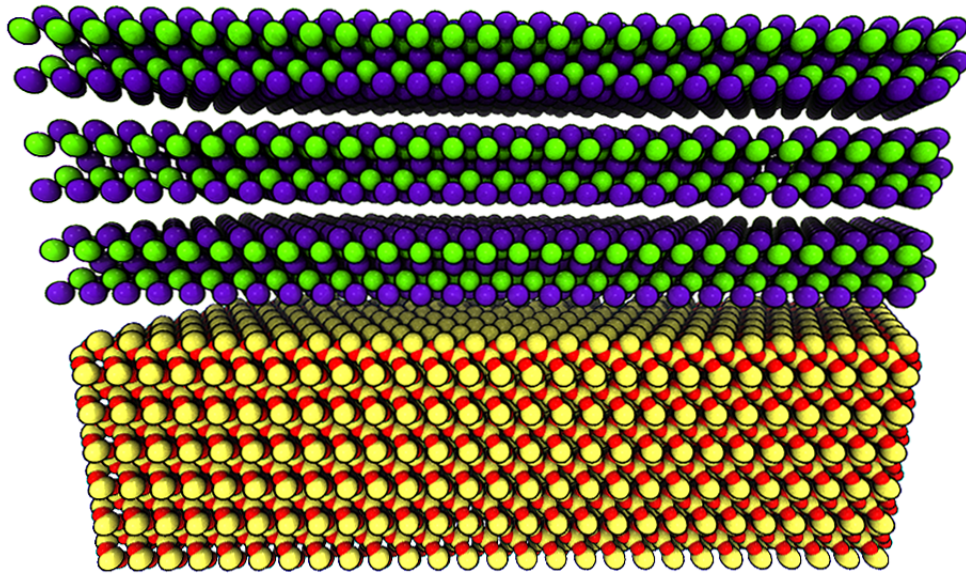




Beräkning av bindningsenergier i atomära system med Bi_2Te_3 och SiO_2

– *Simuleringar med täthetsfunktionalteori*

Adam Arvidsson
Fredrik Espegren
Alexander Liljeblad

Handledare:
Elsebeth Schröder
Elisa Londero

Examinator:
Vessen Vassilev

Institutionen för Mikroteknologi och Nanovetenskap
Avdelningen för kvantkomponentfysik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2012
Kandidatarbete MCCX02-12-02

Bild framsida:

Systemet som har modellerats. Atomstrukturen för Bi_2Te_3 överst och SiO_2 nederst.

Sammandrag

Bi_2Te_3 är ett material med en lagerstruktur som påminner om grafit och används för forskning på topologiska isolatorer. Syftet med detta projekt är att ta reda på om det är möjligt att separera endast ett lager av Bi_2Te_3 från resterande lager bundna till SiO_2 . Detta har gjorts genom att simulera och beräkna bindningsenergier med DFT och ta hänsyn till van der Waalsväxelverkan genom att använda funktionalen vdW-DF. Beräkningarna gjordes med programmet GPAW och dessa kördes på klusterdatorn Beda.

Initialt gjordes simuleringar för att beräkna bindningsenergin mellan två lager Bi_2Te_3 genom att ta energidifferensen mellan energin för systemet med lagren bundna till varandra och lagren separerade från varandra.

För de vidare beräkningarna med SiO_2 togs en enhetscell fram som matchades med den för Bi_2Te_3 . En komprimering gjordes då av gitterparametern för SiO_2 från 4,91 Å till 4,52 Å. Beräkningarna gjordes för ett lager Bi_2Te_3 och tre lager SiO_2 bundna till varandra och sedan separerade.

Bindningsenergin mellan Bi_2Te_3 och Bi_2Te_3 beräknades till $11 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ och jämfördes med bindningsenergin mellan Bi_2Te_3 och SiO_2 som beräknades till $-5,4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Bindningsenergin definieras så att ett positivt värde medför bindning.

Ytterligare simuleringar gjordes mellan SiO_2 och Bi_2Te_3 med gitterparametern för SiO_2 . Bindningsenergin beräknades då till $0,15 \text{ meV}/\text{\AA}^2$.

Beräkningar gjordes även för att ta fram bindningskurvor för de olika bindningarna. Dessa visar att lagren Bi_2Te_3 binder till varandra medan SiO_2 och Bi_2Te_3 inte gör det.

Slutsatsen drogs att det ej är möjligt att separera ett lager av Bi_2Te_3 från SiO_2 , då de inte binder till varandra. Det innebär att alla lager i provet skulle följa med. Anmärkningsvärt är att resultatet i vissa fall är negativt. Med den kvalitativa modellen av SiO_2 tolkas detta som att proven inte binder.

Energy calculations in atomic-scale systems containing Bi_2Te_3 and SiO_2

– *Simulations with Density Functional Theory*

Abstract

Bi_2Te_3 is a layered material, similar to graphene, used for research on topological insulators. The purpose of this project is to find out whether it is possible to separate one layer of Bi_2Te_3 from the bulk, deposited on SiO_2 . Simulations of the binding energies in the system are carried out using DFT, considering van der Waals interaction using the functional vdW-DF. The calculations are done using the program GPAW and are performed on the computer cluster Beda.

Initially, the binding energy of two layers of Bi_2Te_3 is calculated. For the calculations of SiO_2 a unit cell is designed to match that of the Bi_2Te_3 . This is done by compressing the lattice parameter of SiO_2 from 4.91 Å to 4.52 Å. The calculation was made on a system containing one layer of Bi_2Te_3 and three layers of SiO_2 .

The results from the calculation of two layers of Bi_2Te_3 is 11 meV/Å², which is compared to the binding energy between Bi_2Te_3 and SiO_2 of -5.4 meV/Å². Binding energy is defined as positive when binding occurs.

Further simulations are made for SiO_2 and Bi_2Te_3 , where the lattice parameter is that of SiO_2 . The results is a binding energy of 0.15 meV/Å².

Binding curves are also calculated for the different bindings. These show that the layers of Bi_2Te_3 binds, but the layers of SiO_2 and Bi_2Te_3 does not.

The conclusion is that it is not possible to separate a layer of Bi_2Te_3 from SiO_2 , due to their non-binding property, so all of the layers would remain together. It is notable that the results in some cases are negative. With the qualitative model of SiO_2 this is interpreted as a non-binding feature.

