden aaltofunktion $\bar{\psi}^M$ kertoimet $\{\alpha_i | i = 0, \dots, M\}$ on valittu niin, että ne minimoivat aaltofunktiota vastaavan jäännösvektorin $|\bar{R}^M\rangle$. Jos minimoinnin raja-arvoa ei ole vielä saavutettu, suoritetaan uusi iteratiivinen kierto ($M = 2$) ja määritellään

uusi yriteaaltofunktio kaavalla (4) käyttäen edellisellä kierrolla lineaarikombinaatio-
na saatua aaltofunktiota. Tätä jatketaan, kunnes minimoinnin raja-arvo tai INCAR-
tiedostossa määritelty iteraatioiden maksimilukumäärä on saavutettu. Lopuksi al-
kuperäinen atomiorbitaalin aaltofunktio ψ_n^0 korvataan minimoitua jäännösvektoria
 $|\bar{R}^M\rangle$ vastaavalla aaltofunktiolla $\bar{\psi}^M$ ja koko RMM-DIIS prosessi suoritetaan uudes-
taan seuraavalle aaltofunktiolle ψ_{n+1}^0 .

1.1.2 Tilojen miehitys ja vapaaenergia

Kiinteän aineen ominaisuuksia tarkasteltaessa yksi tärkeimmistä määriteltävistä
suureista on vyörakenne-energia (engl. band-structure energy), jonka oletusarvo saa-
daan laskettua integraalina kaikkien Kohn–Sham-orbitaalien yli seuraavan kaavan
mukaisesti;

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{\text{Fermi}}) d\mathbf{k}, \quad (7)$$

jossa Ω_{BZ} on Brilloun-vyöhykeen tilavuus, $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ Kohn–Sham-orbitaalin ominaisener-
gia, ϵ_{Fermi} Fermi-energia ja $\Theta(x)$ Diracin askelfunktio [13]. Askelfunktio kuvaa tilan
miehitystä ja sen arvo on 1 miehityille tiloille (kun $x \leq 0$) ja 0 miehittämättömille
tiloille (kun $x > 0$). Laskentatehon säästämiseksi kaavan (7) integraali Brilloun-
vyöhykeen yli voidaan diskretisoida käyttämällä k -pisteverkostoa ja pisteitä vastaa-
via painokertoimia w_k [15]

$$\frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} d\mathbf{k} \longrightarrow \sum_k w_k, \quad (8)$$

k -pisteiden määrä, koordinaatit ja painokertoimet w_k on määritelty VASP-ohjelmaan
syötettävässä KPOINTS-tiedostossa.

Askelfunktiosta $\Theta(x)$ johtuen kaava (7) konvergoituu hitaasti, sillä miehitys vaih-
telee 1 ja 0 välillä lähellä Fermi-tasoa. Tämän vuoksi askelfunktion $\Theta(x)$ sijaan on
parempi käyttää jotain hienovaraisempaa funktiota $f(x)$ konvergoitumisen nopeut-
tamiseksi. [12, 13]

VASP-ohjelmassa hitaan konvergoitumisen ongelma voidaan ratkaista kahdella eri tavalla; käyttämällä lineaarista tetraedri (LT) menetelmää tai niin kutsuttuja äärellisen lämpötilan pehennysmetodeja (engl. finite temperature smearing methods) [12]. LT menetelmä perustuu k -pisteavaruuden jakamiseen tetraedreiksi, jonka jälkeen yksittäisten elektronien energiat $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ interpoloidaan lineaarisesti tetraedrin k -pisteiden välillä. Tällä tavoin integraali vyörakenne-energialle saadaan laskettua analyttisesti jokaiselle tetraedrille ja lopuksi yksittäisten tetraedrien integraalit lasketaan yhteen [16, 17]. Koska LT menetelmässä energiat on lineaarisesti interpoloitu k -pisteiden välillä, tilojen miehitykset voidaan määrittää askelfunktiolla

$$f_n(\mathbf{k}) = \Theta(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_{\text{Fermi}}), \quad (9)$$

Äärellisen lämpötilan pehennysmetodeissa tilojen miehitystä kuvaava askelfunktio on korvattu hienovaraisesti muuttuvalla funktiolla, kuten Fermi–Dirac funktiolla

$$f\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{\text{F}}}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{\text{F}}}{\sigma}\right) + 1} \quad (10)$$

tai Gaussian funktion integraalilla

$$f\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{\text{F}}}{\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_{\text{F}}}{\sigma}\right)\right), \quad (11)$$

joissa $\sigma = k_B T$ ja erf on Gaussinen virhefunktio, joka on muotoa

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (12)$$

Äärellisten lämpötilojen pehennysmetodien käytön seurauksena tilojen miehitykset eivät enää ole tarkasti määritellyt, vaan ne vaihtelevat Fermi-tason lähellä. Tästä johtuen kokonaisenergia ei enää ole elektronisessa perustilassa minimissään, jonka vuoksi se täytyy korvata yleisellä vapaalla energialla F , joka ottaa huomioon myös tilojen miehitysten f_n vaihtelun [18]. Vapaa energia saadaan laskettua kaavalla [13]

$$F = E - \sum_n \sigma S(f_n), \quad (13)$$

jossa E on DFT:lla saatu kaavan (36) mukainen kokonaisenergia, jossa on nyt otettu huomioon myös tilojen miehitykset f_n ja atomiydinten väliset vuorovaikutukset. Näin ollen vapaaenergia on kokonaisuudessaan muotoa

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \epsilon_n - E_H[n] + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{II} - \sum_n \sigma S(f_n), \quad (14)$$

jossa E_{II} on ionien (atomydinten) välinen Coulombisen vuorovaikutuksen energia, E_{xc} vaihto- ja korrelaatioenergia, V_{xc} vaihto- ja korrelaatiopotentiaali, $n(\mathbf{r})$ varaustiheys ja E_H Coulombin energia (kutsutaan myös Hartree-energiaksi [19]), joka on muotoa

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (15)$$

Kaavan (14) kokonaisenergiaa vastaavia termejä käsitellään tarkemmin luvussa 1.2. Kaavan (13) jälkimmäisen termin, niin kutsutun entropiatermin, funktio $S(f_n)$ määräytyy sen mukaan, kumpaa pehennysmetodia, Gaussista tai Fermi–Dirac tyyppistä, laskuissa käytetään. Kaavalla (13) voidaan myös laskea systeemin kokonaisenergia absoluuttisessa lämpötilassa ekstrapoloimalla äärellisen lämpötilan vapaaenergia nollan Kelvinin lämpötilaan ($\sigma \rightarrow 0$) kaavalla [13]

$$E_{\sigma=0} \approx \bar{E}(\sigma) = \frac{1}{2}(F(\sigma) + E(\sigma)). \quad (16)$$

Isolina ongelmina Gaussisessa ja Fermi–Dirac tyyppisessä pehennysmetodissa on voimalaskujen mahdollinen epätarkkuus ja σ parametrin suuri vaikutus energian $\bar{E}(\sigma)$ konvergoitumiseen [13]. Nollan Kelvinin perustilassa olevan systeemin voimia ei voida laskea, koska voimat lasketaan käyttäen kaavan (13) vapaata energiaa F (voimien laskemista käsitellään tarkemmin luvussa 1.5.4). Lisäksi huonosti valittu arvo parametrille σ voi saada aikaan sen, että energia $\bar{E}(\sigma)$ ei konvergoitu oikein. Sopivan σ parametrin valinta vaatii testailua eri σ parametrin arvoilla ja k -pisteiden määrällä.

Edellä mainitut ongelmat voidaan ratkaista käyttämällä Methfessel–Paxton menetelmää (MP), jossa askelfunktio on korvattu joukolla ortonormaaleja funktioita

[20]. MP menetelmässä kaavan (13) entropiatermin funktion $S(f_n)$ sijaan käytetään funktiota

$$S_N(x) = \frac{1}{2} A_N H_{2N}(x) \exp(-x^2) \quad (17)$$

ja osittain miehitetyille tiloille funktiota

$$f_N(x) = f_0(x) + \sum_m^N A_m H_{2m-1}(x) \exp(-x^2), \quad (18)$$

joissa H_m on m :n asteen Hermiten polynomi, $x = (\epsilon_n - \epsilon_F)/\sigma$ ja $f_0(x)$ kaavan (11) mukainen Gaussian funktio. A_m on normituskerroin ja se saadaan laskettua kaavalla

$$A_m = \frac{(-1)^m}{m! 4^{\frac{m}{2}} \sqrt{\pi}} \quad (19)$$

MP menetelmää käyttämällä kaavan (13) vapaan energian entropiatermi $\sum_n \sigma S_N((\epsilon_n - \epsilon_F)/\sigma)$ on pienempi verrattuna Gaussiseen tai Fermi–Dirac tyyppiseen pehmenysmenetelmään. Tämän vuoksi vapaa energia F poikkeaa nollan Kelvinin lämpötilaa vastaavasta perustilan kokonaisenergiasta $E_{\sigma=0}$ vain arvoa σ^{2N+1} vastaavan suuruusluokan verran. Näin ollen MP menetelmällä voidaan tarkasti laskea myös nollan Kelvinin lämpötilassa olevan systeemin hiukkasten voimat. [13]

VASP-ohjelma sisältää kaikki edellä mainitut tekniikat systeemin vyö rakenneenergian ja osittain täytettyjen tilojen laskemiseen. Tutkielman laskennallisessa osuudessa on käytetty Gaussista pehmenysmenetelmää parametrin arvolla $\sigma = 0,05$ laskentatehon säästämiseksi ja jäähtytyslaskujen k -pisteiden pienen määrän vuoksi.

1.2 Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)

Tiheysfunktionaaliteoria (eng. density functional theory (DFT)) on teoria, jonka mukaan mikä tahansa monikappaleisen systeemin ominaisuus, kuten kokonaisenergia, voidaan määrittellä varaustiheyden $n(\mathbf{r})$ funktionaalina varsinaisten aaltofunktioiden

sijaan. Kyseisen varaustiheyden funktionaalien olemassaolon todistivat alunperin Hohenberg ja Kohn, joiden tulosten pohjalta Kohn ja Sham kehittivät DFT:stä oikeille monikappaleisille systeemeille soveltuvan approksimaation [19]. DFT mahdollistaa suurienkin systeemien kvanttimekaanisen tarkastelun, sillä suurien ja moniulotteisten aaltofunktioiden sijaan laskuissa voidaan käyttää varaustiheyttä $n(\mathbf{r})$, joka riippuu vain kolmesta paikkakoordinaatista [21].

Hamiltonian systeemille, jossa on satunnainen määrä elektroneja ja joiden liikkeeseen vaikuttaa ulkoisen potentiaalin $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ lisäksi elektronien välinen Coulombin repulsiivinen voima, on muotoa

$$H = T + V + U, \quad (20)$$

jossa T on elektronien kineettinen energia, V on elektronien potentiaalienergia ulkoisen potentiaalin $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ vaikutuksesta ja U elektronien välisestä Coulombin vuorovaikutuksesta johtuva potentiaalienergia [22]. Hamiltonian yhtälön termit T ja U eivät riipu ulkoisesta potentiaalista $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ vaan ainoastaan elektronien määrästä N . Tämän vuoksi ne ovat samat kaikilla systeemeillä, joissa on N elektronia. Hohenberg-Kohnin ensimmäisen teoreeman mukaan systeemin elektroneihin vaikuttavan ulkoisen potentiaalin $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ määrittelee yksinomaan elektronien perustilan varaustiheys $n_0(\mathbf{r})$ (todistus lähteessä [22]). Tämän vuoksi kahdella systeemillä, joilla on erilaiset ulkoiset potentiaalit, ei voi olla samaa perustilan varaustiheyttä $n_0(\mathbf{r})$. Koska elektronien määrä N saadaan integroimalla varaustiheys $n(\mathbf{r})$ koko avaruuden yli,

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (21)$$

havaitaan, että kaavan (20) mukainen Hamiltonian yhtälö voidaan kokonaisuudessaan määrittellä perustilan varaustiheydellä $n_0(\mathbf{r})$ [23]. Tästä johtuen myös koko systeemin aaltofunktio Ψ sekä perus- että viritystiloille voidaan määrittellä perustilan varaustiheyden $n_0(\mathbf{r})$ avulla [19]. Koska systeemin kokonaisenergia E saadaan

Hamiltonian yhtälöstä kaavalla

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (22)$$

Hohenberg-Kohnin ensimmäisestä teoreemasta seuraa, että kokonaisenergia E (ja myös kaikki muut ominaisuudet) ovat varaustiheyden funktionaaleja [22].

Sijoittamalla Hamiltonian yhtälö (20) kaavaan (22), saadaan

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | T + V + U | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

jossa oikeanpuoleinen, ulkoisesta potentiaalista $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ riippuvaa termi on muotoa

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (23)$$

Vasemmanpuoleisen termin $\langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ kineettistä ja vuorovaikutusenergiaa kuvaavat termit T ja U riippuvat vain elektronien määrästä. Koska koko systeemin aaltofunktio Ψ on varaustiheyden $n(\mathbf{r})$ funktionaali, voidaan merkitä

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle, \quad (24)$$

missä $F[n(\mathbf{r})]$ (merkitään myös $F[n]$) on universaali, kaikille elektroneja sisältäville systeemeille samanlainen, funktionaali mille tahansa ulkoiselle potentiaalille $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ja elektronien määrälle N [22]. Ottamalla erikseen klassinen Coulombin energia, funktionaali $F[n]$ saadaan muotoon

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n] \quad (25)$$

missä $G[n]$ on $F[n]$:n tavoin universaali funktionaali. $G[n]$ voidaan jakaa kahteen osaan, joista molemmat ovat varaustiheyden $n(\mathbf{r})$ funktionaaleja.

$$G[n] = T_s[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (26)$$

missä $T_s[n]$ on systeemin keskenään vuorovaikuttamattomien elektronien kineettinen energia ja $E_{\text{xc}}[n]$ systeemin elektronien vuorovaikutuksen vaihto- ja korrelaatioenergia [24].

Kaavojen (24), (25) ja (26) avulla perustilan energian $E[n]$ lopullinen muoto on keskenään vuorovaikuttavien elektronien systeemille on

$$E[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (27)$$

Hohenberg-Kohnin toisen teoreeman mukaan energian minimikohta (eli perustilan energia E_0) saavutetaan perustilaa vastaavalla varaustiheydellä $n_0(\mathbf{r})$ [23]. Tästä johtuen energian kaavan (27) minimoimisen myötä saadaan selville perustilaa vastaava varaustiheys $n_0(\mathbf{r})$. Kaava (27) minimoidaan Lagrangian menetelmällä käyttäen rajoittavana tekijänä elektronien määrää N , eli kaavaa (21).

$$\delta \left[E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (28)$$

jossa Lagrangian parametri μ kuvaa kemiallista potentiaalia [24]. Sijoittamalla kaavaan (28) kaava (27), saadaan

$$\begin{aligned} \delta \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n] + E_{\text{xc}}[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] &= 0 \\ \implies \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu &= 0. \end{aligned}$$

Merkitsemällä

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (29)$$

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (30)$$

saadaan yhtälö yksinkertaisempaan muotoon

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (31)$$

Termiä $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ kutsutaan vaihto- ja korrelaatiopotentiaaliksi ja termiä $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ Kohn-Sham potentiaaliksi. [19, 24]

Koska termi $T_s[n]$ kuvaa keskenään vuorovaikuttamattomien elektronien kineettistä energiaa, havaitaan kaavan (31) vastaavan myös sellaista systeemiä, jossa vuorovaikuttamattomat elektronit liikkuvat ulkoisen potentiaalin $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ vaikutuksesta [24]. Näin ollen Schrödingerin yhtälö yksittäiselle elektronille i on muotoa

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (32)$$

jonka ratkaisu riippuu kaavan (30) mukaan vain vaihto- ja korrelaatiopotentiaalista $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, kun ulkoinen potentiaali $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tunnetaan (oikeissa systeemeissä ulkoinen potentiaali on pääosin atomiydinten aikaansaama). Kaavaa (32) kutsutaan yleisesti Kohn-Sham yhtälöksi [21]. Vaihto- ja korrelaatiopotentiaali sisältää myös elektronien väliseen vuorovaikutukseen, jonka vuoksi monikappaleongelman ratkaisemisessa voidaan käyttää apuna Schrödingerin yhtälöä vuorovaikuttamattomien elektronien systeemille.

Kaavalla (32) saatujen, keskenään ortogonaalisten, elektronien aaltoyhtälöiden ψ_i avulla saadaan selville systeemin varaustiheys, joka on muotoa

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (33)$$

jossa N on elektronien määrä.