Förord

Vi vill tacka våra handledare *professor* Elsebeth Schröder och *Ph.D. student* Elisa Londero. Utan deras engagemang och stöd hade projektet ej varit möjligt. Sedan vill vi även tacka *Ph.D. student* Philip Krantz som gav oss en guidad tur av renrummet på MC2. Till sist vill vi tacka forskargruppen på MC2 för presentationen kring deras forskning på topologiska isolatorer.

Innehållsförteckning

1	Introduktion	1
1.1	Projektets syfte	1
1.2	Avgränsningar	2
2	Teori	2
2.1	Bi_2Te_3	2
2.2	Bindningsenergi	2
2.2.1	Van der Waalsbindning	4
2.2.2	Bindningens avståndsberoende	4
2.3	Enhetscell för simulering	5
2.4	Grundläggande kvantfysik	6
2.4.1	Born-Oppenheimers approximation	7
2.5	Täthetsfunktionalteori	7
2.5.1	Hohenberg-Kohns teorem	8
2.5.2	Kohn-Shams metod	8
2.5.3	E_{XC} -funktionalen	11
3	Programmering	12
3.1	Pythonmiljön Atomic Simulation Environment, ASE	12
3.2	Grid-based projector-augmented wave method, GPAW	12
3.3	Inställningar i ASE och GPAW	14
3.3.1	Finita differensmetoden, FD	14
3.3.2	Linjär kombination av atomorbitaler, LCAO	14
3.3.3	Elektronband	14
3.3.4	Mixing	15
3.3.5	Poissonsolver	15
3.3.6	Periodiska randvillkor	15
3.3.7	Gridpunkter	15
3.3.8	k-punkter	15
3.3.9	Fermi-Diracfördelningen	16
3.3.10	Strukturoptimering	16
3.4	Visualisering	17
4	Beräkning av bindningsenergi	18
4.1	Enhetscell för beräkning	18
4.1.1	Enhetscellen för Bi_2Te_3	18
4.1.2	Enhetscell för SiO_2	18
4.1.3	Enhetscell för Bi_2Te_3 och SiO_2	19
4.2	Bindningsenergi	21

5	Resultat	21
5.1	Varierande antal k-punkter	22
5.2	Ökat avstånd mellan lagren	23
5.3	Bindningskurva för två lager Bi_2Te_3	23
5.4	Bindningskurva för Bi_2Te_3 och SiO_2	25
5.5	Svep över bindningsyta	25
6	Diskussion	26
6.1	Modellering av systemen	26
6.2	Bindningskurva för Bi_2Te_3 och SiO_2	27
6.3	Gitterparameter för SiO_2	28
6.4	Noggrannhet i beräkningar	28
6.5	Konvergensproblem	28
6.6	Experimentella förhållanden	29
6.7	Tejpstudier	29
6.8	Klusterdatorn Beda	30
7	Slutsats	30
	Referenser	31
	Appendix A Slaterdeterminant	I
	Appendix B Programkod för två lager Bi_2Te_3	II
	Appendix C Programkod för Bi_2Te_3 och SiO_2	IV

Figurer

2.1	Bi_2Te_3 s uppbyggnad	3
2.2	En bindningskurvas beståndsdelar	5
2.3	Lager Bi_2Te_3 ovanifrån	6
2.4	Enhetscell för Bi_2Te_3	7
2.5	Effektiv potential	10
3.1	GPAW algoritm	13
3.2	Fermi-Diracfördelningen	17
4.1	Enhetscell för SiO_2	19
4.2	Enhetsceller som använts för beräkning	20
4.3	Beräkning av bindningsenergi Bi_2Te_3	21
5.1	Bindningskurva för två lager Bi_2Te_3	23
5.2	Bindningskurva Bi_2Te_3 mot SiO_2	24
5.3	Bindningskurva med SiO_2 gitterparameter	24
5.4	Svep över yta	25

1 Introduktion

Den vitala delen i dagens datorer är transistorn som har en nedre fysikalisk gräns gällande dess storlek. Begränsningen är en följd av kvantmekanisk tunnling, som uppstår vid små längdskalor, och Heisenbergs osäkerhetsprincip [1, 2]. Då en dators kapacitet beror på antalet transistorer, innebär det att kapaciteten kommer stagnera då den fysikaliska gränsen närmas. För att utvecklingen av datorer ska fortsätta, trots transistorns begränsning, forskas det intensivt på alternativ. Ett av dessa alternativ är kvantdatorn, som använder kvantmekaniska fenomen för att utföra beräkningar. Tekniken för detta befinner sig fortfarande på forskningsstadiet och det pågår mycket forskning inom området [3].

En typ av nyupptäckta ämnen som tros kunna bidra till utvecklingen av kvantdatorer kallas topologiska isolatorer. Teoretiskt kan dessa ämnen användas för att skapa en Majoranafermion¹, som är en vital del för att konstruera en fungerande kvantdator [4].

En topologisk isolator leder ström på ytan trots att de är isolerande inuti. Detta är i sig anmärkningsvärt, men det finns ytterligare en egenskap som gör materialet intressant. Strömmen av elektroner är nämligen ordnad efter spinn, elektroner med spinn-upp färdas åt ena hållet och spinn-ner åt andra hållet [4]. Ett användningsområde för detta är *spintronics* där elektroners spinn utnyttjas för att skicka information [5]. Dessa två egenskaper gör att studier av topologiska isolatorer är av stort intresse för ett flertal olika användningsområden.

Forskning på topologiska isolatorer bedrivs bland annat på Chalmers institution för Mikroteknologi och Nanovetenskap, MC2. Ett exempel på ett sådant ämne, som det forskas på, är vismut-tellurid (Bi_2Te_3) [6, 7].

Inspirerade av hur grafen tagits fram genom att lyfta ett grafitlager med tejp har en forskargrupp på Chalmers studerat Bi_2Te_3 genom att extrahera ett prov från en odlingsplatta med hjälp av tejp. I detta moment har flera lager följt med och upprepade lyft med tejp gör bara flingorna av Bi_2Te_3 som följer med mindre i area men inte tunnare [8]. Eftersom Bi_2Te_3 har en fem-atomig lagerstruktur, på liknande sätt som grafit har en en-atomig, borde det vara möjligt att separera ett lager från de andra. En studie av bindningarna vid lyftet med tejp kan ge en förklaring till varför flera lager följer med.