Lopullinen perustilaa vastaava varaustiheys $n_0(\mathbf{r})$ saadaan selville iteratiivisella menetelmällä. Ensin valitaan jokin alkuarvaus varaustiheydelle $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$, jonka avulla saadaan määriteltyä kaavalla (30) Kohn-Sham potentiaali käyttäen sopivaa vaihto- ja korrelaatiopotentiaalia. Tämän jälkeen kaavalla (32) saadaan selville elektronien aaltoyhtälöt $\psi_i(\mathbf{r})$, joista vastaavasti kaavalla (33) varaustiheys. Laskettu varaustiheys on uusi alkuarvaus ja tätä jatketaan, kunnes varaustiheyden arvo ei enää muutu. Summaamalla yksittäisten elektronien ominaisenergiat ϵ_i , saadaan keskenään

vuorovaikuttamattomien elektronien systeemille kokonaisenergiaksi

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[n] + \int V_{\text{KS}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (34)$$

$$= T_s[n] + \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (35)$$

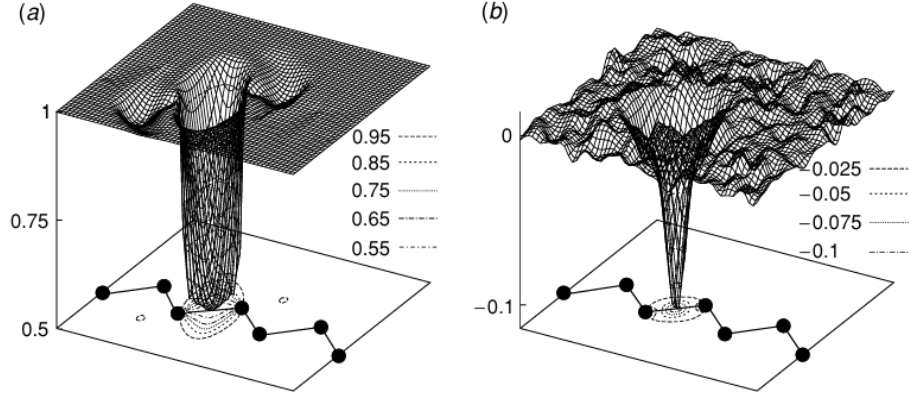
Jotta vuorovaikuttamattomien elektronien kokonaisenergian kaava (35) vastaisi vuorovaikuttavien elektronien systeemin kokonaisenergiaa, eli kaavaa (27), on siitä poistettava Coulombin energian kaksinkertaisen laskennan osuus sekä vaihto- ja korrelaatiopotentiaalin $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ sisältämä termi. Lisäksi siihen on lisättävä vaihto- ja korrelaatioenergia $E_{\text{xc}}[n]$. Näin ollen lopullinen kokonaisenergia on muotoa

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] - \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (36)$$

Koska osiossa tarkasteltava systeemi on yksinkertainen epähomogeeninen elektroni-kaasu, kaava (36) ei sisällä termejä atomiydinten välisestä vuorovaikutuksesta tai ota huomioon tyhjiä tai osittain täytettyjä tiloja, jotka vaikuttavat kokonaisenergiaan moniatomisissa systeemeissä.

1.3 Yleinen gradienttiapproksimaatio (GGA)

Vaihto- ja korrelaatioenergialla $E_{\text{xc}} = E_x + E_c$ ja -potentiaalilla V_{xc} on merkittävä rooli DFT:ssä ja vaihto- ja korrelaatioenergia E_{xc} on ainut funktionaali DFT:ssä, jota pitää approksimoida [25]. Vaihto- ja korrelaatiotermien tarkoituksena on pienentää kokonaisenergiaa kuvaten fysikaalisesti kahta elektronien välistä vuorovaikutusta; Paulin kieltoääntöä (vaihto-osuus) ja elektronien välistä repulsiivista Coulombin vuorovaikutusta (korrelaatio-osuus). Paulin kieltoääntöön mukaan kaksi elektronia, joilla on samansuuntaiset spinit, eivät voi jakaa samaa kvanttitilaa, jota havainnollistetaan muodostamalla jokaisen elektronin ympärille niin kutsuttu vaihtokuoppa (engl. exchange hole), jonka kanssa elektroni on vuorovaikutuksessa [19]. Vaihtokuopan alueella kahden elektronin, joilla on samansuuntaiset spinit, löytymisen todennäköisyys on nolla. Korrelaatiotermillä on pienempi vaikutus kokonaisenergiaan



Kuva 2. Havainnekuva vaihtotermin (a)) ja korrelaatiotermin (b)) vaikutuksesta pii-
sidoksen keskellä [26]. Kuvasta havaitaan vaihtotermin avulla olevan suurempi vaikutus
vaihto- ja korrelaatioenergiaan E_{XC} .

kuin vaihtotermin avulla, mutta se pitää ottaa huomioon erityisesti niiden elektronien
kohdalla, joilla on vastakkaismerkkiset spinit [19]. Vaihto- ja korrelaatioenergioiden
vaikutusta pii- ja korrelaatioenergioiden keskellä on havainnollistettu kuvassa 2

Kaksi yleisintä funktionaalia vaihto- ja korrelaatioenergioiden lokaali spinti-
heys (engl. local spin density (LSD)) ja yleinen gradienttiapproksimaatio (engl. gene-
ralized gradient approximation (GGA)). Koska kiinteiden aineiden varaustiheyksille
elektronien väliset vaihto- ja korrelaatioenergiat vaikuttavat vain pienillä etäisyyksil-
lä, niitä voidaan mallintaa käyttäen homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja korre-
laatioenergioita kyseisellä varaustiheydellä [19]. Näin ollen systeemin vaihto- ja kor-
relaatioenergia (joka on perustilaa vastaavan varaustiheyden funktionaali) saadaan
LSD menetelmässä integraalina koko avaruuden yli kaavan

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n \epsilon_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (37)$$

mukaisesti [25]. Kaavassa (37) ϵ_{xc}^{unif} on homogeenisen elektronikaasun yksittäisen
elektronin vaihto- ja korrelaatioenergia, joka riippuu vain spinkohtaisista varausti-
heyksistä n_{\uparrow} ja n_{\downarrow} joiden summa $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ on kokonaisvaraustiheys.

LSD menetelmään voidaan parantaa ottamalla huomioon myös spinkohtaisten
varaustiheyksien gradienttien suuruudet $|\nabla n_{\uparrow}|$ ja $|\nabla n_{\downarrow}|$. Gradienttimenetelmä ei
välttämättä sellaisenaan toimi, sillä oikeissa materiaaleissa varaustiheyksien gra-

dientit ovat suuria. Tämä voi johtaa huonompiin tuloksiin, kuin LSD menetelmällä [19]. Ratkaisuna tähän on yleinen gradienttiaprossimaatio GGA, jossa suuria gradientteja muokataan niin, että halutut ominaisuudet säilyvät. LSD menetelmään verrattuna GGA:llä voidaan saada parempia tuloksia mm. kokonais- ja atomisaatio-energioille [27]. GGA:llä vaihto- ja korrelaatioenergia on muotoa

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (38)$$

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n \epsilon_x^{\text{unif}}(n) F_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \dots) d\mathbf{r}, \quad (39)$$

jossa F_{xc} on funktionaali, joka riippu käytettävästä GGA menetelmästä ja ϵ_x^{unif} on polarisoitumattoman homogeenisen elektronikaasun vaihtoenergia. GGA menetelmässä vaihtoenergia polarisoituneille varaustiheyksille $E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ voidaan ratkaista käyttämällä spinirelaatiota

$$E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2}(E_x[2n_{\uparrow}] + E_x[2n_{\downarrow}]), \quad (40)$$

jonka avulla $E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ saadaan ratkaistua käyttämällä polarisoitumattoman varaustiheyden vaihtoenergiaa $E_x[n]$ [28]. Varaustiheyden m :n kertaluvun gradientti $|\nabla^m n|$ ilmoitetaan yleisesti parametrina s_m , joka saadaan kaavalla

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n}, \quad (41)$$

jossa $k_F = 3\sqrt[3]{2\pi/3} r_s^{-1}$ on lokaali Fermiaaltovektori jossa r_s on Wigner–Seitzin säde. Wigner–Seitzin säde kuvaa sellaisen pallon sädettä, joka sisältää keskimäärin yhden elektronin [19]. Wigner–Seitzin säde r_s riippuu varaustiheydestä n kaavan

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (42)$$

mukaisesti. Yleensä riittävä tarkkuus saadaan käyttämällä varaustiheyden ensimmäisen kertaluvun gradienttia s_1 , joka on saadaan kaavalla (41)

$$s = s_1 = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{|\nabla r_s|}{2\sqrt[3]{2\pi/3} r_s} \quad (43)$$

Koska tutkielmassa on käytetty GGA:lle PBE-funktionaalia, sitä käsitellään hieman tarkemmin seuraavassa luvussa 1.3.1.

1.3.1 PBE-funktionaali

PBE-funktionaali on yksinkertaistettu GGA metodi, jossa kaikki keskeiset parametrit (pois lukien LSD-osiota koskevat parametrit) ovat vakioita. Edeltäjästään PW91-funktionaalista poiketen, PBE:n muodostamisessa on otettu huomioon vain ne fysikaaliset ehdot, jotka ovat energeettisesti merkityksellisiä [25].

Vaihtoenergia E_x saadaan laskettua kaavalla

$$E_x[n] = \int n \epsilon_x^{\text{unif}}(n) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (44)$$

jossa $\epsilon_x^{\text{unif}}(n) = -\frac{3k_F}{4\pi}$ on homogeenisen elektronikaasun vaihtoenergia. Funktionaali $F_x(s)$ on PBE:ssä muotoa

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (45)$$

jossa κ ja μ ovat vakioita ($\kappa = 0,804$ ja $\mu = 0,21951$) [25]. Funktionaali on muotoiltu ja vakioiden κ ja μ arvot valittu siten, että $F_x(s)$ vastaisi LSD approksimaatiota kun $s \rightarrow 0$ (eli $F_x(0) = 1$) ja että se konvergoituisi vakioarvoon kun $s \rightarrow \infty$, jotta vaihtoenergia E_x toteuttaisi Lieb-Oxfordin rajaehdon [29].

Korrelaatioenergia on vastaavasti muotoa

$$E_c[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n[\epsilon_c^{\text{unif}}(\zeta, r_s) + H(\zeta, r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (46)$$

jossa $\zeta = (n_\uparrow, n_\downarrow)/n$ on suhteellinen spinpolarisaatio, t varaustiheyden gradientti, ϵ_c^{unif} homogeenisen elektronikaasun korrelaatioenergia ja H korrelaatioenergian gradienttiosuutta kuvaava termi. Varaustiheyden gradientti t saadaan kaavalla

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s \phi n}, \quad (47)$$

jossa $\phi = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$ on spinskaalaustekijä ja $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}}$ on Thomas-Fermi seulonta-aaltovektori. Gradienttitermi H on PBE-funktionaalissa muotoa

$$H^{\text{PBE}} = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right), \quad (48)$$

jossa

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left(\exp \left(\frac{-\epsilon_c^{\text{unif}}}{\gamma \phi^3 e^2 / a_0} \right) - 1 \right)^{-1}. \quad (49)$$

Kaavojen (48) ja (49) parametrit γ ja β ovat vakioita, joiden arvoiksi on valittu $\gamma = 0,031091$ ja $\beta = 0,066725$ [30]. PBE:ssä gradienttitermi H on muotoiltu siten että se täyttää seuraavat ehdot;

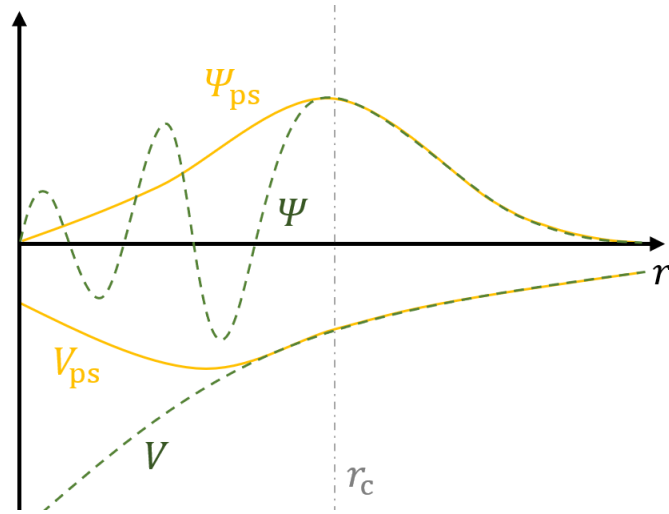
$$H \rightarrow -\epsilon_c^{\text{unif}} \quad (\text{kun } t \rightarrow \infty) \quad (50)$$

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \phi^3 t^2 \quad (\text{kun } t \rightarrow 0) \quad (51)$$

Ehto (50) varmistaa, että korrelaatioenergia on $E_c \leq 0$ kun ollaan korrelaatiokuopan reunalla, jolloin korrelaatio ei enää vaikuta elektroneihin. Vastaavasti ehto (51) varmistaa sen, että alueella, jossa varaustiheys on tasainen (kuten korrelaatiokuopan keskellä), voidaan korrelaatioenergialle E_c käyttää LSD approksimaatiota.

1.4 Pseudopotentialit ja PAW-menetelmä

Oikeissa materiaaleissa aaltofunktioiden muoto vaihtelee systeemin eri kohdissa. Atomien välisellä sidosalueella aaltofunktiot ovat muodoltaan sulavia ja selkeitä, mutta lähellä atomiytimiä ne oskilloivat voimakkaasti pienillä etäisyyksillä, jolloin aaltofunktioiden matemaattinen kuvaaminen vaatii suurempaa numeerista laskentatarkkuutta ja laajaa kantafunktioiden joukkoa. Aaltofunktioiden oskillointi johtuu ytimen läheisyydessä olevien tilojen ja kauempana olevien valenssitilojen välisestä ortogonaalisuudesta [31]. Aaltofunktioiden voimakkaan oskilloinnin seurauksena elektroneilla on suuri kineettinen energia atomiytimen lähellä [32]. Kineettisen energian suuruudesta johtuen systeemin ympäristön kemiallinen muuttuminen ei merkittävästi vaikuta aaltofunktioon ydinten lähellä, jonka vuoksi materiaalin ominaisuuksien tutkimisen kannalta aaltofunktion tarkka kuvaaminen ydinten lähellä ei ole välttämätöntä. Vastaavasti atomien välisellä sidosalueella ympäristön kemial-



Kuva 3. Havainnekuva pseudopotentialin V_{ps} ja -aaltofunktion Ψ_{ps} (keltaiset viivat) muodosta oikeaan Coulombin potentiaaliin ja kaikkien elektronien aaltofunktioon (vihreät katkoviivat) verrattuna.

lisellä muuttoksella on suuri vaikutus aaltofunktion muotoon, jolloin sidosalueella aaltofunktiolle tarvitaan laajaa kantafunktioiden joukkoa [32].

Ratkaisuna on käyttää niin kutsuttuja pseudopotentiaaleja. Pseudopotentiaalien toiminta perustuu elektronien välisen, eksaktin Hamiltonian määrittelemän, vuorovaikutuksen korvaamiseen pseudopotentiaalilla V_{ps} niin, että pseudopotentiaalilla muodostamat pseudoaaltofunktiot Ψ_{ps} vastaavat oikeita eksakteja aaltofunktioita tutkittavan ilmiön kannalta olennaisella alueella, kuten atomien välisellä sidosalueella [31]. Pseudopotentiaalilla tarkoituksena on mallintaa atomiytimen läheisyydessä olevien ydinelektronien Paulin kieltoäännön mukaista repulsiivista voimaa, joka poistaa valenssielektronit ydinalueelta. Tämän seurauksena valenssielektronien aaltofunktiosta tulee muodoltaan siloiteltuja, jolloin niiden matemaattiseen kuvaamiseen voidaan käyttää taso-aaltofunktioita [32]. Havainnekuva pseudopotentiaalista ja -aaltofunktiosta oikeaan potentiaaliin ja kaikkien elektronien aaltofunktioon verrattuna nähtävissä kuvasta 3. Kuvasta voidaan havaita pseudopotentiaalilla V_{ps} muodostavan repulsiivisen voiman ytimen läheisyydessä, jonka seurauksena pseudoaaltofunktion muoto on siloitellumpi kuin kaikkien elektronien aaltofunktion. Ku-

vasta 3 havaitaan lisäksi pseudopotentiaalin ja -aaltofunktion vastaavan oikeaa potentiaalia ja aaltofunktiota kun $r \geq r_c$. Vaikka pseudopotentiaalien käyttö säästää merkittävästi laskentatehoa, varaustiheyden ja aaltofunktioiden tarkastelu ytimen läheisyydessä ei pseudopotentiaaleja käyttäessä ole mahdollista [32].

Pseudopotentiaalit voidaan karkeasti jakaa kolmeen tyyppiin; normin säilyttäviin pseudopotentiaaleihin (engl. norm-conserving pseudopotential (NCPP)), ultrapehmeisiin pseudopotentiaaleihin (engl. ultrasoft pseudopotential (US-PP)) ja laajennetun aallon projektointi -menetelmiin (engl. projector augmented wave (PAW)) [33]. NCPP:n toiminta perustuu siihen, että kokonaisvaraus Q on r_c :n määrittelemän ydinalueen sisällä sama sekä pseudoaaltofunktioille $\tilde{\psi}_n$ että oikeille aaltofunktioille ψ_n [19]. US-PP:ssä ideana ei ole pyrkiä pitämään kokonaisvarausta samana, vaan pyrkiä luomaan mahdollisimman siloja pseudoaaltofunktioita niin, että etäisyydellä r_c pseudoaaltofunktio $\tilde{\psi}_n(r_c) = \psi_n(r_c)$. Tämän lisäksi US-PP käyttää hyvän tarkkuuden saavuttamiseksi pseudoaaltofunktioiden ja oikeiden aaltofunktioiden kokonaisvarausten erotusta kuvaavaa apufunktiota $\Delta Q_{n,n'}(\mathbf{r})$ ja päällekkäisyysoperaattoria (engl. overlap operator) \hat{S} , joka poikkeaa yksikkömatriisista vain etäisyyden r_c määrittelemän alueen sisäpuolella [34].