1.1 Projektets syfte

Syftet med detta arbete är att beräkna bindningsenergier i ett system som består av kvarts och Bi_2Te_3 för att jämföra dessa energier. Då går det att avgöra huruvida det är teoretiskt möjligt att separera ett lager av Bi_2Te_3 från flera lager om

¹En partikel som är sin egen antipartikel.

det är bundet till kvarts, SiO_2 . Detta görs teoretiskt med täthetsfunktionalteori (*Density Functional Theory*, DFT) för att kunna göra en kvalitativ jämförelse med de experimentella resultaten.

1.2 Avgränsningar

För att kunna göra en jämförelse krävs att bindningsenergierna mellan lager av Bi_2Te_3 , mellan Bi_2Te_3 och kvarts samt mellan Bi_2Te_3 och tejp beräknas var för sig. Systemet delas alltså upp i tre delar.

Projektet har fokuserat på beräkningar av bindningsenergier mellan lager av Bi_2Te_3 och mellan Bi_2Te_3 och kvarts. Beräkningarna av bindningsenergi mellan Bi_2Te_3 och tejp lämnas till eventuella framtida projekt.

2 Teori

För att få en djupare förståelse för vad som gjorts i projektet och hur det har genomförts presenteras i nedanstående kapitel den bakomliggande teorin.

2.1 Bi_2Te_3

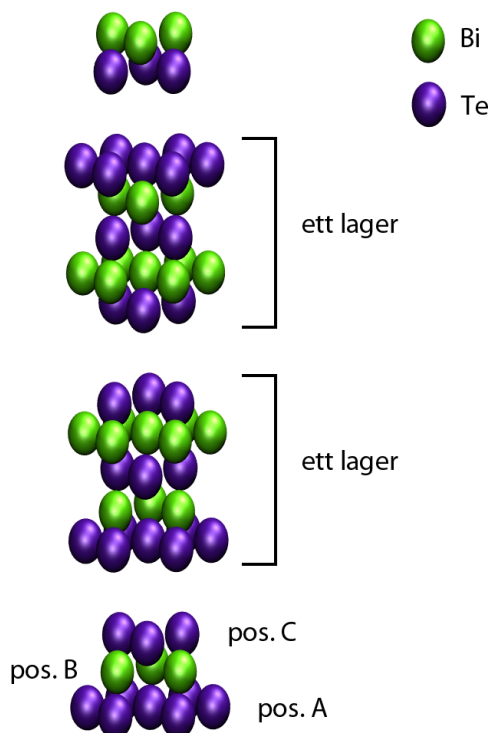
Den topologiska isolatorn Bi_2Te_3 har en uppbyggnad som påminner om grafit. Ett lager, som i grafit består av enbart kolatomer, består nu istället av två en-atomiga vismutlager och tre en-atomiga tellurlager.² Precis som i grafit bygger dessa lager upp ämnet. Atomerna alternerar mellan tre olika positioner A, B och C. I figur 2.1 ses atomernas positioner samt den resulterande strukturen.

2.2 Bindningsenergi

Bindningsenergi är ett mått på hur starkt atomer binder till varandra och ger därmed ett mått på kraften som behövs för att separera dem. Bindningar kan tänkas modelleras med en repellerande respektive attraherande del.

Det finns ett flertal olika typer av attraherande bindningar varav kovalent och jonbindning är exempel på några av de starkare och en av de svagare är van der Waalsbindningen. Det är just van der Waalsbindning som är intressant för detta projekt, då det är den väsentligaste attraherande kraften mellan lagren i systemet. Det styrks av att det inte är två olika laddade joner som interagerar, vilket framgår av det periodiska systemet. Detta utesluter jonbindningar. Det finns inte heller några kovalenta bindningar mellan lagren, då båda atomerna är för

²Ett lager bestående av fem atomer heter på engelska *quintuple layer*, QL.



Figur 2.1: Uppbyggnaden av Bi_2Te_3 . Notera lagerstrukturen som byggs upp av flera QL där atomerna alternerar mellan tre positioner. I varje lager visas endast en liten del av de horisontellt repeterade lagren.

elektronegativa. Systemet innehåller utöver detta inga metallbindningar mellan lagren då det endast är vismut som är en fullvärdig metall.

En repellerande del i bindningar uppstår som en följd av Paulis uteslutningsprincip. När två atomer närmar sig varandra kommer elektronorbitalerna att börja överlappa varandra. Detta skulle kunna innebära att elektronerna i de olika orbitalerna kommer att få samma kvantal, vilket är omöjligt enligt Pauliprincipen. Det skulle då kunna medföra att några av elektronerna exciteras till högre orbitaler, vilket skulle kräva excitationenergi.³ Istället för att byta orbital kommer elektronerna att repellera varandra, då detta kräver mindre energi. Denna effekt kallas Paulirepulsion.

Dessutom finns Coulombkrafter i systemet som uppkommer på grund av att kärnorna och elektronerna är elektriskt laddade. Huruvida denna kraft är repelle-

³Energien som krävs att lyfta en elektron till en annan orbital.

rande eller attraherande beror på systemets egenskaper, elektronmolnets utbredning och form, kärnans laddning samt antalet elektroner [9].

2.2.1 Van der Waalsbindning

Kring en atomkärna finns ett elektronmoln som beskrivs av elektrondensiteten. I elektronmolnet finns det spontana fluktuationer, vilket är en effekt av kvantfysikens beskrivning, som kan ge upphov till momentana dipolmoment. Dessa dipoler kommer att påverka närliggande atomer så att även dessa får ett momentant dipolmoment. Dipolerna som skapas kommer då att attrahera varandra och därigenom bilda en svag bindning, van der Waalsbindning (vdW). Styrkan hos van der Waalsbindningen är beroende av polariserbarheten, betecknad α , hos atomerna och beskrivs för två atomer långt ifrån varandra som

$$V_{vdW} \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad (1)$$

där r är avståndet mellan atomerna. Polariserbarhet kan ses som ett mått på hur nära elektronerna befinner sig atomkärnan. Ett stort värde betyder stora avstånd mellan kärnan och elektronerna och vice versa för ett litet värde. Därför kommer en hög polarisation att göra att ett större dipolmoment skapas. Detta innebär att en tung atom, som har många elektroner tillgängliga och långt från kärnan, har en hög polariserbarhet [9].