PAW-menetelmä hyödyntää US-PP:ta ja lineaarisesti laajennettujen tasoaltofunktioiden (engl. linearized augmented-plane-wave (LAPW)) menetelmää [35]. PAW-menetelmän ideana on muodostaa pseudoaaltofunktioita $|\tilde{\psi}_n\rangle$, joista voidaan valitun etäisyyden r_c sisällä muodostaa yhden elektronin oikea aaltofunktio $|\psi_n\rangle$ jollain projektointifunktiolla (kappaleen tässä osiossa käytetään selkeyden vuoksi Diracin *bra* ja *ket* -merkintätapaa, jossa $|\psi_n\rangle$ tarkoittaa aaltofunktiota $\psi_n(\mathbf{r})$ ja $\langle\psi_n|\psi_n\rangle$ sisätuloa). Myös PAW:ssa pseudoaaltofunktion on oltava sellainen, että se vastaa oikean yhden elektronin aaltofunktiota etäisyyden r_c ulkopuolella. PAW-menetelmässä yhden elektronin aaltofunktio ψ_n saadaan kaavalla

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}_n\rangle, \quad (52)$$

jossa $|\tilde{\psi}_n\rangle$ on pseudoaaltofunktio ja \tilde{p}_i projektiofunktio. $|\phi_i\rangle$ ja $|\tilde{\phi}_i\rangle$ ovat $|\psi_n\rangle$:n ja $|\tilde{\psi}_n\rangle$:n osittaisaaltofunktioita. Jokaista osittaispseudoaaltofunktioita $|\tilde{\phi}_i\rangle$ vastaa yksi projektiofunktio \tilde{p}_i . Aaltofunktion $|\psi_n\rangle$ osittaisaaltofunktio $|\phi_i\rangle$ ovat saatu eristetyn atomin Schrödingerin yhtälön ratkaisusta kyseiselle atomityypille ja kulmalikemäärälle l [32]. Osittaisaaltofunktioiden (ja siten myös projektiofunktioiden) määrää voidaan säädellä, mutta riittävä tarkkuus ja sopiva konvergoituminen voidaan saavuttaa käyttämällä jokaiselle kulmalikemäärälle l kahta osittaisaaltofunktioita [35]. PAW-menetelmä käyttää jäädytettyjen ydinten approksimaatiota (engl. frozen-core (FC) approximation), jossa ydintä lähimpänä olevat elektronit ovat "jäädytettyjä" eikä niiden korrelaatiota oteta laskuissa huomioon [36]. Tämän vuoksi on tärkeää huomata, että kaavan (52) aaltofunktio $|\psi_n\rangle$ ovat kaikki valenssielektronien aaltofunktioita. PAW-menetelmässä etäisyyden r_c määrittämisen alueen, niin kutsutun PAW-pallon, ulkopuolella $|\psi_n\rangle$ ja $|\tilde{\psi}_n\rangle$ vastaavat toisiaan, mutta alueen sisällä pseudoaaltofunktio $|\tilde{\psi}_n\rangle$ ovat muodoltaan silompia ja tasaisempia, jonka vuoksi laskuissa käytetään PAW-pallon sisällä oikeiden aaltofunktioiden $|\psi_n\rangle$ sijaan pseudoaaltofunktioita $|\tilde{\psi}_n\rangle$. Tämä vuoksi PAW-menetelmässä, kuten muidenkin pseudopotentiaalien tapauksessa, varaustiheyttä $n(\mathbf{r})$ ei voida suoraan laskea kaavalla (33) etäisyyden r_c määrittämisen alueen sisäpuolella.

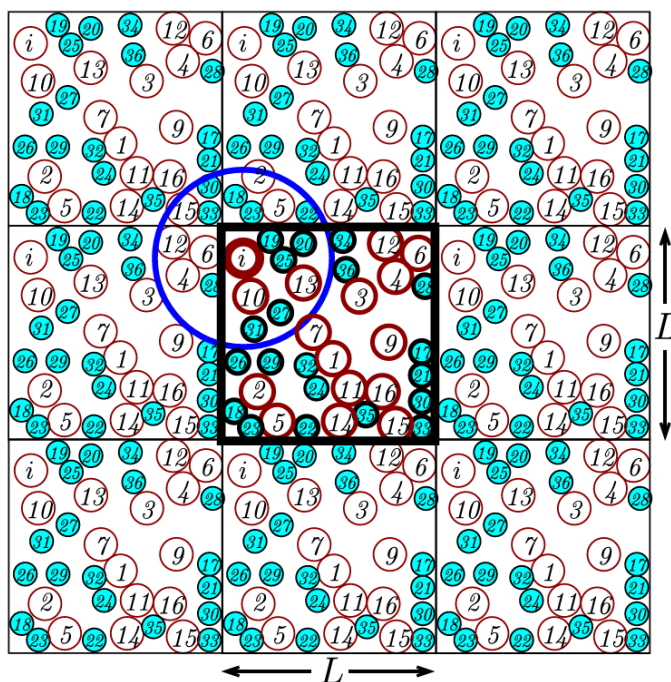
1.5 Molekyylidynamiikka (MD)

Molekyylidynamiikka on työkalu sekä klassisten että kvanttimekaanisten systeemien simulointiin, jossa systeemin partikkelien paikat ja nopeudet määritellään Newtonin mekaniikan mukaisesti annetun aika-askeleen δt jälkeen. Molekyylidynamiikkaa sovelletaan useilla eri tieteenaloilla kiinteän aineen tutkimuksesta fysikaaliseen kemiaan, joissa halutaan tarkastella materiaalien mikroskooppisten rakenteiden muuttumista fysikaalisten parametrien, kuten ajan, lämpötilan ja paineen suhteen [37]. Laskentatehon ja -kapasiteetin kasvaminen sekä kehittyneet algoritmit ovat mah-

dollistaneet erityisesti suurien klassisten systeemien (jopa neljän miljardin atomin) tutkimisen laajalla aikavälillä nanosekunneista millisekunteihin [38, 39]. MD mahdollistaa myös materiaalien tutkimisen puhtaassa rakenteessa, joka koostuu vain tarkasteltavista atomeista tai molekyyleistä ilman epäpuhtauksia, sekä materiaalien fysikaalisten ilmiöiden teoreettisen tarkastelun [40]. Tässä tutkielmassa MD-simulaatioita käytetään tutkimaan amorfisen indiumoksidin jäähtymisen jälkeisiä mikrotason lokaaleja rakenteita, joiden analysoimisen avulla pyritään löytämään selitys indiumoksidin kokeellisiin havaintoihin.

1.5.1 Periodiset reunaehdot

Kvanttimekaanisessa molekyyliidynamiikassa simulaatiot voidaan rajallisen laskentatehon vuoksi suorittaa vain pienelle määrälle atomeja tai molekyylijä. Systeemin partikkeleiden määrällä on myös suuri vaikutus ohjelman suoritussopeuteen, sillä suurella systeemillä mm. aaltofunktioiden määrä on suuri, jolloin aaltofunktioiden optimointi ja ominaisenergioiden laskeminen vie enemmän aikaa. Vastaavasti liian pienellä systeemillä suuri määrä partikkeleita vuorovaikuttaa simulaatiokuution seinämien kanssa, mikä voi olla ongelmallista jos halutaan tarkastella materiaalin ominaisuuksia syvällä rakenteen sisällä kaukana rajapinnoista [41]. Ongelma vaikuttaa myös klassisissa MD simulaatioissa, sillä vaikka systeemin koko voi olla niissä suuri, niitä vastaavat oikeat systeemit ovat paljon suurempia. Ratkaisuna tähän on käyttää periodisia reunaehtoja, joka tarkoittaa simulaatiokuution rakenteiden kopioimista alkuperäisen rakenteen viereen niin, että lopulta muodostuu ääretön rakenne. 2-ulotteinen havainnekuva periodisten reunaehtojen toimintaperiaatteesta nähtävissä kuvassa 4. Periodisten reunaehtojen toteuttaminen ei tarkoita kopioitujen rakenteiden tallentamista tietokoneen muistiin vaan simulaatiokuution partikkeleiden välisen etäisyyden määrittelyä kopioituja rakenteita käyttäen. Esimerkiksi kuvasta 4 havaitaan tarkasteltavan partikkelin i olevan vuorovaikutuksessa sinisen



Kuva 4. Havainnekuva periodisista reunaehdoista [40]. Alkuperäinen simulaatiokuutio on merkitty tummennetuilla reunoilla (keskellä), jonka reunojen pituus on L . Sininen ympyrä kuvaa maksimietäisyyttä, jonka sisällä olevien partikkelien kanssa partikkeli i vuorovaikuttaa.

ympyrän sisällä olevien partikkeleiden kanssa. Osa partikkelista, kuten $i = 10$, on samassa simulaatiokuutiossa, mutta esimerkiksi partikkeli $i = 6$ sijaitsee viereisessä, koodidussa rakenteessa. Kyseisen partikkelin ja i :n välinen etäisyys määritellään lyhinpänä reittinä simulaatiokuution seinämien kautta eikä etäisyytenä simulaatiokuution sisällä. Kuutiollisen rakenteen lisäksi periodisia reunaehtoja voidaan soveltaa myös toisenlaisille simulaatorakenteille, kuten katkaistulle oktaedrille (engl. truncated octahedra), jolloin simulaatiokuution rakenne on lähempänä pallomaista rakennetta [42].

Periodisten reunaehtojen käytössä on kiinnitettävä huomiota simulaatiokuution kokoon ja sen sisältämien partikkelien välisiin vuorovaikutuksiin. Jos simulaatiokuution koko on liian pieni ja partikkeleiden välinen potentiaali vaikuttaa suurella etäisyydellä, voi tarkasteltava partikkeli periodisen hilan vuoksi vuorovaikuttaa itsensä kanssa koodidun simulaatiokuution kautta [41].

1.5.2 Atomipaikkojen ja nopeuksien määrittäminen

MD simulaatioissa keskeinen idea on partikkeleiden Newtonin liikeyhtälöiden numeerinen integrointi, jonka avulla voidaan tarkastella systeemin fysikaalista kehitystä ajan suhteen [43]. Newtonin liikeyhtälöiden mukaan paikassa \mathbf{r} olevan partikkelin i nopeus \mathbf{v}_i ja siihen vaikuttava voima \mathbf{f}_i ovat

$$\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (53a)$$

$$\mathbf{f}_i = \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}), \quad (53b)$$

jossa $V(\mathbf{r})$ on potentiaali. Koska $V(\mathbf{r})$ kuvaa klassisen systeemin kappaleiden välistä potentiaalia, kvanttimekaaniselle systeemille kappaleisiin (eli tässä tapauksessa atomiytimiin) vaikuttavat voimat määritellään käyttäen DFT:tä ja Hellman-Feynmannin teoriaa, jota käsitellään tarkemmin luvussa 1.5.4. Yksi tapa ratkaista liikeyhtälöt (53) on käyttää Liouvillen teoreemaa, jonka mukaan Liouvillen operaattori liikeyhtälöille (53) on muotoa

$$\begin{aligned} iL &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \\ &= iL_1 + iL_2 \end{aligned} \quad (54)$$

Tarkasteltavan systeemin kehitystä ajanjakson δt jälkeen dynaamisten muuttujien, kuten kappaleiden koordinaattien ja liikemäärien, suhteen voidaan matemaattisesti kuvata Liouvillen operaattorin eksponentilla, jota kutsutaan myös propagaattoriksi [41]. Propagaattori on muotoa

$$U(\delta t) = \exp(iL\delta t) \quad (55)$$

Sijoittamalla kaava (54) kaavaan (55) ja ottamalla huomioon, etteivät operaattorit iL_1 ja iL_2 kommutoi keskenään, voidaan approksimoida

$$\begin{aligned} U(\delta t) &= \exp((iL_1 + iL_2)\delta t) \\ &\approx \exp(iL_1\delta t) \exp(iL_2\delta t) = U_1(\delta t)U_2(\delta t) \end{aligned} \quad (56)$$

Kaavan (56) lopputuloksena voimme siis tarkastella erikseen propagaattoreiden U_1 ja U_2 vaikutusta systeemin kappaleiden paikkakoordinaatteihin ja nopeuksiin (tai vastaavasti liikemääriin). Propagaattorit U_1 ja U_2 vaikuttavat systeemin järjestyksessä vasemmalta oikealle (ensin U_1 ja sitten U_2). Käyttäen Taylorin sarjan kahta ensimmäistä termiä, jolloin $\exp(iL\delta t) \approx 1 + iL\delta t$, systeemin kappaleiden paikkakoordinaattien ja liikemäärien muutos ajanjakson δt jälkeen on

$$U_1(\delta t)\mathbf{r} = \exp(iL_1\delta t)\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad U_1(\delta t)\mathbf{p} = \exp(iL_1\delta t)\mathbf{p} = \mathbf{p} \quad (57)$$

$$U_2(\delta t)\mathbf{r} = \exp(iL_2\delta t)\mathbf{r} = \mathbf{r} \quad U_2(\delta t)\mathbf{p} = \exp(iL_2\delta t)\mathbf{p} = \mathbf{p} + \mathbf{f}\delta t \quad (58)$$

Propagaattori U_1 vaikuttaa kaavan (57) mukaisesti vain kappaleiden paikkakoordinaattien muuttumiseen liikemäärän pysyessä vakiona ja vastaavasti propagaattori U_2 liikemäärän muuttumiseen paikkakoordinaattien pysyessä vakioina.

Kaavan (56) mukainen approksimaatio voidaan toteuttaa myös hieman toisella tavalla käyttämällä kahta osittaista propagaatiota vastakkaisessa järjestyksessä.

$$\begin{aligned} U(\delta t) &= \exp((iL_1 + iL_2)\delta t) = \exp\left(\left(\frac{iL_2}{2} + iL_1 + \frac{iL_2}{2}\right)\delta t\right) \\ &\approx \exp(iL_2\delta t/2) \exp(iL_1\delta t) \exp(iL_2\delta t/2) = U_2\left(\frac{1}{2}\delta t\right) U_1(\delta t) U_2\left(\frac{1}{2}\delta t\right) \end{aligned} \quad (59)$$

Näin ollen kaavojen (57) ja (58) avulla saadaan kolme yhtälöä, jotka määrittelevät systeemin paikkakoordinaattien ja nopeuksien muuttumisen ajanhetkestä t ajanhetkeen $t + \delta t$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t) \quad (60a)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (60b)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (60c)$$

Kaavoja (60) kutsutaan yleisesti Velocity Verlet -algoritmiksi, jonka mukaan kappaleiden nopeuksia päivitetään ensin puolikkaan aika-askeleen verran käyttämällä kappaleisiin vaikuttavia voimia ajanhetkellä t . Kappaleiden paikkakoordinaattien

päivittämisen jälkeen nopeudet määritellään lopuksi vielä puolikkaan aika-askeleen verran lisää. Ennen vaihetta (60c) on laskettava kappaleisiin vaikuttavat voimat uusissa atomipaikoissa $\mathbf{r}(t + \delta t)$.

1.5.3 Termostaatti

Molekyyliidynamiikka perustuu Newtonin liikeyhtälöiden integroimiseen systeemin kappaleiden nopeuksien ja paikkakoordinaattien määrittämiseksi. Kuitenkin, jotta MD simulaation tuloksia voidaan verrata kokeellisiin tuloksiin, systeemin on yleensä oltava kanoninen, jolloin systeemi on vuorovaikutuksessa lämpökylvyn eli termostaatin kanssa [44]. Termostaatin toiminta perustuu kappaleiden nopeuksien muokkaamiseen niin, että systeemin lämpötila pysyy ajan suhteen keskimäärin vakiona. Kappaleiden nopeuksia voidaan muokata joko käyttämällä stokastisia tai deterministisiä menetelmiä [41]. Stokastiset menetelmät perustuvat todennäköisyysjakaumien, kuten Maxwell-Boltzmannin jakauman, käyttöön ja deterministiset menetelmät ylimääräisten dynaamisten muuttujien käyttöön.

Yksi VASP:n käyttämistä stokastisista menetelmistä on Andersenin termostaatti. Andersenin termostaatin toiminta perustuu stokastiseen kytkentään systeemin ja termostaatin välillä, jossa Newtonin liikeyhtälöiden (53) integroimisen jälkeen satunnaisesti valittujen kappaleiden nopeuksia skaalataan tavoitelämpötilaa (eli lämpökylvyn lämpötilaa) vastaavan Maxwell-Boltzmannin nopeusjakauman mukaan [44]. Nopeuden skaalaaminen vastaa kappaleen törmäystä kuvitteellisen lämpökylvyn hiukkasen kanssa [41]. Termostaatin lämpötilariippuvuutta säädellään parametrilla ν , joka kuvaa yhden kappaleen kokemaa keskimääräistä törmäystiheyyttä [45]. Yksittäisen kappaleen törmäyksen todennäköisyys ajanjaksolla δt on $\nu \delta t$.