2.2.2 Bindningens avståndsberoende

En enkel modell för att beskriva van der Waalsväxelverkan i ett system där atomerna ses som två punktpartiklar, kan uttryckas

$$V_{attr} = -\frac{A}{r^6} \quad (2)$$

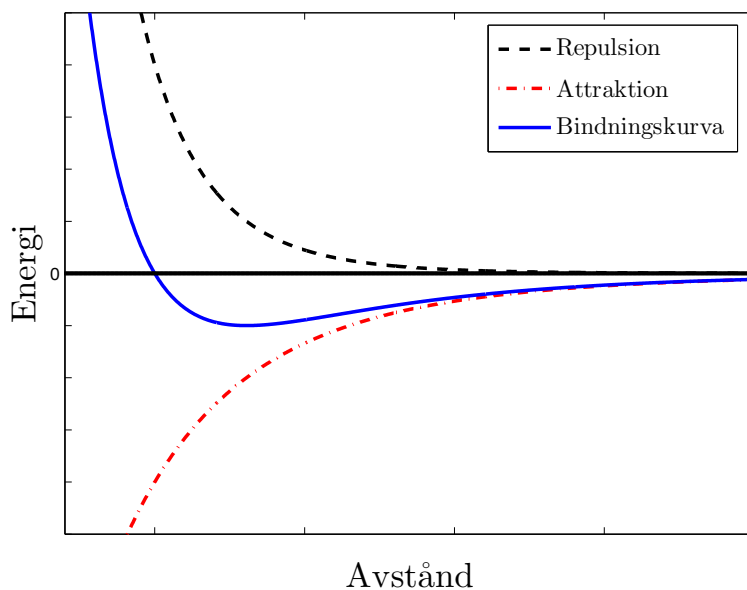
där r är avståndet mellan atomernas mittpunkter och A är en konstant (jämför med ekvation (1)). Paulirepulsionens påverkan kan beskrivas på ett liknande sätt men med en annan konstant B och med ett annat avståndsberoende

$$V_{rep} = \frac{B}{r^{12}} \quad (3)$$

Genom att kombinera ekvationerna för den attraherande (2) och repellerande delen (3) erhålles en så kallad Lennard-Jones potential

$$V_{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (4)$$

Ur ekvation (4), som plottas i figur 2.2, framgår att vid korta avstånd dominerar repulsion och vid större avstånd är de attraherande krafterna störst. Detta leder till att när atomerna närmar sig varandra kommer de repulsiva och attraherande delarna till slut hamna i jämvikt. Då hamnar systemet i potentialgropen, där den totala kraften mellan atomerna är noll [10]. De olika delarnas inverkan på den resulterande bindningskurvan kan ses i figur 2.2.



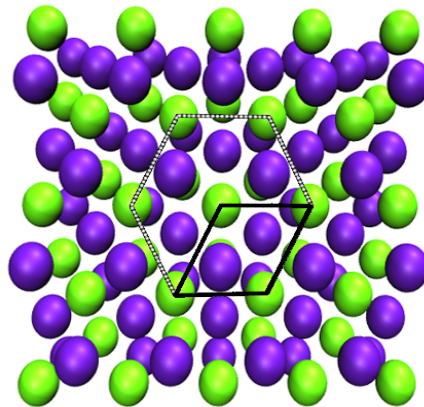
Figur 2.2: Schematisk bild över en bindningskurva, ekvation (4) med lämpliga värden på σ och ε . I figuren ses hur den attraherande delen av bindningen och den repellerande tillsammans ger en bindningskurva med en potentialgrop. Det är botten av potentialgropen som definierar bindningsavståndet.

2.3 Enhetscell för simulering

En perfekt kristall är uppbyggd av repeterade enhetsceller som i sin tur består av ett gitter⁴ och en bas av atomer. En tredimensionell enhetscell spänns upp av tre gittervektorer $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ och $\vec{a}_3$ [10]. I en simulering kan enhetscellen för provet väljas olika. Till exempel kanske det behövs vakuum på ställen i systemet för att vissa delar av systemet inte skall växelverka. Detta medför att en enhetscell i en simulering inte nödvändigtvis är den riktiga, naturliga enhetscellen.

Enhetscellen för Bi_2Te_3 är hexagonal [7], som illustreras i figur 2.3.

⁴En samling matematiska punkter.



Figur 2.3: Lager av Bi_2Te_3 sett ovanifrån med enhetscellen markerad (heldraget). Notera att om enhetscellen roteras framstår ett hexagonalt mönster (streckat).

Med gitterparametrarna a och c beskrivs gittret av de primitiva gittervektorer i kartesiska koordinater som

$$\vec{a}_1 = a(1,0,0) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,\sqrt{3},0) \quad \vec{a}_3 = c(0,0,1) \quad (5)$$

där a är den laterala gitterparametern och c är höjden på enhetscellen. Då enhetscellen är hexagonal innebär det att vinkeln mellan $\vec{a}_1$ och $\vec{a}_2$ är 60° . En illustration av enhetscellen för Bi_2Te_3 presenteras i figur 2.4. Atomernas positioner kommer från tidigare simuleringar gjorda av E. Schröder [11].

2.4 Grundläggande kvantfysik

Ett kvantmekaniskt tidsberoende system⁵ beskrivs av Schrödingerekvationen

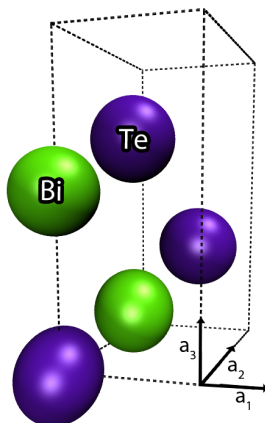
$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (6)$$

och kan associeras med sitt kvanttillstånd $|\Psi\rangle$. Genom att lösa ekvation (6) erhålls systemets energi E som egenvärden till Hamiltonoperatoren $\hat{H}$.

Hamiltonoperatoren, som beskriver energin i systemet, kan för ett system bestående av N elektroner och M atomkärnor skrivas

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (7)$$

⁵System på atomär nivå som består av ett antal partiklar.



Figur 2.4: Enhetscell för Bi_2Te_3 . Gittervektorerna som beskriver cellen $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ och $\vec{a}_3$ är indikerade i nedre högra hörnet. Av visuella skäl kunde de inte placeras i origo (som ligger i främre nedre vänstra hörnet i Te-atomen). Atompositionerna finns angivna i appendix B.