Deterministisistä menetelmistä kaikkein käytetyin menetelmä on Nose-Hooverin termostaatti [46]. Nose-Hooverin termostaatin toiminta perustuu laajennetun systeemin idealle, jossa systeemiin lisätään keinotekoisia dynaamisia parametreja ku-

vaamaan ympäröivää lämpökylpyä ja jossa energia virtaa dynaamisesti systeemin ja lämpökylvyn välillä [41]. Laajennetun systeemin keinotekoisia parametreja ovat skaalausparametri s ja sitä vastaava liikemäärä p_s sekä lämpökylvyn inertiaa kuvaava parametri Q [44, 47]. Laajennetun systeemin liikeyhtälöt, joita kutsutaan myös Nose-Hooverin yhtälöiksi, ovat nyt muotoa

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (61a)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f} - \xi \mathbf{p} \quad (61b)$$

$$\dot{s} = \xi = \frac{p_s}{Q} \quad (61c)$$

$$\dot{p}_s = \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} - gk_B T, \quad (61d)$$

joissa g on systeemin vapausasteiden määrä (yleensä $g = 3(N - 1)$), k_B Boltzmannin vakio ja T systeemin tavoitelämpötila [41]. Kuten luvun 1.5.2 liikeyhtälöiden (53) ratkaisemisessa, myös Nose-Hooverin yhtälöt (61) voidaan ratkaista käyttämällä Liouvillen operaattoria, jolloin

$$iL = \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + \dot{s} \frac{\partial}{\partial s} + \dot{p}_s \frac{\partial}{\partial p_s}. \quad (62)$$

Sijoittamalla liikeyhtälöt (61) kaavaan (62) ja jakamalla Liouvillen operaattori iL neljään osaan saadaan

$$iL_1 = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (63a)$$

$$iL_2 = \mathbf{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (63b)$$

$$iL_3 = \xi \frac{\partial}{\partial s} - \xi \mathbf{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (63c)$$

$$iL_4 = \left(\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} - gk_B T \right) \frac{\partial}{\partial p_s}. \quad (63d)$$

Liouvillen operaattoreita iL_1 ja iL_2 vastaavat propagaattorit U_1 ja U_2 ovat samat kuin kaavassa (59), sillä ne ovat riippumattomia valitusta termostaatista. Operaattoreita iL_3 ja iL_4 vastaavat propagaattorit U_3 ja U_4 riippuvat termostaatin para-

metreista, kuten hankauskertoimesta ξ ja tavoitelämpötilasta T . Lopullinen propagaattori U on muotoa

$$U(\delta t) = \exp(iL\delta t) \approx U_{3,4}(\delta t/2) U_{1,2}(\delta t) U_{3,4}(\delta t/2), \quad (64)$$

jossa $U_{1,2}$ vastaa kaavan (59) mukaisesti velocity Verlet -algoritmia ja

$$U_{3,4}(\delta t/2) \approx U_4(\delta t/4) U_3(\delta t/2) U_4(\delta t/4) \quad (65)$$

termostaatin vaikutusta systeemiin.

1.5.4 Voimien määrittäminen

Molekyyliidynaamisissa DFT simulaatioissa atomeihin vaikuttavat voimat saadaan Hellman-Feynmannin teorion mukaan perustilaa vastaavan kokonaisenergian E_{tot} derivaatasta [48]. Kuten luvussa 1.1.2 todettiin, äärellisen lämpötilan systeemeissä tilojen miehityksestä johtuen perustilaa vastaava minimienergia on kokonaisenergian sijaan kaavan (13) mukainen vapaaenergia F , jonka derivaatasta voimat saadaan laskettua.

Vapaaenergia F riippuu tilojen miehityksistä f_n , atomiydinten paikkakoordinaateista \mathbf{R} ja perustilaa vastaavista aaltofunktioista ψ_n (eli varaustiheydestä $n(\mathbf{r})$ kaavan (33) mukaisesti). Koska elektronisessa perustilassa vapaaenergia on minimissään, vapaaenergian muutos on nolla. DFT:ssä vapaaenergian F minimi on määritelty perustilaa vastaavilla tilojen miehityksillä f ja aaltofunktioilla ψ , jonka vuoksi myös niiden derivaatat ovat nollia [49]. Näin ollen voimat saadaan laskettua derivaattana atomiydinten paikkojen suhteen vapaasta energiasta F perustilaa vastaavilla aaltofunktioilla ja miehityksillä [12]. Atomiyttimeen I vaikuttava voima on tällöin muotoa

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (66)$$

Vapaaenergia F saadaan kaavoilla (14) ja (35). Hellmann-Feynmannin teorian mukaan vain potentiaalit, jotka kuvaavat elektronin ja ytimen välistä (eli $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$) ja atomiydinten välistä vuorovaikutusta vaikuttavat ytimen I voimaan. Koska $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ kuvaa

elektronien välistä lokaalia vuorovaikutusta, se ei vaikuta atomiydinten voimaan \mathbf{F}_I [48]. Näin ollen kaava (66) saadaan muotoon

$$\mathbf{F}_I = - \int \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (67)$$

Kaava (67) pätee vain, kun käytetään koko kantafunktioiden joukkoa, joka ei numeerisessa laskennassa kuitenkaan ole mahdollista [50]. LAPW:tä tai pseudopotentiaaleja käytettäessä on voimien määrittämisessä kaavaan (67) lisättävä niin kutsuttu Pullayn korjaustermit [49].

2 Laskennallinen tutkimus

Laskennallisessa tutkimuksessa tarkasteltiin stoikiometrisen In_2O_3 :n amorfista rakennetta erilaisilla kiteisyysosuuksilla *ab initio* MD simulaatioiden avulla. Rakenteiden erilaisia kiteisyysosuuksia mallinnettiin korkeassa lämpötilassa lämmitetyn In_2O_3 :n jäädyttämisellä erisuuruksilla jäädytysnopeuksilla, niin että pienin jäädytysnopeus vastaa suurinta kiteisyysosuutta. Lopuksi tuloksia verrattiin aikaisemmissa tutkimuksissa saatuihin amorfisen In_2O_3 :n kokeellisiin tuloksiin. Kaikki simulaatiot suoritettiin VASP-ohjelmalla käyttäen pseudopotentiaalien määrittämisessä PAW-menetelmää sekä vaihto- ja korrelaatioenergioiden määrittämisessä PBE-funktionaalia. Tutkielmassa käytetyn potentiaalitiedoston tunnisteotsikot In:lle ja O:lle ovat PAW_PBE In 08Apr2002 ja PAW_PBE O 08Apr2002. Simulaatioissa käytettiin periodisia reunaehtoja ja Nose-Hooverin termostaattia. Kaikki MD simulaatiot suoritettiin NVT-olosuhteissa ja jäädytykset 100 Kelvinin lämpötila-askeleilla. Simulaatioiden MD askeleen pituudeksi valittiin 2 fs. Tulosten analysoinnissa käytettiin Python-ohjelmointikielen NumPy-, Pandas-, Matplotlib-, SciPy- ja Seaborn-kirjastoja sekä visualisointiin VESTA-ohjelmistoa [51].

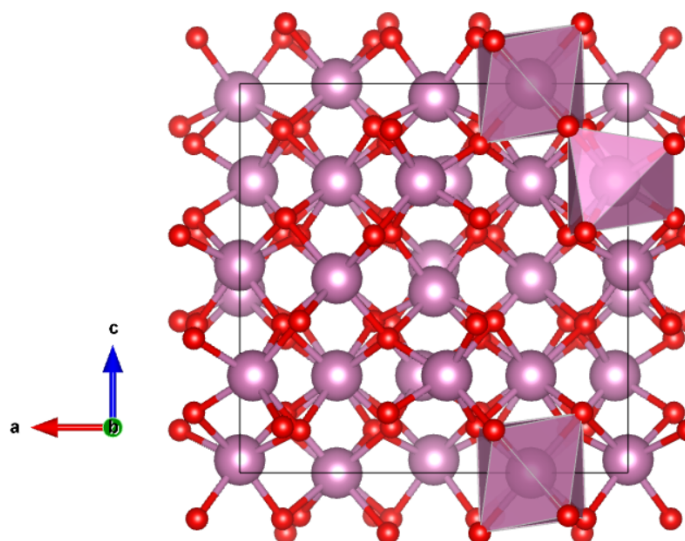
2.1 Alkutoimenpiteet

Amorfisten rakenteiden tutkimista varten luotiin kiteinen In_2O_3 -rakenne, joka sisältää yhteensä 80 atomia (32 In- ja 48 O-atomia). Tutkittavan rakenteen simulaatiokopin sivun pituudeksi valittiin $a = 10,117 \text{ \AA}$, jolloin systeemin tiheydeksi saatiin $\rho = 7,12 \text{ g/cm}^3$. Kyseisen tiheyden ja 80-atomisen systeemin valitseminen valikoitui aikaisempien MD simulaatioiden pohjalta, joissa on käytetty tiheyttä $\rho = 7,12 \text{ g/cm}^3$ ja 80 atomin systeemiä amorfisen In_2O_3 :n rakenteiden tutkimiseen [11, 52, 53].

Systeemin alkutilanteen rakenne nähtävissä kuvasta 5. Valittu kiderakenne on avaruusryhmittymän (engl. space group) numero 206:n mukainen kuutiollinen biksbyiittityyppinen kiderakenne (engl. bixbyite), joka vastaa fluoriitin kiderakennetta ilman neljäsosaa sen anioineista [52]. Puuttuvista anioineista johtuen kiteeseen muodostuu rakenteellisia aukkoja. Tästä johtuen kiteinen In_2O_3 muodostuu kahdenlaisista lokaaleista In-keskeisistä rakenteista, kuten havaitaan kuvasta 5. Rakenteen In-atomeista 8 on Wyckoffin sijaintipaikoilla b ja loput 24 d -paikoilla, kun taas vastavasti kaikki 48 O-atomia sijaitsivat Wyckoffin sijaintipaikalla e [54]. In_2O_3 :n kiderakenne luotiin käyttäen Pythonin pyxtal-kirjastoa.

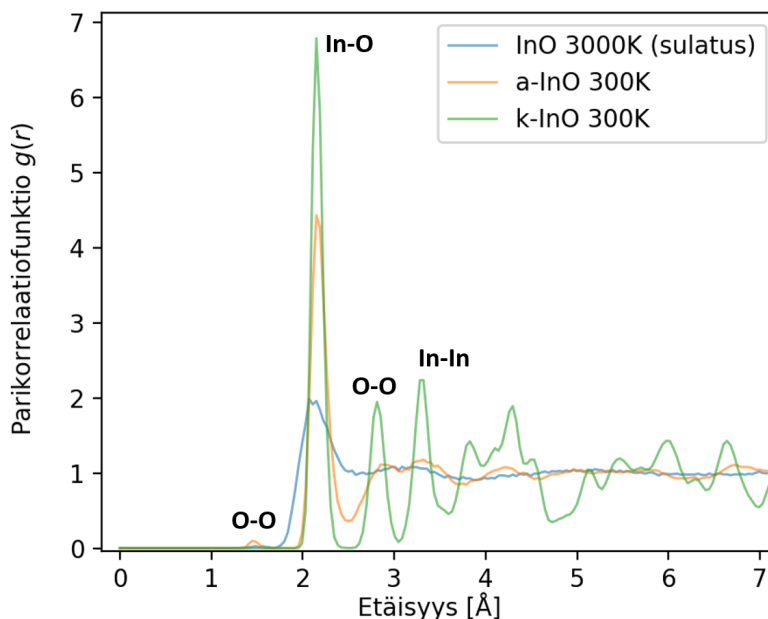
Alkurakenteen geometria optimoitiin konjugoidulla gradienttimenetelmällä (engl. conjugated gradient method) käyttäen $3 \times 3 \times 3$ Γ -keskeistä k -pisteiden verkostoa (engl. mesh) ja katkaisuenergialle arvoa $E_{\text{cut}} = 500 \text{ eV}$. Katkaisuenergia määrittelee mitkä tasoaallot otetaan laskujen kantajoukkoon mukaan. Tasoaallot, joiden kineettinen energia on pienempi kuin määritelty katkaisuenergia, sisällytetään kantajoukkoon [12]. Suurella katkaisuenergialla ja k -pisteiden määrällä saadaan tarkempia tuloksia, mutta ne vievät myös enemmän aikaa ja laskentatehoa. Geometrian optimoinnin aikana simulaatiokopin tilavuutta ei muutettu, vaan kopin sivujen pituudet pidettiin muuttumattomina.

Geometrian optimoinnin jälkeen rakennetta lämmitettiin 3000 Kelvinissä 16 ps



Kuva 5. Systemin rakenne ennen lämmitystä. Kuvasta nähtävissä kahdenlaisia In-atomien lokaaleja rakenteita, joissa erilainen orientaatio

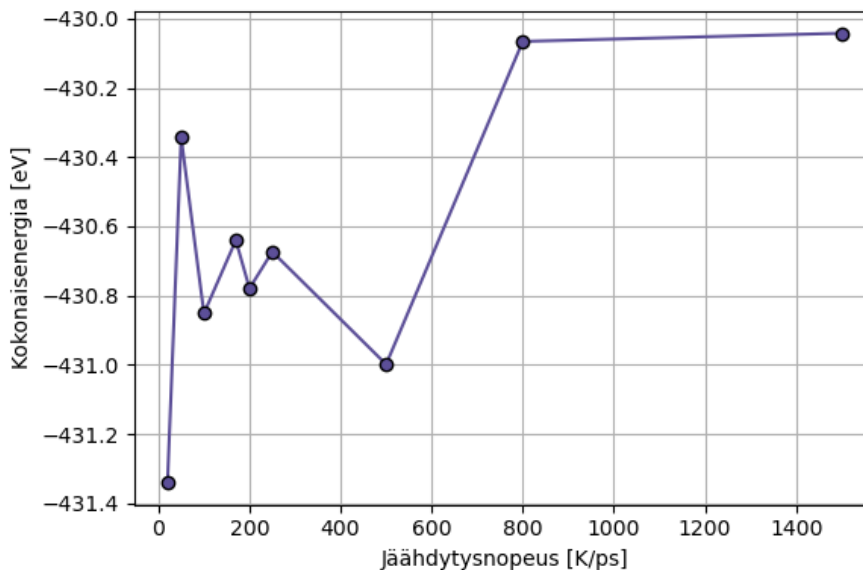
ajan kiderakenteisuuden poistamiseksi. Lämmityksen jälkeen amorfiselle rakenteelle suoritettiin varsinaiset jäähdytysnopeuslaskut ja jälkilämmitykset, joita käsitellään tarkemmin luvussa 2.2. Parikorraatiofunktion avulla pystymme arvioimaan rakenteen amorfisuutta. Parikorraatiofunktion kuvaaja kiteiselle In_2O_3 -rakenteelle, 3000 Kelviniin lämmitetylle rakenteelle ja 3000 Kelvinistä jäähdytysnopeudella 200 K/ps jäähdetyille rakenteelle nähtävissä kuvasta 6. Kuvasta 6 havaitaan, että kiteisen In_2O_3 :n lämmitys 300 Kelvinissä (kuvaaja k-InO 300K) ei ole merkittävästi vaikuttanut kiderakenteeseen. Kiderakenteen parikorraatiofunktioista on selkeästi erotettavissa In-O sidosten piikin lisäksi O-O ja In-In sidokset. Kuvaajasta nähdään myös, että 3000 Kelvinin sulatus on ollut riittävä kiderakenteen rikkomiseksi, mikä voidaan havaita In-O sidospikin mataluutena sekä In-In ja O-O piikkien puuttumisena kuvaajasta. Jäähdetyyn In_2O_3 :n kuvaajasta (a-InO 300K) havaitaan rakenteen jähmettyminen In-O piikin selkeästä muodostumisesta. Myös O-O ja In-O piikien paikat voidaan erottaa kuvaajasta. Mielenkiintoisena havaintona jäähdetyyn rakenteen parikorraatiofunktion kuvaajassa on pieni piikki noin etäisyydellä 1,6 Å. Tämä piikki vastaa kidevirhettä, joka on muodostunut O-O sidoksesta. Kidevirhe



Kuva 6. Parikorrelaatiofunktio etäisyyden funktiona kiteiselle, 3000 Kelvinissä sulatetulle ja sulatuksen jälkeen jäädytetylle amorfiselle In_2O_3 -rakenteelle.

on havaittavissa myös muilla jäähdytysnopeuksilla. Klassisessa MD simulaatioissa kyseistä kidevirhettä ei ole havaittu [10, 53]. Kuitenkin, vastaavanlainen O-O sidos on havaittu myös amorfisen indiumoksidin XPS-mittauksissa [55].

Jälkilämmityksen jälkeen lopullinen rakenne optimoitiin vielä lopuksi kokonaisenergioiden laskemista varten käyttäen $4 \times 4 \times 4$ Γ -keskeistä k-pisteiden verkostoa ja katkaisuenergialle arvoa $E_{\text{cut}} = 500$ eV. Jäähdytyksen jälkeisten optimoitujen rakenteiden kokonaisenergiat nähtävissä kuvasta 7. Kuvasta 7 havaitaan kokonaisenergian laskevan jäähdytysnopeuden pienentyessä, kuten voidaan olettaa systeemin muuttumisesta kohti kiteistä rakennetta ja rakenteen kiteisyysosuuden kasvavan. Kokonaisenergioissa on kuitenkin paljon vaihtelua jäähdytysnopeuksien 100 – 250 K/ps välillä, jonka lisäksi jäähdytysnopeutta 50 K/ps vastaava kokonaisenergia on yllättävän suuri ja erottuu kuvaajasta piikkinä. Vaikka pienimmän jäähdytysnopeuden 20 K/ps kokonaisenergia on pienin, se on kuitenkin varsin kaukana kiteisen rakenteen kokonaisenergiasta $-445,97$ eV. Koska kuvaajan mittapisteet vastaavat yhden tiettyllä jäähdytysnopeudella suoritetun laskun lopullisen rakenteen kokonaisenergiaa,

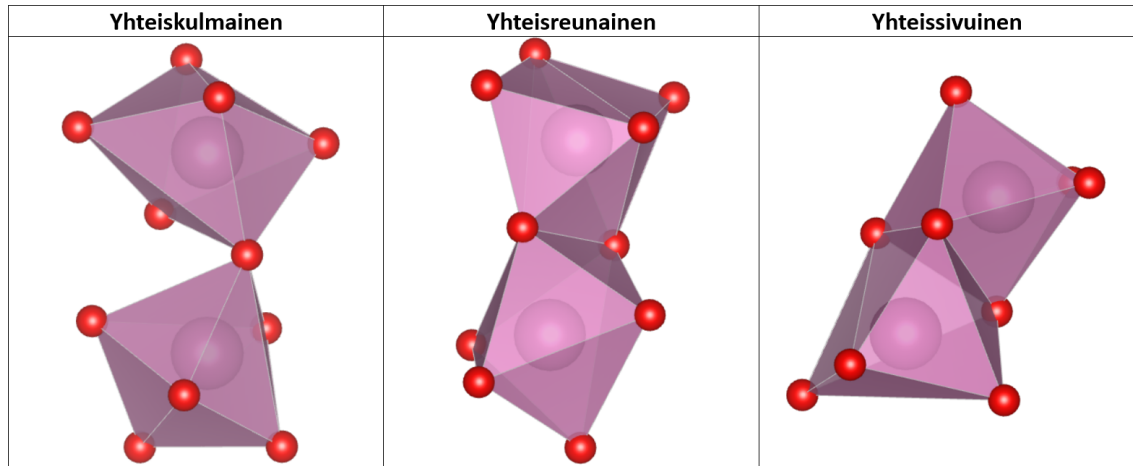


Kuva 7. Amorfisten rakenteiden kokonaisenergiat eri jäähdytysnopeuksilla. Kiderakenteisen In_2O_3 :n kokonaisenergialle saatiin laskuissa tulokseksi $-445,97$ eV.

kokonaisenergioiden vaihtelut eri jäähdytysnopeuksien välillä ovat ymmärrettäviä, sillä systeemin lopullisen rakenteen muodostuminen sisältää myös satunnaisuutta, johtuen mm. atomeille annetuista alkunopeuksista. Tarkempia tuloksia eri jäähdytysnopeuksien kokonaisenergioille saataisiin toistolaskuilla. Koska varsinkin pienemmillä jäähdytysnopeuksille laskuihin kuluva aika ja tarvittava laskentateho ovat suuria, jäähdytysnopeuksille ei tutkielman laskennallisessa osuudessa ole suoritettu toistolaskuja (poislukien polyedrien rakenteen määrittämisessä suoritettuja toistolaskuja, jota käsitellään kappaleessa 2.2.1).

2.2 Jäähdytysnopeuslaskut

Optimoidun rakenteen 3000 Kelvinin lämmityksen jälkeen systeemiä jäähdytettiin 3000 Kelvinistä 1700 Kelviniin jäähdytysnopeudella 100 K/ps, jonka jälkeen eri jäähdytysnopeuksilla (20-1500 K/ps) 100 Kelviniin asti. Tämän jälkeen systeemiä jälkilämmitettiin vielä 300 Kelvinissä 6 ps ajan. Amorfisen rakenteen tarkastelua varten jälkilämmityksen aikana atomipaikat tallennettiin 10:n MD askeleen välein, jolloin



Kuva 8. Vierekkäisten polyedrien mahdolliset jakotyypit.

tulosten analysointi voitiin suorittaa jokaiselle jäähdytysnopeudelle 300:lla atomisella konfiguraatiolla.

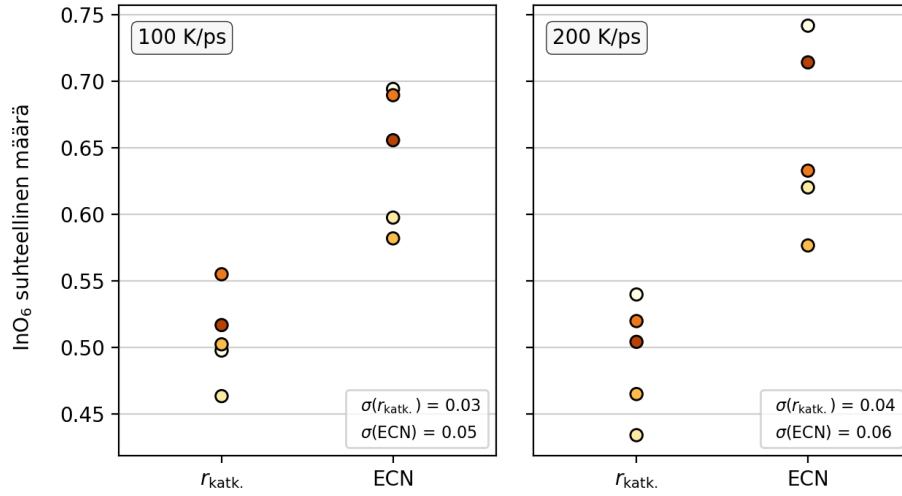
Amorfisen rakenteen määrittelyssä avainasemassa ovat lokaalien In-keskeisten polyedrien koordinaatioluvut ja vierekkäisten polyedrien jakotyypit, eli se kuinka monta yhteistä happiatomia vierekkäisillä polyedrilla on. Mahdollisia jakotyyppejä on kolme; yhteissivuisia, -reunaisia ja -kulmaisia (eng. face-, edge- ja corner-shared), joissa vierekkäisten polyedrien yhteisten happiatomien lukumäärä on 3, 2 tai 1. Näiden lisäksi vierekkäisillä polyedreillä ei välttämättä ole yhtään yhteistä happiatomia (eng. non-shared). Esimerkkikuvat mahdollisista polyedrien välisistä jakotyypeistä nähtävissä kuvasta 8.

Jäähdytysnopeuslaskujen tulosten analysointi on kaksivaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa, josta kerrotaan tarkemmin seuraavassa luvussa 2.2.1, testataan kahta eri menetelmää polyedrien määrittelyä varten. Tämän jälkeen kaikkien jäähdytysnopeuslaskujen rakenteet määritellään valitun menetelmän mukaan tulosten lopullista analysointia varten, joita tämän luvun loput osiot käsittelevät.

2.2.1 Polyedrien rakenteen määrittäminen

Polyedrien koordinaatiolukujen ja jakotyypin tärkeydestä amorfisen rakenteen määrittelyssä johtuen lokaalien polyedrien rakenne on voitava määrittää selkeästi ja yksiselitteisesti. Polyedrien rakenne voidaan määrittää kahdella eri tavalla. Ensimmäinen tapa on määrittää sopiva maksimietäisyys, niin kutsuttu katkaisuetäisyys r_{katk} , joka kuvaa suurinta etäisyyttä, jolla In-O pari muodostaa sidoksen ja jonka mukaan myös polyedrien väliset jakotyypit määritellään [52]. Toinen tapa on käyttää apuna polyedrien efektiivistä koordinaatiolukua (engl. effective coordination number (ECN)) ja sille annettua raja-arvoa, jonka mukaan määritellään muodostaako In-O pari sidoksen [56]. Efektiivisen koordinaatioluvun käyttämisessä yksittäisen In-O sidoksen muodostuminen ei suoraan riipu etäisyydestä vaan polyedrin koko rakenteesta. Jos In-keskeisen polyedrin kaikki viereiset happiatomit ovat kaukana keskusatomista, on polyedrin In-O väliset sidospituudet suurempia kuin sellaisen polyedrin, jossa vierekkäiset happiatomit ovat lähellä keskusatomia. Efektiivistä koordinaatiolukua käsitellään tarkemmin luvussa 2.2.2.

Näiden kahden eri määrittelytavan vertailemiseksi suoritettiin toistomittauksia jäähdytysnopeuksille 100 K/ps ja 200 K/ps. Jokaiselle toistomittaukselle In-keskeisten polyedrien rakenne määriteltiin käyttäen ECN:ää ja katkaisuetäisyyttä r_{katk} , jonka jälkeen verrattiin koko systeemin InO₆-polyedrien suhteellista määrää kummallekin määrittelytavalle. Katkaisuetäisyydeksi valittiin $r_{\text{katk}} = 2,42 \text{ \AA}$, joka vastaa kiteisen rakenteen parikorrelaatiokuvaajassa 6 In-O piikin reunaa. Valittu katkaisuetäisyys on hieman suurempi kuin aiemmissa amorfisen In₂O₃:n rakenteen analysoinnissa käytetty arvo 2,36 Å [52]. Kyseinen katkaisuetäisyys on kuitenkin valittu niin, että se sisältää kaikki kiteisen rakenteen In-O sidospituudet. Kiteisen rakenteen pienin yksittäisen sidoksen ECN arvo oli 0,20, jonka vuoksi polyedrien rakenteen ECN:n minimiarvoksi valittiin 0,09 varmistamaan, että myös heikot In-O sidokset otetaan polyedrien määrittämisessä huomioon. Toistomittauksien tulokset



Kuva 9. InO_6 -polyedrien suhteellinen määrä katkaisuetäisyyttä r_{katk} , ja efektiivisen koordinaatioluvun (ECN) minimiä käyttäen jäähtytysnopeuksille 100 K/ps ja 200 K/ps. Mittapisteiden värit vastaavat samaa toistomittausta eri määrittelytavoille. Kuvaajiin on merkitty myös jakaumien standardipoikkeamat molemmille määrittelytavoille.

kahdelle eri määrittelytavalle nähtävissä kuvasta 9.

Kuvasta 9 voidaan havaita, että molemmilla tavoilla määriteltynä InO_6 -polyedrien määrä vaihtelee eri toistomittauksien välillä. Syynä tähän vaihteluun on VASP:n simulaatioiden toimintaperiaate, jossa satunnaisuutta mittausten välillä aiheutuu aaltofunktioiden optimoinnissa ja sekoituksessa, sillä optimoinnin raja-arvo ΔE voidaan saavuttaa myös toisistaan poikkeavilla aaltofunktioilla. Lisäksi eroavaisuutta toistomittausten välillä aiheuttaa se, että simulaation alussa partikkeleiden nopeudet määritellään Maxwell-Boltzmannin jakauman mukaan vastaamaan systeemin tavoitelämpötilaa. Kuvasta 9 voidaan havaita katkaisuetäisyyttä r_{katk} , käyttävän määrittelytavan muodostavan selkeästi vähemmän InO_6 -polyedrejä, mutta niiden vaihtelu eri toistomittauksien välillä on pienempi kuin ECN:ään perustuvalla määrittelytavalla. Varsinkin jäähtytysnopeudella 200 K/ps InO_6 -polyedrien osuus vaihtelee ECN-menetelmällä voimakkaasti, mikä voidaan havaita myös standardipoikkeaman σ suuremmasta arvosta. Vertailun tuloksena polyedrien määrittelemisessä käytetään

katkaisumenetelmää ja katkaisuetäisyydelle arvoa $r_{\text{katk.}} = 2,42 \text{ \AA}$.

2.2.2 Efektiivinen koordinaatioluku ja keskimääräiset etäisyydet

Kemiassa ja kiinteän olomuodon fysiikassa koordinaatioluku tarkoittaa keskusatomin vierekkäisten atomien, ns. lähinaapureiden, lukumäärää, jonka vuoksi se on aina kokonaisluku [57]. Esimerkiksi kiteisen In_2O_3 :n tapauksessa jokaisen In-keskeisen polyedrin koordinaatioluku on 6, kuten havaitaan kuvasta 5. Amorfisen materiaalin tapauksessa koordinaatioluku ei ole kovin vertailukelpoinen suure, sillä se ei ota huomioon sidospituutta. Tästä johtuen amorfisen materiaalin tapauksessa atomien vierekkäisyyden määritelmä on epämääräinen.

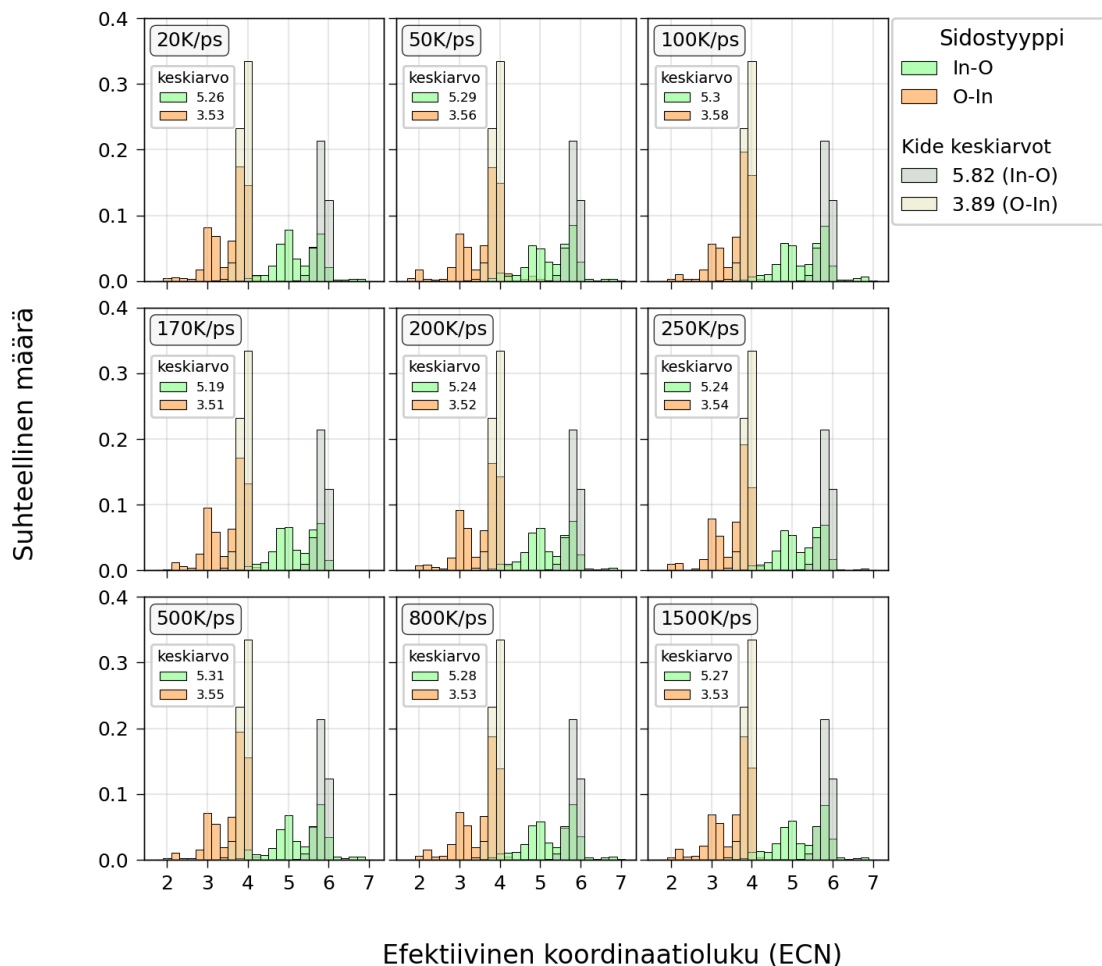
Koordinaatiolukua parempi tapa tarkastella systeemin lokaalien polyedrien rakenteita on efektiivinen koordinaatioluku (ECN) ja keskimääräinen lähinaapurietäisyys l_{ave} , jossa polyedrin koordinaatioluku riippuu myös vierekkäisten atomien etäisyydestä keskusatomiin [56, 57]. Efektiivinen koordinaatioluku jokaiselle polyedrille saadaan laskettua kaavalla

$$\text{ECN} = \sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{\text{ave}}} \right)^6 \right], \quad (68)$$

jossa l_i tarkoittaa i :nnen lähinaapuriatomin etäisyyttä keskusatomista ja l_{ave} lähinaapureiden välistä keskimääräistä etäisyyttä polyedrin keskusatomista. Summa käy läpi kaikki keskusatomia ympäröivät lähinaapurit. l_{ave} saadaan laskettua kaavalla

$$l_{\text{ave}} = \frac{\sum_i l_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{\text{min}}} \right)^6 \right]}{\sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{\text{min}}} \right)^6 \right]}, \quad (69)$$

jossa l_{min} on pienin lähinaapurietäisyys polyedrissä. Kaavojen (68) ja (69) eksponenttitermeistä johtuen kauempana olevat atomit eivät merkittävästi vaikuta efektiivisen koordinaatioluvun ja keskimääräisen etäisyyden suuruuteen. Tämän vuoksi efektiiviset koordinaatioluvut ja keskimääräiset lähinaapurietäisyydet mahdollista-



Kuva 10. Kaavan (68) efektiivisten koordinaatiolukujen jakauma eri jäähdytysnopeuksille keskusatomien ollessa In (In-O) ja O (O-In)

vat polyedrien rakenteiden vertailukelpoisen tarkastelun, sillä ne eivät riipu valitusta lähinaapureiden tarkasteluetäisyydestä.