I ekvation (7) är $\hat{T}$ bidraget från kinetisk energi, $\hat{V}_{ee}$ energin från elektron-elektron-växelverkan och $\hat{V}_{ext}$ potentiell energi från atomkärnorna. Vidare är $\vec{r}_i$ koordinatvektorn för elektron i , Z_A och $\vec{R}_A$ är laddning respektive koordinatvektor för atomkärna A . Ekvationen har skrivits med Rydbergs atomära enheter.⁶

Schrödingerekvationen (6) går endast att lösa exakt för väteatomen, för större system krävs approximationer [12].

2.4.1 Born-Oppenheims approximation

En vanlig approximation är att försumma atomkärnornas rörelser. Då en nukleon⁷ har en massa som är ungefär tre storleksordningar större än elektronens innebär det att atomkärnornas rörelser, relativt elektronernas, blir mindre. Som en följd av det blir atomkärnornas bidrag till den kinetiska energin försumbart och kärnans vågfunktion kan separeras från elektronernas [13]. Detta kallas för Born-Oppenheims approximation. Den är applicerbar på de flesta system och förändrar då inte Hamiltonoperatören nämnvärt.

2.5 Täthetsfunktionalteori

Täthetsfunktionalteori (DFT) är en metod som utvecklats för att lösa Schrödingerekvationen så exakt som möjligt för större system. Metoden kan kortfattat be-

⁶Rydbergs atomära enheter innebär en skalning så att $m_e = e = \hbar = a_0 = 1$.

⁷Proton eller neutron.

skrivas som att så mycket som möjligt av Schrödingerekvationen beräknas exakt, för att därefter approximera resterande delar. Den bakomliggande teorin bygger på två teorem samt en uppsättning ekvationer.

2.5.1 Hohenberg-Kohns teorem

1964 publicerade Hohenberg och Kohn en artikel i Physical Review som visade att det var möjligt att använda elektrondensiteter istället för vågfunktioner för att lösa Schrödingerekvationen [14].

Teoremen visar att ett system bestäms unikt av dess elektrondensitet⁸ $n(\vec{r})$ och dessutom att variationsprincipen är tillämpbar för elektrondensiteter

$$E_0 = \min_{n(\vec{r})} (E[n(\vec{r})]) \quad . \quad (8)$$

Energien minimeras med avseende på elektrondensiteten för att hitta grundtillståndet (som har lägst energi).

Genom att utgå från ovanstående ekvation och dela upp energifunktionalen $E[n]$ i fyra olika termer fås

$$E_0 = \min_{n(\vec{r})} \left(T[n(\vec{r})] + U_C[n(\vec{r})] + E_{ncl}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext} d^3\vec{r} \right) \quad . \quad (9)$$

De tre första termerna är funktionalerna⁹ för kinetisk energi T , Coulombenergi U_C samt icke-klassisk energi E_{ncl} som kommer från själv-interaktion, antisymmetriefekter samt korrelationseffekter.¹⁰ Den sista integralen är energibidraget från atomkärnornas periodiska potential.

Ett viktigt villkor för elektrondensiteten är att en rumsintegration (av elektrondensiteten) måste ge upphov till precis systemets antal partiklar, här N [15]. Matematiskt uttryckt blir det

$$\int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad . \quad (10)$$

2.5.2 Kohn-Shams metod

Ett år efter den banbrytande artikeln av Hohenberg och Kohn, togs ett stort steg framåt mot DFT. Återigen var det Kohn, den här gången tillsammans med Sham, som stod för bedriften. Deras tillvägagångssätt var att skriva om funktionalerna som ingår i ekvation (9) för att så lite som möjligt skulle behöva approximeras. Först delas funktionalen för kinetisk energi upp i två delar, T_S och T_C . Den första

⁸Två olika system kan alltså inte ha samma elektrondensitet.

⁹En funktional kan ses som en funktion av en funktion, t. ex. $f[x, y'] = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 + \sqrt{y'(x)}) dx$.

¹⁰Index kommer från engelskans *non-classical*.

delen, T_S svarar mot ett fiktivt system där partiklarna ej växelverkar med varandra och har samma elektrontäthet som det verkliga systemet. T_C är skillnaden mellan det verkliga och det fiktiva systemets kinetiska energi [16].

Genom att sedan flytta uttrycken som inte går att beräkna exakt, $E_{ncl}[n(\vec{r})]$ och $T_C[n(\vec{r})]$, till en ny funktional $E_{XC}[n(\vec{r})]$, kan allting utom den sistnämnda funktionalen beräknas exakt. Då får ekvation(9) följande utseende

$$E_0 = \min_{n(\vec{r})} \left(T_S[n(\vec{r})] + U_C[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right) \quad . \quad (11)$$

Det fiktiva icke-interagerande systemet av elektroner har en exakt lösning, våg-funktionen Φ_{SD} som kallas Slaterdeterminant [17].¹¹ Genom att använda Φ_{SD} och införa en lokal potential $V_s(\vec{r})$ (som svarar mot kärnornas potential) är det möjligt att skapa ett referenssystem som är icke-interagerande. Då innebär det att totala energin består av elektronernas kinetiska energi samt elektrostatisk energi som uppstår mellan elektronerna och kärnorna. Ur ekvation (7) ses att referenssystemets Hamiltonoperator, för N partiklar, då skulle definieras

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad . \quad (12)$$

Detta innebär alltså att partiklarnas inbördes växelverkan ersätts med en effektiv potential, vilket avsevärt förenklar systemet och därmed beräkningar på det. En illustration av detta visas i figur 2.5.