2.2.3 Jäähdytysnopeuslaskujen tulosten tarkastelu

Tulokset efektiivisen koordinaatioluvun laskuille eri jäähdytysnopeuksilla ovat nähtävissä kuvasta 10. Kuvaan on merkitty koordinaatiolukujen jakaumat sekä In-keskeisille (In-O) että happikeskeisille (O-In) polyedroille. Kuvasta 10 havaitaan, että kaavoilla (68) ja (69) lasketut efektiivisten koordinaatiolukujen keskiarvo ei ole

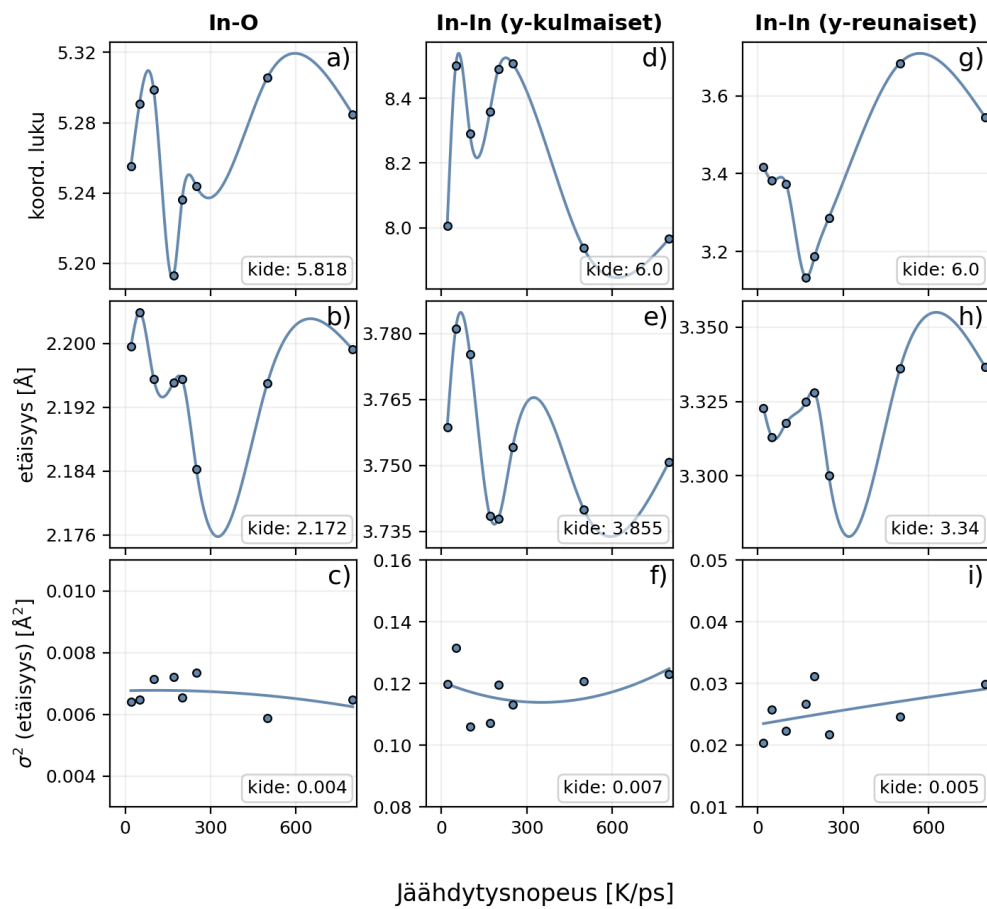
kiteisellä rakenteelle In-keskeisissä polyedroissa 6 tai O-keskeisissä polyedroissa 4 vaan keskiarvot ovat näitä arvoja pienempiä. Tämä johtuu siitä, että kiteisen indiumoksidin biksbyyttirakenteessa on neljää erilaista In-O sidospituutta, jonka takia efektiivinen koordinaatioluku on tasan 6 vain Wyckoffin b -paikkoihin sijoitettujen indiumatomien polyedroilla, joissa kaikki viereiset happiatomit ovat yhtä kaukana polyedran keskellä sijaitsevasta indiumatomista. Koska suurin osa indiumatomeista on kiteisessä rakenteessa sijaintipaikoilla d , efektiivisen koordinaatioluvun huippu on kohdassa 5,8. Lämmityksestä johtuen kiteisen rakenteen kuvaajassa havaitaan olevan In-keskeisiä polyedroja myös koordinaatioluvulla 5,4. Happikeskeisillä polyedroilla suurimmalla osalla koordinaatioluku on 4,0. Lämmitys ja kiteisen indiumoksidin biksbyyttirakenne vaikuttavat myös happikeskeisillä polyedroilla koordinaatioluvun 3,8 suureen määrään. Happikeskeisten polyedrojen koordinaatioluvun jakauma on kapeampi ja korkeampi johtuen siitä, että happikeskeisessä polyedrasa happiatomi muodostaa sidoksen neljään vierekkäiseen In-atomiin, kun taas In-keskeisissä polyedroissa vierekkäisiä happiatomeja on kuusi.

Kuvasta 10 havaitaan polyedrien koordinaatiolukujen keskiarvojen pienenevän ja jakaumien levenevän kaikilla jäähditysnopeuksilla. Jakaumien leveentyminen johtuu amorfisen materiaalin epäjärjestyksestä ja atomien voimakkaasta lämpöliikkeestä kiteisen rakenteen sulatuksen aikana. Kaikilla jäähditysnopeuksilla In-keskeisten koordinaatiolukujen jakaumissa havaitaan muodostuvan toinen huippukohta koordinaatioluvulla 5 ja jäähditysnopeudella 20 K/ps niiden osuus on jopa suurempi kuin polyedrien, joiden koordinaatioluku on 5,8. Tästä voidaan päätellä polyedrien muuttuvan koordinaatioluvuiltaan vajaalukuisiksi (engl. undercoordinated) kun indiumoksidi muuttuu kiteisestä amorfiseksi. Vastaavasti myös happikeskeisten polyedrojen koordinaatiolukujen jakaumassa havaitaan muodostuneen toinen huippu koordinaatioluvulla 3. Happikeskeisillä polyedroilla suurimmalla osalla koordinaatioluku on kuitenkin edelleen 3,8 tai 4,0. Osalla In-keskeisistä polyedroista on havait-

tavissa myös kiteistä rakennetta suurempia koordinaatiolukuja, kuten esimerkiksi 6,8 jäähdytysnopeudella 100 K/ps. Tämä selittyy sillä, että jotkin happiatomit ovat sulatuksen aikana irtautuneet alkuperäisestä polyedrasta ja liittyneet toiseen polyedraan. Koordinaatiolukujakaumissa ei ole merkittäviä eroja eri jäähdytysnopeuksien välillä, paitsi jäähdytysnopeudella 170 K/ps, jossa ei havaita 6,0 koordinaatiolukua suurempia polyedroja. Lisäksi kyseisellä jäähdytysnopeudella suuri osa polyedroista on koordinaatioluvuilla 4,8 tai 5,0.

Keskiarvoiset koordinaatioluvut, etäisyydet ja keskiarvoisten etäisyyksien varianssit In-O sidoksille sekä yhteiskulmaisille ja -reunaisille polyedrille jäähdytysnopeuksien funktiona nähtävissä kuvasta 11. Polyedrien In-O sidosten koordinaatioluvut ja keskimääräiset etäisyydet on laskettu kaavoilla (68) ja (69). In-O sidosten osalta varianssi σ^2 on laskettu polyedrin In-O sidospituuksien poikkeamana kaavan (69) mukaisesta keskimääräisestä lähinaapurietäisyydestä l_{ave} . Kuvaajista on selkeyden vuoksi jätetty pois suurimman jäähdytysnopeuden 1500 K/ps tulokset, sillä amorfisen In_2O_3 :n tulosten tarkastelussa pääpaino on pienimmillä jäähdytysnopeuksilla.

Polyedrien In-O sidosten kohdalla havaitsemme efektiivisen koordinaatioluvun ja keskimääräisen etäisyyden aluksi pienenevän jäähdytysnopeuden kasvaessa niin, että kuvaajien matalimmat kohdat asettuvat välille 170 – 350 K/ps. Tämän jälkeen sekä koordinaatioluku että keskimääräinen etäisyys kasvavat suurempien jäähdytysnopeuksien kohdalla. Tämä vastaa hyvin amorfisen indiumoksidin kokeellisia tuloksia, joiden mukaan koordinaatioluku ja keskimääräinen etäisyys pienenevät alueella, joissa kiteinen rakenne on muuttunut amorfiseksi rakenteeksi [52]. Kuitenkaan keskimääräisten sidospituuksien varianssi ei merkittävästi muutu kyseisellä alueella, vaikka se hieman pieneneekin suurimmilla jäähdytysnopeuksilla. DFT-MD simulaation tulosten vertailussa kirjallisuuden kokeellisiin tuloksiin on otettava huomioon, että kokeelliset tulokset on sovitettu simuloituun tuloksiin silmämääräisesti ilman selke-



Kuva 11. Keskiarvoiset koordinaatioluvut, etäisyydet ja keskiarvoisten etäisyyksien varianssit In-O sidoksille sekä yhteiskulmaisille ja -reunaisille polyedrille jäähdytysnopeuden funktiona. Kuvaajiin on merkitty myös kiderakenteisen In_2O_3 :n vastaavat arvot.

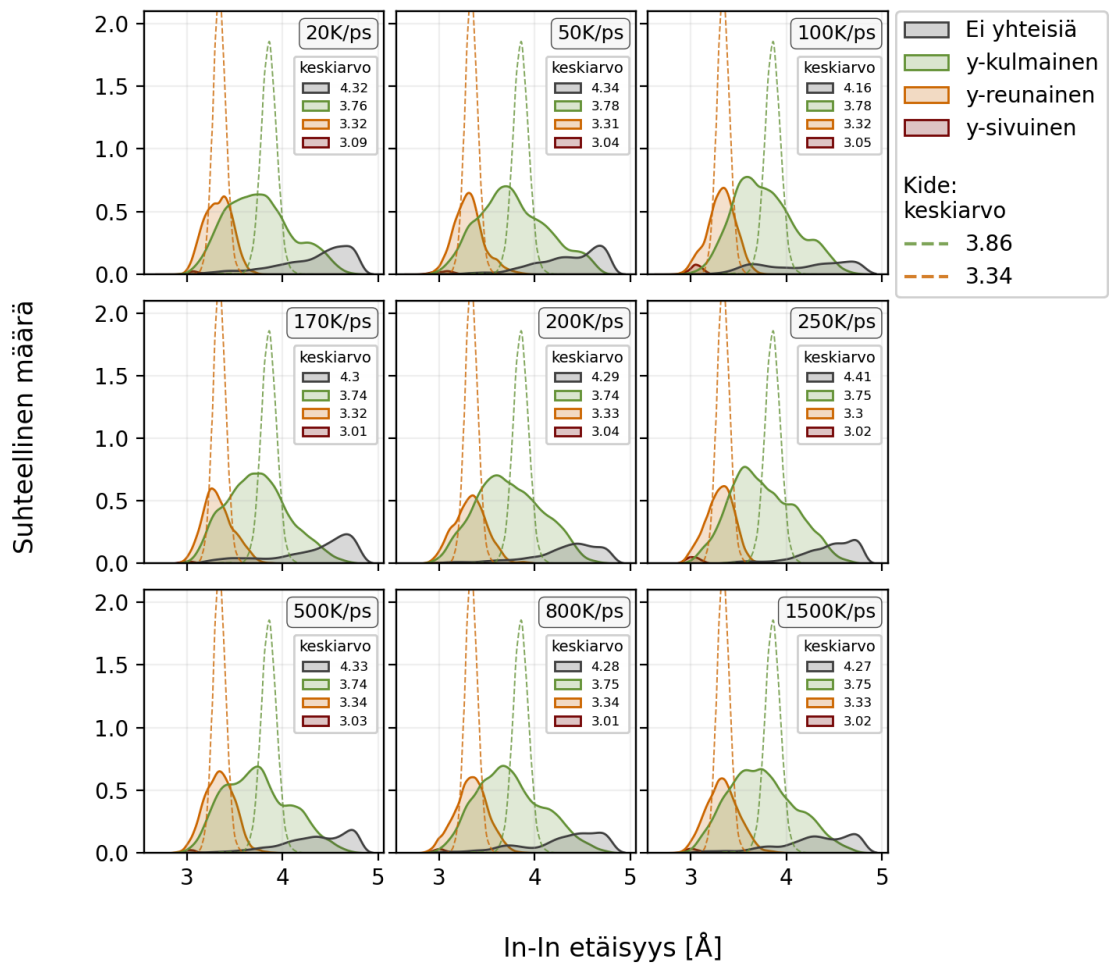
ää tieteellistä korrelaatiota jäähditysnopeuden ja saostuslämpötilan (engl. deposition temperature) välillä [52]. Keskimääräinen In-O sidospituus on suurempi kuin kiteisellä rakenteella, joka johtuu atomien kulkeutumisesta kauemmaksi toisistaan sulatuksen aikana.

Polyedrien väliset (merkitty kuvassa 11 otsikoilla In-In) koordinaatioluvut ja etäisyydet on saatu laskemalla keskiarvo jokaisen In-atomien vierekkäisten In-atomien lukumäärästä, joilla on yksi (yhteiskulmainen) tai kaksi (yhteisreunainen) yhteistä happiatomia ja niitä vastaavat etäisyydet. Kiderakenteen koordinaatiolukuihin verrattuna tuloksista voidaan havaita, että suuri osa polyedrien välisistä yhteisreunaisista rakenteista on muuttunut sulatuksen seurauksena yhteiskulmaisiksi rakenteiksi. Tämän vuoksi myös yhteisreunaisten rakenteiden keskimääräiset In-In sidospituudet ovat pienempiä ja sidospituuksien varianssit merkittävästi suurempia kuin kiteisessä rakenteessa. Kuvasta 11d) voidaan havaita yhteiskulmaisten rakenteiden määrän olevan suurimmillaan jäähditysnopeuksilla 50 – 250 K/ps. Samalla välillä yhteisreunaisten polyedrien koordinaatioluku on matalin. Kuitenkin, tällä välillä yhteiskulmaisten rakenteiden In-In sidospituus vaihtelee suuresti. Vaikka simulaatioita ei ole suoritettu jäähditysnopeuksien 250 K/ps ja 500 K/ps välillä, kuvaajien 11d) ja e) tulokset vastaavat hyvin aikaisempien jäähditysnopeuslaksujen tuloksia [52]. Yhteisreunaisissa rakenteissa In-In välinen sidospituus on vain hieman pienempi kuin kiteisessä rakenteessa ja pysyy melko samana eri jäähditysnopeuksilla. In-In sidospituuksien varianssi on pienempi kuin vastaava sidospituuden varianssi yhteisreunaisilla rakenteilla.