Ur ekvation (12) kan Kohn-Shams-enelektronoperator $\hat{f}^{KS}$ definieras enligt

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad . \quad (13)$$

Detta gör att de icke-interagerande antisymmetriska¹² elektronorbitalerna φ_i kan bestämmas av följande uttryck

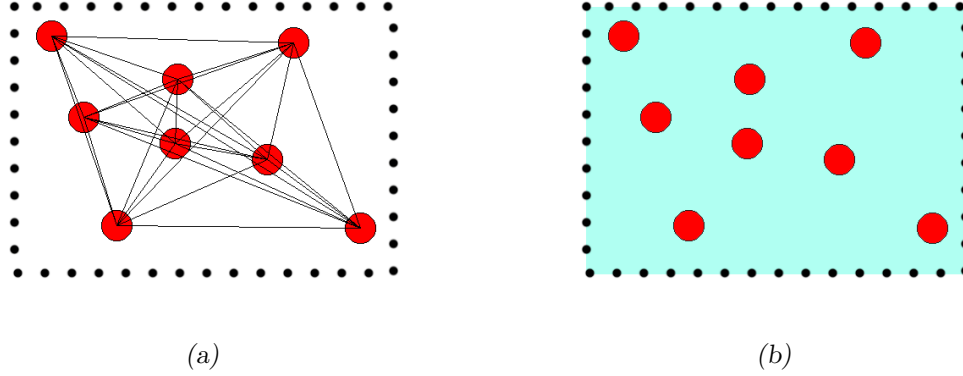
$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad . \quad (14)$$

För att få en koppling mellan referenssystemet och det verkliga systemet måste potentialen $V_s(\vec{r})$ väljas på rätt sätt. Detta ska göras så att densiteten som uppkommer vid summationen av orbitalernas sannolikhet $|\varphi_i|^2$ blir precis det verkliga systemets densitet

$$n_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = n_0(\vec{r}) \quad . \quad (15)$$

¹¹För matematiska definitionen se appendix A, ekvation (3).

¹²För en förklaring se appendix A.



Figur 2.5: Schematisk representation över reducering av ett system bestående av åtta partiklar enligt Kohn-Shams metod. Partiklarnas inbördes växelverkan (a) ersätts med en effektiv extern potential, V_{eff} (b). Systemgränsen utgörs här av de svarta punkterna.

Genom att skriva ut respektive termer i Hamiltonoperatoren för det interagerande systemet erhålls följande uttryck (där hänsyn tagits till att φ_i är inbördes ortogonala)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad . \quad (16)$$

Följande uttryck, som kallas Kohn-Shams ekvation, erhålls om ekvation (16) skrivs om med V_{eff} som en effektiv potential

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad . \quad (17)$$

Kohn-Shams ekvation är en av de viktigaste ekvationerna i DFT.

Ekvation (13), som är det icke-interagerande systemets Hamiltonoperator, måste då per definition vara identiskt med ekvation (17). En jämförelse av ekvationerna ger

$$V_s(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad . \quad (18)$$

Det essentiella i täthetsfunktionalteori är att iterativt lösa ekvationerna (13) och (18). Genom att använda (18) i ekvation (17) och låta denna Hamiltonian verka på tillståndet erhålls systemets energi som skall minimeras i ekvation (11)

[16]. För en mer utförlig förklaring av algoritmen och hur den implementeras i GPAW se avsnitt 3.2.

2.5.3 E_{XC} -funktionalen

Som tidigare nämnts innehåller E_{XC} allt okänt och dess energibidrag är litet jämfört med de andra bidragen i ekvation (11) [16]. Funktionalen kan som dess index antyder delas upp i två delar, utbyte och korrelation (på engelska Exchange och Correlation). Utbytesdelen E_X består av bidrag som uppkommer av Pauliprincipen. Korrelationsdelen E_C kommer från elektrostatiska interaktioner mellan elektronerna. Dessa interaktioner är oberoende av elektronernas spinn.

För att kunna implementera Kohn-Shams metod behövs approximationer till funktionalen E_{XC} som gör den beräkningsbar. Utvecklingen av sådana funktionaler har pågått sedan 1970-talet och pågår än idag [18]. Nedan kommer en kort presentation av de för projektet teoretiskt relevanta funktionalerna.

Local Density Approximation, LDA

Den första E_{XC} -funktionalen som konstruerades är LDA

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}(n) d^3\vec{r} \quad . \quad (19)$$

Som ses i ekvationen utförs en rumsintegration av ϵ_{XC} med elektrondensiteten som viktsfunktion.

Teorin som funktionalen grundas på är den homogena elektrongasen (jellium). I denna modell kan elektronerna röra sig fritt över den periodiska potentialen som utgörs av atomkärnorna. I LDA tittar man på en enskild punkt och antar att hela systemet har punktens elektrontäthet. När man ändrar observationspunkt innebär det att systemet får den nya punktens elektrontäthet [19].

Genom att ta hänsyn till spinn, $\epsilon_{XC}(n) \rightarrow \epsilon_{XC}(n_\uparrow, n_\downarrow)$, utvecklades funktionalen *Local Spin Density Approximation* (LSDA) som ger resultat som bättre stämmer överens med verkligheten.

Generalised Gradient Approximation, GGA

Med utgångspunkt i LDA och genom att ta hänsyn till gradienten av de spinnberoende elektrondensiteterna skapades GGA

$$E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}(n_\uparrow, n_\downarrow, \vec{\nabla}n_\uparrow, \vec{\nabla}n_\downarrow) d^3\vec{r} \quad . \quad (20)$$

Detta var den första E_{XC} funktionalen som med god tillförlitlighet kunde användas för bestämning av molekylgeometrier. Funktionalen hör tillsammans med LDA till de mest använda funktionalerna inom DFT [20].

Van der Waals Density Functional, vdW-DF

För att kunna beräkna van der Waalsväxelverkan med DFT krävs det en mer avancerad E_{XC} -funktional än LDA eller GGA. Ett exempel på en sådan är vdW-DF, som används i detta projekt. Funktionalen tar precis som GGA hänsyn till densiteten och dess gradient. Utvecklingen har skett i ett samarbete mellan Chalmers tekniska högskola och Rutgers universitet, och förfining av funktionalen pågår än idag [21, 22].

3 Programmering

En noggrann kvantmekanisk beräkning på ett system är mycket beräkningskrävande. Istället för att låta en dator jobba under lång period, är ett alternativ att använda flera datorer samtidigt. Detta är tanken bakom en klusterdator, där beräkningar sker parallellt på många processorer. I projektet har klusterdatorn Beda använts, som består av 268 sammankopplade datorer. Beda, med tillhörande support, finns på Chalmers vilket underlättar kommunikation vid eventuella problem [23].