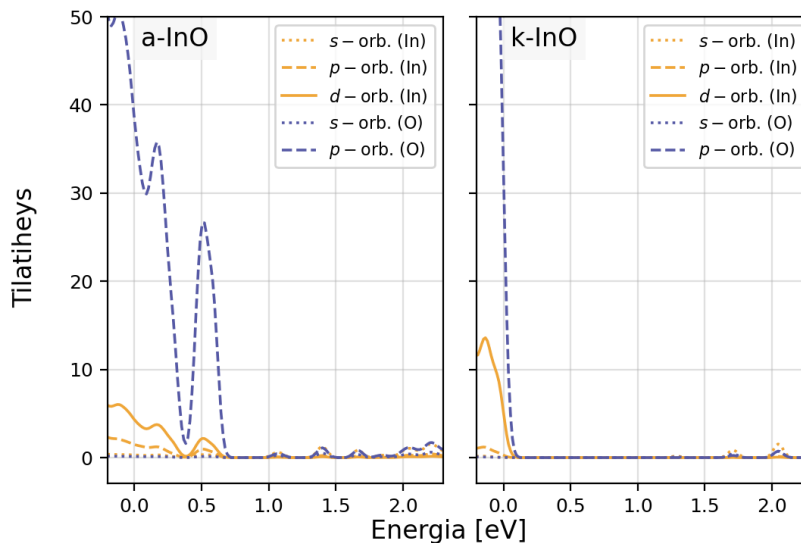
2.2.4 Yhteisten lähinaapureiden lukumäärä

Kuvan 11 yhteisreunaisten ja -kulmaisten keskiarvoistettujen tulosten lisäksi amorfisen rakenteen eri jakotyyppejä on hyvä tarkastella tarkemmin In-In etäisyyden funktiona. Jakotyyppien suhteelliset määrät etäisyyden funktiona eri jäähditysno-

peuksilla nähtävissä kuvasta 12. Yhteisreunaisten ja -kulmaisten rakenteiden lisäksi kuvaajiin on merkitty myös yhteissivuisten jakotyyppien jakaumat ja myös jakaumat polyedroille, jotka eivät jaa yhtään yhteistä happiatomia. Kuvasta 12 voidaan havaita, että kaikilla jäähdytysnopeuksilla sekä yhteiskulmaisten että -reunaisten jakaumat ovat leventyneet. Varsinkin yhteiskulmaisten polyedrien In-In väliset etäisyydet vaihtelevat $3,0 - 4,6 \text{ \AA}$ välillä. Yhteisreunaisilla rakenteilla etäisyydet ovat välillä $3,0 - 3,7 \text{ \AA}$ eikä jakaumien keskiarvot poikkea paljoa kiteisen rakenteen jakauman keskiarvosta $3,34 \text{ \AA}$. Kaikilla jäähdytysnopeuksilla myös yhteiskulmaisten osuus on vähentynyt ja yhteisreunaisten osuus vastaavasti merkittävästi kasvanut, mikä todettiin myös kuvan 11 tulosten tarkastelussa. Kiteiseen rakenteeseen verrattuna yhteiskulmaisten ja -reunaisten polyedrien jakaumat eivät ole enää selkeästi erotettavissa, vaan ovat vahvasti päällekkäin. Tämä voidaan havaita myös parikorrelaatiofunktion kuvaajasta 6, jossa kiteisen rakenteen In-In piikkiä ei voida enää selkeästi erottaa amorfisen rakenteen kuvaassa. Päällekkäisyys selittyy sillä, että polyedrien pieni liike ja kiertyminen on muuttanut yhteisreunaiset rakenteet yhteiskulmaisiksi. Näin ollen polyedrien keskusatomit eivät ole juuri liikkuneet, jolloin In-In etäisyys on polyedrien välillä jäänyt pieneksi. Tämän lisäksi yhteiskulmaisten jakotyyppien jakaumaa on leventänyt polyedrien ajautuminen kauemmaksi toisistaan. Osa yhteisreunaisista polyedroista on ajautunut lähemmäksi toisiaan muodostaen yhteissivuisia rakenteita. Näitä on havaittavissa kaikilla jäähdytysnopeuksilla, mutta erityisen selkeästi niitä havaitaan nopeuksilla 100 K/ps ja 250 K/ps . Kiteisestä rakenteesta poiketen kyseisiä jakotyyppisiä havaitaan vain amorfisilla rakenteilla. Kuvasta 12 havaitaan myös kaikilla jäähdytysnopeuksilla olevan merkittävä määrä polyedroja, jotka eivät jaa yhtään yhteistä happiatomia. Kyseistä jakotyyppiä voidaan havaita jäähdytysnopeuksilla 100 K/ps ja 170 K/ps myös varsin pienillä In-In etäisyyksillä, kuten $3,2 \text{ \AA}$. Suurin osa kyseisen jakotyypin polyedroista on vajaalukuisia, sillä esimerkiksi jäähdytysnopeudella 100 K/ps kyseisten polyedrojen efektiiv-



Kuva 12. Polyedrien välisten jakotyyppien jakaumat In-In etäisyyden funktiona jokaiselle jäähdtyksenopeudelle. Kuviin on myös merkitty katkoviivoilla kiteisen In_2O_3 :n etäisyyksien jakaumat vastaaville jakotyypeille.



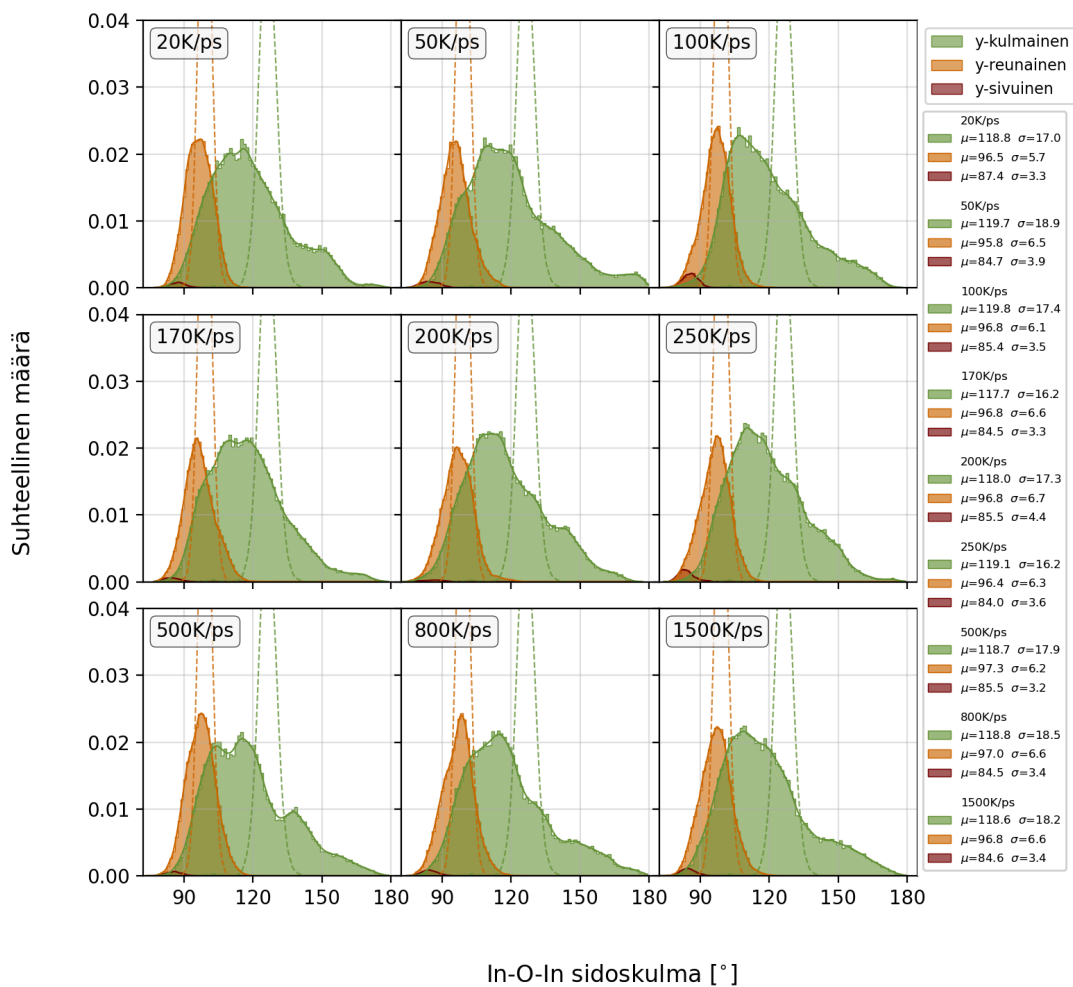
Kuva 13. Nopeudella 100 K/ps jäädytetyn amorfisen (a-InO) ja kiteisen indiumoksidin (k-InO) orbitaali- ja atomityyppiokohtaiset tilatiheyskuvaajat. Energian nollakohdaksi on valittu kiteisen rakenteen valenssivyön maksimi (VBM).

visen koordinaatioluvun keskiarvoksi saatiin 4,95. Vajaaalukuisten polyedrojen, jotka eivät jaa yhtään happiatomia, on havaittu muodostavan varjotiloja (engl. tail states) vyöaukon reunoille [58]. Nämä varjotilat havaitaan kuvasta 13 vertaamalla amorfisen ja kiteisen In_2O_3 :n tilatiheyksien kuvaajia kiderakenteen vyöaukon kohdalla. Kuvasta 13 havaitaan varjotilojen muodostuvan valenssivyön maksimikohdan eteen happiatomien p -orbitaaleista, jotka ovat herkkiä epäjärjestyneisyydelle [58].

Polyedrien välisten jakotyyppien kuvasta 12 havaittiin amorfisessa indiumoksidissa olevan yhteiskulmaisia rakenteita laajalla vaihteluvälillä 3,0 – 4,6 Å johtuen yhteisreunaisten rakenteiden muuttumisesta yhteiskulmaisiksi ja yhteiskulmaisten polyedrien ajautumisesta kauemmaksi toisistaan. Tästä johtuen tarkastelemalla polyedrien välisiä In-O-In kulmia, voidaan tehdä johtopäätöksiä systeemin rakenteesta ja polyedrien keskinäisestä asettumisesta koko systeemissä [52]. Kiteisessä In_2O_3 :ssa polyedrien rakenne ja sijainti pysyy suurin piirtein samana, jolloin polyedrien väliset In-O-In kulmat muodostavat vain kapean jakauman. Kiteisessä rakenteessa jakau-

mia on kaksi, joista ensimmäinen muodostuu yhteiskulmaisten ja toinen yhteisreunaisten polyedrien In-O-In kulmista. Amorfisessa In_2O_3 :ssa polyedrat ovat siirtyneet alkuperäisiltä paikoiltaan, jolloin myös polyedrien väliset In-O-In kulmat ovat muuttuneet. Polyedrojen siirtyminen ja jakotyyppien muuttuminen aiheuttaa myös suuremman vaihtelun In-O-In kulmille eri jakotyypeissä. In-O-In kulmien jakaumat eri jäähdytysnopeuksille nähtävissä kuvasta 14. Kuvasta 14 havaitaan, että kiteisellä rakenteella yhteiskulmaisten ja -reunaisten kulmien jakaumat ovat kapeita ja selkeästi erotettavissa toisistaan. Kaikilla amorfisilla rakenteilla yhteiskulmallisten polyedrien määrä on kasvanut ja jakauma merkittävästi laajentunut aiheuttaen päällekkäisyyttä yhteisreunallisten kulmajakauman kanssa. Tämä voidaan havaita yhteisreunisten jakauman pienentyneenä kokona suhteessa kiteisen rakenteen yhteisreunaisten jakaumaan. Monessa tapauksessa yhteiskulmallisten ja -sivuisten jakauman huippu on siirtynyt vastaamaan pienempää In-O-In kulmaa kuin kiteisessä rakenteessa. Tästä voidaan päätellä monien yhteisreunallisten polyedrien siirtyneen kauemmaksi toisistaan ja muuttuen yhteiskulmaisiksi. Tämä on vastaavasti aiheuttanut toisten yhteisreunaisten rakenteiden ajautumista lähemmäksi toisiaan muodostaen polyedrien välille yhteissivuisia rakenteita. Kiteisessä systemissä kyseisiä yhteissivuisia rakenteita ei ole.

Pienimmällä jäähdytysnopeudella 20 K/ps yhteisreunaisten polyedrien sidoskulmien jakauma on kaikista jäähdytysnopeuksista kapein, mikä voidaan havaita pienimmästä standardipoikkeaman arvosta ($\sigma = 5,7^\circ$) muihin jäähdytysnopeuksiin verrattuna. Yhteiskulmaisten jakauman huippukohta on lähimpänä kiteisen rakenteen yhteiskulmaisten jakauman keskiarvoa. Yhteiskulmaisten jakaumaan havaitaan muodostuvan tasainen pieni kohouma sidoskulman 150° kohdilla, jonka jälkeen yhteiskulmaisten polyedrien osuus vähenee voimakkaasti suuremmilla sidoskulmilla. Vaikka jäähdytysnopeuden 20 K/ps sidoskulmien jakaumat eivät suuresti ja merkittävästi eroa muiden jäähdytysnopeuksien sidoskulmien jakaumista, voidaan kui-



Kuva 14. Polyedrien välisten In-O-In kulmien jakaumat eri jakotyypeille keskiarvoineen ja standardipoikkeamineen. Kuviin on myös merkitty katkoviivoilla kiteisen In₂O₃:n kulmien jakaumat vastaaville jakotyypeille. Kiteisen rakenteen jakaumien keskiarvot yhteisreunaisille ja -kulmaisille rakenteille ovat 99,1 ° ja 126,3 °

tenkin edellä mainittujen havaintojen pohjalta päätellä jäähdytysnopeutta 20 K/ps vastaavalla rakenteella olevan kuitenkin edelleen kiteisiä ominaisuuksia. Tätä voidaan verrata suurempien jäähdytysnopeuksien 500 – 1500 K/ps rakenteisiin, joissa sekä yhteiskulmaisten että -reunaisten jakaumat ovat varsin laajoja eikä yhteiskulmaiset jakaumat muodosta teräviä huippuja.

Jäähdytysnopeuksien 100 K/ps ja 250 K/ps yhteiskulmaisten kulmajakaumat ovat muihin jäähdytysnopeuksiin verrattuna muodoltaan terävimmät ja muodostavat selkeät huiput sidoskulmien 105° ja 110° kohdille. Kyseisillä jäähdytysnopeuksilla myös yhteissivuisten rakenteiden kulmajakaumat ovat muihin jäähdytysnopeuksiin verrattuna korkeammat. Jäähdytysnopeuksien 170 K/ps ja 200 K/ps yhteiskulmaisten jakaumat vastaavat muodoltaan jäähdytysnopeuden 250 K/ps jakaumaa, mutta niissä jakaumat eivät muodosta terävää huippukohtaa. Jäähdytysnopeudella 100 K/ps yhteiskulmaisten jakauman huippukohta on lähimpänä yhteisreunaisten jakaumaa. Kyseisem jäähdytysnopeuden rakenteessa on näin ollen oletettavasti eniten yhteisreunaisista yhteiskulmaisiksi muuttuneita rakenteita. Jäähdytysnopeuksien 800 K/ps ja 1500 K/ps yhteiskulmaisten jakaumat ovat myös muodoltaan samanlaiset ja kummankin jäähdytysnopeuden rakenteessa on havaittavissa muita suuremmalla osuudella olevan yhteiskulmaisista rakenteita, joiden sidoskulma on suurempi kuin 140° . Näin ollen amorfisuuden voidaan olettaa kyseisissä rakenteissa olevan suurin, kuten havaitaan myös kokonaisenergioiden kuvaajasta 7.

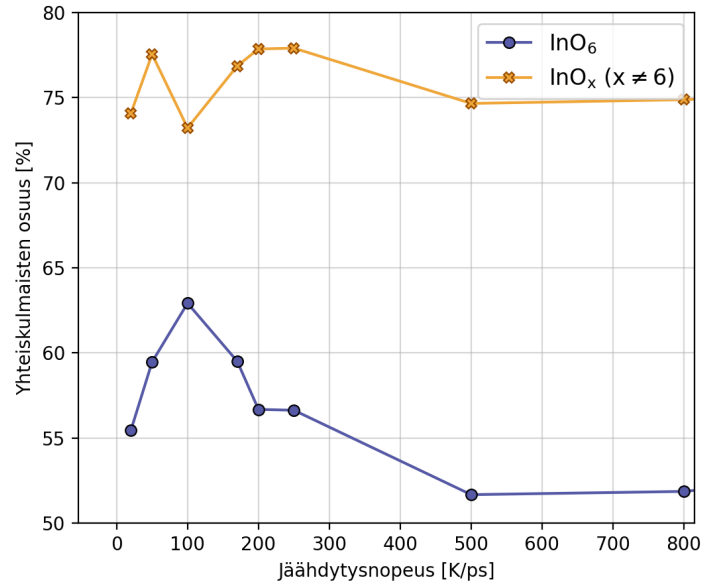
Kuvasta 14 havaitaan jäähdytysnopeutta 500 K/ps vastaavan rakenteen yhteiskulmaisten polyedrien kulmajakauman erikoinen muoto, joka poikkeaa muista yhteiskulmaisista jakaumista. Jäähdytysnopeudella 500 K/ps muodostuu yhteiskulmaisten jakauma, jossa on selkeästi kaksi huippua, mutta joista pienempää kulmaa vastaava huippu on selkeästi muodostunut alunperin yhteisreunaisista rakenteista. Näiden kahden huipun lisäksi jakaumassa on pieni huippu sidoskulmaa $\sim 140^\circ$ vastaavassa kohdassa. Tämä huippu on oletettavasti muodostunut erilleen ajautuneista

yhteiskulmaisista polyedroista. Myös jäähditysnopeuden 50 K/ps yhteiskulmaisten jakaumassa havaitaan olevan muista jäähditysnopeuksista poikkeava muoto, sillä kyseisellä jäähditysnopeudella havaitaan olevan eniten yhteiskulmaisia rakenteita, joiden välinen sidoskulma on suurempi kuin 165° .

2.2.5 InO_6 -polyedrien välisten yhteiskulmaisten osuus

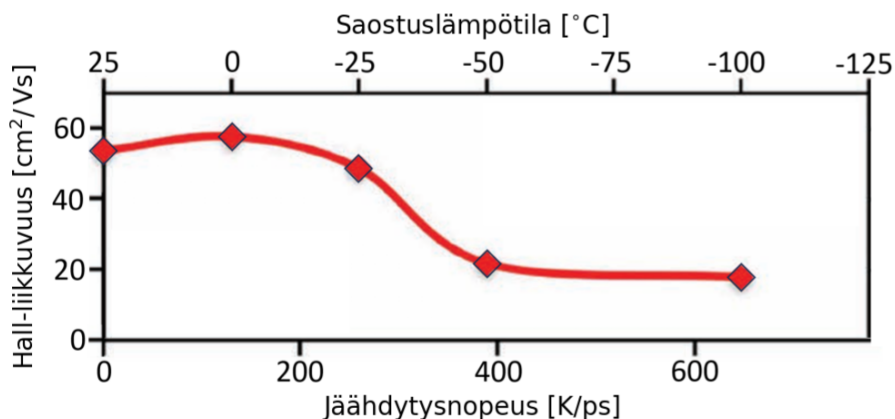
Kuvan 14 In-O-In sidoskulmien jakaumista ja kuvan 12 etäisyyksien jakaumista havaitaan yhteiskulmaisten rakenteiden In-O-In sidoskulmien ja In-In sidospituuksien kasvavan rakenteen muuttuessa kiteisestä amorfiseksi. Näin ollen voimme olettaa polyedrien muodostavan amorfisessa rakenteessa ketjuja, joissa hapen p -orbitaali ja indiumin s -orbitaali ovat paremmin päällekkäin. Nämä ketjurakenteet voivat muodostaa varauksenkuljettajille pitkän johtopolun, mikä voi aiheuttaa suuremman varauksenjohtokyvyn amorfisessa indiumoksidissa [52]. Tämän vuoksi tutkimme tarkemmin InO_6 :n ja muiden rakenteellisten polyedrien välisten yhteiskulmaisten rakenteiden osuutta kaikista jakotyypeistä eri jäähditysnopeuksilla. Tulokset yhteiskulmaisten jakotyyppien osuuksille eri jäähditysnopeuksille nähtävissä kuvasta 15.

Kuvasta 15 havaitaan muiden kuin InO_6 -polyedrien yhteiskulmaisten osuuden pysyvän melko samana, noin 75 %:ssa, kaikilla jäähditysnopeuksilla. InO_6 -polyedrien tapauksessa yhteiskulmaisten osuus on pienimmällä jäähditysnopeudella 20 K/ps varsin pieni ja lähellä kiteisen rakenteen yhteiskulmaisten osuutta. Kuitenkin osuus kasvaa jäähditysnopeuden kasvaessa ja saavuttaa suurimman arvonsa 63 % jäähditysnopeudella 100 K/ps. Tämän jälkeen yhteiskulmaisten osuus vähenee ja saavuttaa lopulta arvon 52 %. Suurimmilla jäähditysnopeuksilla 500 ja 800 K/ps yhteiskulmaisten osuus pysyy suunnilleen samana. InO_6 kuvaaajan muoto vastaa aikaisempien amorfisen InO:n DFT MD simulaatioiden tuloksia, joissa kuvaaajaan muodostuu myös piikki jäähditysnopeuksien 50 – 200 K/ps välille [52]. Kuitenkin, InO_6 -polyedrien yhteiskulmaisten rakenteiden osuus on aikaisemmissa tutkimuksis-



Kuva 15. InO₆-polyedrien ja muiden polyedrien yhteiskulmaisten osuus kaikista jakotyypeistä jäähdytysnopeuden funktiona.

sa ollut suurimmalta arvoltaan paljon suurempi, noin 90 %. Aikaisempien simulaatioiden tulosten johtopäätöksistä poiketen, suurimman osuuden jäähdytysnopeuden 100 K/ps rakenne ei vaikuta muodostuvan yhteiskulmaisista polyedroista, jotka olivat ketjuna kaukana toisistaan. Kuvien 12 ja 14 tuloksista havaitaan kyseisellä jäähdytysnopeudella suurimman osan yhteiskulmaisista polyedroista muodostuvan pienistä In-O-In sidoskulmista ja lyhyistä etäisyyksistä. Tosin, kyseisellä jäähdytysnopeudella yhteiskulmaisten rakenteiden sidoskulmien ja etäisyyksien keskiarvot ovat muita suuremmat. InO₆-polyedrien yhteiskulmaisten osuuden kuvaaja vastaa hyvin kuvan 16 kokeellisia tuloksia [11, 52]. Kuvasta 16 havaitaan varauksenkuljettajien liikkuvuuden olevan suurimmillaan jäähdytysnopeuksilla 1 – 250 K/ps ja laskevan suuremmilla jäähdytysnopeuksilla arvoon 20 cm²/Vs. Vaikka yhteiskulmaisten InO₆-polyedrien kuvaajan muoto välillä 20 – 250 K/ps on kapeampi kuin kokeellisten tulosten, sen huippukohta asettuu samaan kohtaan kuin kokeellisissa tuloksissa (noin jäähdytysnopeuden 140 K/ps kohdalle). Kuten kappaleessa 2.2.3 todettiin,



Kuva 16. Amorfisen indiumoksidin kokeelliset tulokset varauksenkuljettajien liikkuvuudelle näytteen saostuslämpötilan funktiona [11]. Kuvaaajaan on merkitty myös saostuslämpötilaa vastaavan jäähdytysnopeuden asteikko.

kuvan saostuslämpötilan ja jäähdytysnopeuden välinen riippuvuus on määritelty silmämääräisesti kokeellisista ja simulaation tuottamista tuloksista [52].

2.3 Johtopäätökset

Amorfisen indiumoksidin *ab initio* MD simulaatioiden tuloksena havaitaan In_2O_3 :n olevan rakenteeltaan kiteisempi jäähdytettäessä 3000 Kelvinissä lämmitettyä rakennetta pienillä jäähdytysnopeuksilla kuin suurilla jäähdytysnopeuksilla, mikä voidaan havaita systeemin kokonaisenergian pienenemisestä jäähdytysnopeuden pienentyessä. Kuitenkaan pienimmälläkään laskuissa käytetyllä jäähdytysnopeudella 20 K/ps ei saavutettu selkeästi tunnistettavaa ja muiden jäähdytysnopeuksien rakenteesta poikkeavaa kiteistä rakennetta. Myös jäähdytysnopeutta 20 K/ps vastaavan optimoidun rakenteen kokonaisenergian oli kiteisen In_2O_3 :n rakennetta merkittävästi suurempi. Polyedrien rakenteen ja lähinaapureiden määrittäminen parikorrelaatiofunktion kuvaajasta määritellyn katkaisuetäisyyden mukaan aiheuttaa toistomittausten välille vähiten hajontaa verrattuna ECN:ää hyödyksi käyttävään määrittelytapaan. Katkaisuetäisyyden mukaan määriteltyjen polyedrien koordinaatioluvut ovat kuitenkin keskimäärin pienemmät, mikä havaitaan InO_6 -polyedrojen suhteellisen määrän vä-

häisyytenä ECN-määrittelytapaan verrattuna.

Amorfisessa In_2O_3 :ssa In- ja happikeskeisten polyedrien efektiivinen koordinaatioluku on keskimäärin pienentynyt kiteiseen rakenteeseen verrattuna muodostaen amorfiseen rakenteeseen koordinaatioluvultaan vajaalukuisia polyedroja. Nämä vajaalukuiset polyedrat muodostavat varjotiloiksi kutsuttuja tiloja vyöaukon reunoille. Polyedrien välisistä jakotyypeistä yhteiskulmaisten rakenteiden osuus kasvaa merkittävästi kiteiseen rakenteeseen verrattuna. Merkittävin syy yhteiskulmaisten rakenteiden kasvuun on yhteisreunaisten rakenteiden muuttuminen yhteiskulmaisiksi rakenteiksi lämmityksen aikaisen polyedrojen ja atomien siirtymisen seurauksena. Tästä syystä amorfisessa rakenteessa polyedrien välisistä jakotyypeistä yhteiskulmaisten polyedrien etäisyyksissä ja In-O-In sidoskulmissa on suurin vaihtelu ja päällekkäisyys muiden jakotyyppien kanssa. Amorfisen indiumoksidin InO_6 -polyedrojen yhteiskulmaisten rakenteiden osuus on suurin niillä jäähdytysnopeuksilla, joita vastaavien näytteiden kokeellisesti mitattu varauksenkuljettajien liikkuvuus on suurin. Kyseinen yhteiskulmaisten rakenteiden osuus on suurin jäähdytysnopeuksilla 50 – 170 K/ps. Kuitenkaan tutkimuksen tuloksena saatujen InO_6 -polyedrojen yhteiskulmaisten rakenteiden osuus ei ollut läheskään niin suuri kuin aikaisemmissa amorfisen In_2O_3 :n *ab initio* MD simulaatioissa saaduissa tuloksissa vaan noin 25 %-yksikköä pienempi.

3 Kiitokset

Haluan kiittää ohjaajaani Marko Punkkista ohjauksesta, kärsivällisyydestä ja pitkäjänteisyydestä. Kiitän suuresti sitä suurta joukkoa perheenjäseniäni ja ystäviäni, jotka ovat kannustaneet ja tukeneet tämän pitkäköksi venyneen tutkielman tekemisen aikana. Erityisesti kiitän rakasta vaimoani Elisaa siitä uupumattomasta perheemme eteen tehdystä työstä, mikä on mahdollistanut minulle tutkielman tekemisen ja siihen paneutumisen.

Tekoälyn käyttö tutkielmassa

Tutkielman tekemisessä on käytetty apuna Microsoftin Copilot-tekoälyavustajaa. Tekoälyä on käytetty johdantokappaleessa aiheeseen sopivien artikkelien etsimiseen. Tekoälyn avulla on muun muassa etsitty tieteellisiä artikkeleita amorfisen indiumoksidin käytännön sovelluksista. Lisäksi tekoälyä on käytetty apuna tiheysfunktio-naaliteoriaa käsittelevien artikkeleiden kaavojen ymmärtämiseksi ja selittämiseksi. Tekoälyn generoimia kaavojen selityksiä ei ole suoraan käytetty tutkielmassa, vaan niiden merkitys on ollut vain tutkielman teoreettisten asioiden syvällisempi ymmärtäminen.

Tekoälyä on käytetty myös tutkielman laskennallisen osuuden tulosten analysointia varten tehtyjen Python-koodien optimoinnissa. Tekoälyllä ei ole luotu suuria kokonaisuuksia, vaan sitä on käytetty vain pienten analysointikoodin osaongelmien ratkaisemiseksi. Esimerkiksi tekoälyllä on haettu nopeinta ja tehokkainta menetelmää yksittäisten Numpy-tyyppisten listojen pakkaamiseksi 2-ulotteiseksi matriisiksi.

Tekoälyn käyttö edellä esitetyissä tilanteissa on ollut tutkielman tekemisen aikana epäsäännöllistä, mutta on pääosin ajoittunut ajanjaksolle lokakuusta 2024 heinäkuuhun 2025. Mitään tekoälyllä tuotettua tekstiä ei ole tutkielmassa suoraan käytetty ja tekoälyn generoimiin vastauksiin viittaavat lähteet on tarkistettu. Myöskään tutkielman tiivistelmän tekemiseen ei ole käytetty tekoälyä.

Viitteet

- [1] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira ja E. Fortunato, *Transparent oxide electronics: from materials to devices* (John Wiley & Sons, 2012).
- [2] O. Verma, M. R. Meshram, A. K. Mishra, M. L. Verma ja B. K. Rao, *Optical and Quantum Electronics* **52**, 255 (2020).
- [3] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono ja D. C. Paine, *MRS bulletin* **32**, 242 (2007).
- [4] H.-L. Zhao ja S.-J. Kim, *Journal of Electronic Materials* **54**, 800 (2025).
- [5] R. A. John, N. A. Chien, S. Shukla, N. Tiwari, C. Shi, N. G. Ing ja N. Mathews, *Chemistry of Materials* **28**, 8305 (2016).
- [6] Y. Meng, G. Liu, A. Liu, H. Song, Y. Hou, B. Shin ja F. Shan, *RSC Adv.* **5**, 37807 (2015).
- [7] H.-I. Yeom, J. B. Ko, G. Mun ja S.-H. K. Park, *J. Mater. Chem. C* **4**, 6873 (2016).
- [8] B. Yaglioglu, H. Y. Yeom, R. Beresford ja D. C. Paine, *Applied Physics Letters* **89**, 062103 (2006).
- [9] H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 851 (2006).
- [10] J. Rosen ja O. Warschkow, *Phys. Rev. B* **80**, 115215 (2009).
- [11] J. E. Medvedeva, D. B. Buchholz ja R. P. Chang, *Advanced Electronic Materials* **3**, (2017).
- [12] M. Marsman ja C. Physics, *Ab initio VASP Manual*, 2009.
- [13] G. Kresse ja J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [14] M. P. Teter, M. C. Payne ja D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- [15] H. J. Monkhorst ja J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [16] M. Taut, *Phys. Rev. B* **57**, 2217 (1998).
- [17] P. E. Blöchl, O. Jepsen ja O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [18] M. Weinert ja J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **45**, 13709 (1992).
- [19] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [20] M. Methfessel ja A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [21] T. Nikšić, D. Vretenar ja P. Ring, *Progress in Particle and Nuclear Physics* **66**, 519 (2011).

- [22] P. Hohenberg ja W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [23] N. M. Harrison, An Introduction to Density Functional Theory, 2001, lecture notes.
- [24] W. Kohn ja L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke ja M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [26] R. Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal ja R. J. Needs, Phys. Rev. B **57**, 8972 (1998).
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh ja C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [28] G. L. Oliver ja J. P. Perdew, Phys. Rev. A **20**, 397 (1979).
- [29] E. H. Lieb ja S. Oxford, International Journal of Quantum Chemistry **19**, 427 (1981).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke ja Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [31] P. Schwerdtfeger, ChemPhysChem **12**, 3143 (2011).
- [32] P. E. Blöchl, C. J. Först ja J. Schimpl, Bulletin of Materials Science **26**, 33 (2003).
- [33] A. D. Corso, Modern Pseudopotentials: An Introduction, https://people.sissa.it/~dalcorso/lectures/lecture_pseudo_ts_2011.pdf, 2011, lecture notes, SISSA.
- [34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [35] P. E. Blöchl, Physical review B **50**, 17953 (1994).
- [36] V. Drontschenko, D. Graf, H. Laqua ja C. Ochsenfeld, Journal of Chemical Theory and Computation **18**, 7359 (2022).
- [37] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee ja D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [38] C. Niethammer, S. Becker, M. Bernreuther, M. Buchholz, W. Eckhardt, A. Heinecke, S. Werth, H.-J. Bungartz, C. W. Glass, H. Hasse, J. Vrabcic ja M. Horsch, Journal of Chemical Theory and Computation **10**, 4455 (2014).
- [39] S. Piana, J. L. Klepeis ja D. E. Shaw, Current Opinion in Structural Biology **24**, 98 (2014).
- [40] K. Vollmayr-Lee, American Journal of Physics **88**, 401 (2020).
- [41] M. P. Allen ja D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 2017).

- [42] D. J. Adams, *Chemical Physics Letters* **62**, 329 (1979).
- [43] H. Watanabe, *The Journal of Chemical Physics* **149**, 154101 (2018).
- [44] P. H. Hünenberger, kirjassa *Advanced Computer Simulation: Approaches for Soft Matter Sciences I*, toimittanut C. Dr. Holm ja K. Prof. Dr. Kremer (Springer Berlin Heidelberg Berlin, Heidelberg, 2005), pp. 105–149.
- [45] H. C. Andersen, *The Journal of Chemical Physics* **72**, 2384 (1980).
- [46] L. R. Guarneros-Nolasco, M. Suárez-Gutiérrez, J. Mulia-Rodríguez, R. López-Rendón, F. Villanueva-Mejía ja J. L. Sánchez-Cervantes, *New Perspectives on Enterprise Decision-Making Applying Artificial Intelligence Techniques*, Vol. 966 of *Studies in Computational Intelligence* (Springer, 2021), pp. 405–434.
- [47] S. N. and, *Molecular Physics* **100**, 191 (2002).
- [48] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [49] P. Pulay, *Molecular Physics* **100**, 57 (2002).
- [50] S. Goedecker ja K. Maschke, *Phys. Rev. B* **45**, 1597 (1992).
- [51] K. Momma ja F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- [52] D. B. Buchholz, Q. Ma, D. Alducin, A. Ponce, M. Jose-Yacamán, R. Khanal, J. E. Medvedeva ja R. P. H. Chang, *Chemistry of Materials* **26**, 5401 (2014).
- [53] A. Aliano, A. Catellani ja G. Cicero, *Applied Physics Letters* **99**, 211913 (2011).
- [54] S. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. Finstad ja H. Fjellvåg, (2007).
- [55] S. Poznyak ja A. Kulak, *Electrochimica Acta* **45**, 1595 (2000).
- [56] J. E. Medvedeva, E. Caputa-Hatley ja I. Zhuravlev, *Physical Review Materials* **6**, 25601 (2022).
- [57] R. Hoppe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **9**, 25 (1970).
- [58] S. Sallis, N. F. Quackenbush, D. S. Williams, M. Senger, J. C. Woicik, B. E. White ja L. F. J. Piper, *physica status solidi (a)* **212**, 1471 (2015).