I projektet har ett antal olika programvaror använts för beräkningarna av bindningsenergies. Två typiska script som använts i projektet finns bifogat i appendix B för två lager Bi_2Te_3 och i appendix C för Bi_2Te_3 och SiO_2 . I scriptet importeras initialt paket (moduler) från ASE och GPAW för att möjliggöra enklare programkod. Efter att ha angett systemparametrar, till exempel gitterparametrarna `aval` och `cval`, anges atomerna och deras positioner (relativt gittervektorerna). Därefter designas enhetscellen. Innan beräkningsparametrarna anges i `calc` (i appendix C), fixeras de första atomerna om en strukturoptimering (relaxering) genomförs. Detta för att endast ytlagret ska relaxera.

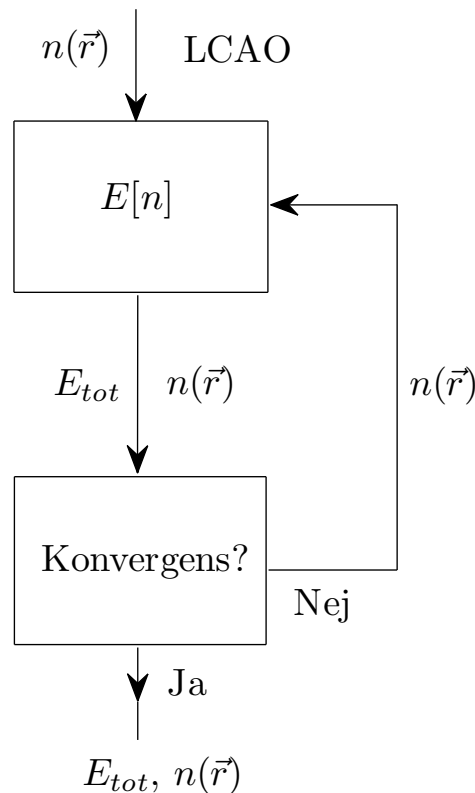
3.1 Pythonmiljön Atomic Simulation Environment, ASE

ASE är en miljö skriven i programspråket Python. Framförallt består den av ett stort antal fördefinierade kommandon, men även av en databas som innehåller vågfunktioner för grundämnen. Detta medför att programmeringen av beräknings-script förenklas kraftigt. Det är med hjälp av ASE som enhetscellen och tillhörande parametrar definieras [24]. För att sedan kunna utföra beräkningar på enhetscellen behövs en kalkylator som i projektet är GPAW.

3.2 Grid-based projector-augmented wave method, GPAW

Som namnet *Grid-based projector-augmented wave method* antyder använder sig räknaren GPAW av ett rutnät (en grid) för att representera vågfunktioner, densi-

teter och potentialer. Detta möjliggör effektiva algoritmer för att lösa Poisson och Kohn-Sham ekvationerna. Den senare delen *Projector-augmented wave method* innebär att vågfunktionen delas upp i två delar, en kraftigt oscillerande del närmast atomerna och en "lugnare" del längre ifrån [25]. I figur 3.1 presenteras en schematisk bild över algoritmen som GPAW använder.



Figur 3.1: Schematisk bild över GPAW:s algoritm. En första gissning på elektrondensiteten $n(\vec{r})$ görs med LCAO. Därefter beräknas den totala energin, E_{tot} , som i sin tur ger en ny densitet. Detta upprepas tills energin i systemet inte ändrats mer än konvergenskravet (som ofta sattes till 0,00001 eV) multiplicerat med antalet atomer i varje iteration de senaste tre iterationsstegen.

Mer ingående utförs beräkningsprocessen genom att GPAW först beräknar elektrondensitet och motsvarande energi. För de tre första iterationerna används LCAO (se avsnitt 3.3.2) som är en förhållandevis enkel metod för en första gissning av elektrondensitet och energi. Därefter används finita differensmetoden och

vdW-DF för fortsatta iterationssteg, då detta ger ett noggrannare resultat.

För att hitta grundtillståndet som minimerar energin tas derivatan av energin i den aktuella gridpunkten, med avseende på vågfunktionen. Anledningen till detta är att ta reda på hur energin ska förändras (det vill säga vilken riktning som skall tas i nästa iteration). Därefter löses Kohn-Sham ekvationerna (17) och ur dessa erhålls en energi samt motsvarande elektrondensitet. För att minimera energin med avseende på elektrondensiteten ytterligare (se ekvation (8)), måste vågfunktionen förbättras. Detta görs genom att ta små steg med en viss riktning enligt ovan. Stegens storlek bestäms med hjälp av en residualminimeringsmetod av Kohn-Shams ekvation. Sedan beräknas en ny energi som jämförs med den förra och beräkningen upprepas sedan tills det har konvergerat. Konvergens är uppnådd när systemets energi, i varje iterationssteg, inte har ändrats mer än konvergenskravet (multiplicerat med antalet atomer i enhetscellen) de senaste tre iterationsstegen [26].

3.3 Inställningar i ASE och GPAW

Projektets beräkningar har krävt viss modifiering av programinställningar. Nedan följer en förklaring av de för projektet relevanta inställningarna [27]. Hur dessa implementeras i koden kan ses i appendix B och C.

3.3.1 Finita differensmetoden, FD

I GPAW används finita differensmetoden på det tredimensionella rum som motsvaras av enhetscellen för att approximera derivatorna mellan olika punkter på griden. Detta används då det är mest noggrant för våra beräkningar.

Se `mode='fd'` i appendix B och C.

3.3.2 Linjär kombination av atomorbitaler, LCAO

Genom att kombinera atomcentrerade vågfunktioner (LCAO) erhålls en molekylorbital. Detta sker relativt snabbt, och är anledning till att LCAO används för de tre initiala iterationerna i GPAW. Dessa tre iterationer skapar en kvalificerad startgissning på $n(\vec{r})$ för de efterföljande iterationerna som använder FD [28].

3.3.3 Elektronband

Varje elektronband kan innehålla en elektron av varje spinn. Då beräkningarna inte tar hänsyn till spinnpolaritet kan varje elektronband innehålla två elektroner. Det innebär att det teoretiskt för en beräkning med N st elektroner (vid $T = 0$ K) behövs $\frac{N}{2}$ stycken elektronband. Genom att öka antalet band i systemet tillåts att

vissa elektroner kan exciteras, vilket förklaras ytterligare i avsnitt 3.3.9. Se `nbands='-30'` i appendix B respektive `nbands='-100'` i appendix C.

3.3.4 Mixing

När ett iterationssteg är färdigt bestämmer inställningen för mixing hur det nya resultatet ska blandas med de tidigare resultaten. Genom att mixa ett stort antal föregående iterationsresultat erhålls en beräkning som lättare konvergerar men tar längre tid. Alternativet är att använda ett färre antal resultat att mixa vilket ger mycket snabbare beräkning, men som i vissa fall kan ge divergens.

Se `mixer=Mixer(beta=0.05,nmaxold=5,weight=200)` i appendix C.

3.3.5 Poissonsolver

Medföljande i programmet är två metoder för att lösa Poissonekvationen. De två metoderna är *Jacobian* och *Gauss-Seidel*. I projektet har främst den senare av de två använts, då den kräver ungefär halva antalet iterationer. Det är dessutom möjligt att definiera konvergenskravet explicit.

Se `poissonsolver=PoissonSolver(relax='J', nn='4')` i appendix B respektive `poissonsolver=PoissonSolver(relax='GS', eps='1e-12')` i appendix C.

3.3.6 Periodiska randvillkor

För att undvika eventuella effekter som uppstår vid randen av enhetscellen, anges periodiska randvillkor. Användandet av periodiska villkor för med sig att enhetscellen bör definieras på ett sådant sätt att atomerna ej växelverkar oönskat med varandra när de närmar sig toppen av cellen.

Se `atoms.set_pbc=((True,True,True))` i appendix B och C.

3.3.7 Gridpunkter

Rutnätet (grid) som används av GPAW skapas genom att dela in enhetscellens vektorer. Beräkningarna som sker i det reella rummet utförs i varje punkt och blir därmed noggrannare med fler punkter. Detta innebär att beräkningarnas noggrannhet och snabbhet beror på det totala antalet punkter.

Se `gpts=(40,40,nz)` i appendix B och C.

3.3.8 k-punkter

En del av beräkningarna i GPAW utförs i det reciproka rummet, som är en Fouriertransform av det reella rummet. Det förenklar vissa beräkningar då till exempel deriveringen i den kinetiska energin motsvarar en multiplikation. Inställningen för

hur många punkter det reciproka rummet ska delas in i, k-punkter, styr hur noggrann beräkningen blir (fler punkter motsvarar noggrannare beräkningar). Precis som i det reella rummet görs beräkningarna i dessa k-punkter och FD används för att uppskatta derivator mellan dem (se avsnitt 3.3.1).

Då våra systems bindningar framförallt beror av ytan mellan lagren, behövs endast en k-punkt i höjddled.

Se `kpts=(4,4,1)` i appendix B och C.

3.3.9 Fermi-Diracfördelningen

Medelvärde av andelen besatta tillstånd för fermioner ges av Fermi-Diracfördelningen

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad . \quad (21)$$

Andelen tillstånd med energi ϵ som i medel är tillsatta för elektroner (som är fermioner) beror alltså på den kemiska potentialen i ämnet μ och ämnets temperatur T [29]. Då våra beräkningar sker vid absoluta nollpunkten, $T = 0$ K, är alla tillstånd innanför μ besatta och alla utanför obesatta, se figur 3.2. För att underlätta för beräkningarna att konvergera smetas fördelningen ut genom att $k_B T$ ges ett värde större än noll (gröna kurvan i figuren). Med andra ord tillåts vissa elektroner ha något för hög energi, vilket gör att de hamnar i exciterade elektronband. Detta ger systemet en *artificiell* temperatur. När beräkningarna är klara extrapolerar GPAW ner totalenergin till $T = 0$ K så att energin som erhålls motsvarar nollpunktens (trots att beräkningen skett med en artificiell temperatur).

I inledande körningar sattes ett något mindre strängt krav på fördelningen än vad som är angivet i appendix C. För körningarna med två lager Bi_2Te_3 användes $k_B T = 0.1$.

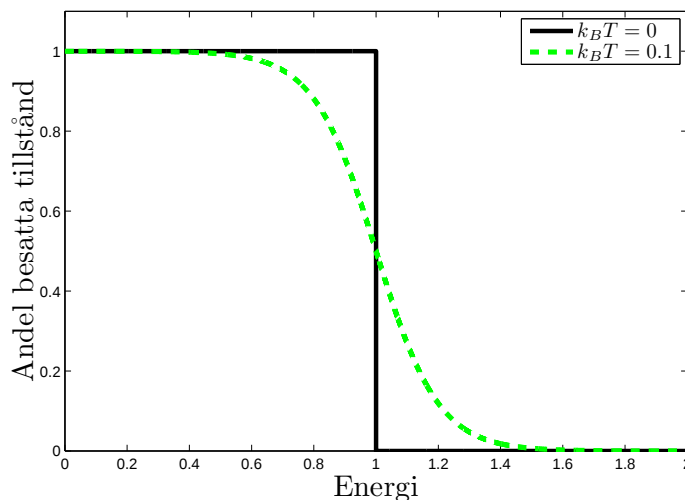
Se `occupations=FermiDirac(0.1)` i appendix B respektive `occupations=FermiDirac(0.03)` i appendix C.

3.3.10 Strukturoptimering

För att kunna beräkna bindningsenergier som är jämförbara med verkligheten, krävs att atomernas inbördes elektrostatiska krafter minimeras [30]. Idag sker de flesta minimeringar med algoritmer som på något sätt använder en Hessian¹³ till de olika koordinatvektorerne $\mathbf{x}_i$. Detta innebär att då både $\ddot{\mathbf{x}}_i$ och m_i är kända kan den resulterande kraften beräknas enligt Newtons andra lag.

Minimeringen av krafterna görs i projektet med metoden *Fast Inertial Relaxation Engine* (FIRE). Metoden är nyutvecklad och de initiala stegen bygger på *Molecular Dynamics* (MD) som beräknar åt vilket håll atomerna skulle röra sig

¹³Matris av andra ordningens partiella derivator.



Figur 3.2: Fermi-Diracfördelningen för $\mu = 1$ och med två olika värden på $k_B T$. Notera att övergången mellan besatta och obesatta tillstånd smetas ut då $k_B T$ är större än noll.

som ett resultat av de elektrostatiska krafterna [31]. Därefter tar FIRE hänsyn till atomens massa för att bestämma storleken av positionsförändringen [32]. Se `dyn=optimize.FIRE(atoms)`, respektive `dyn.run(fmax=0.01)` i appendix B och `dyn.run(fmax=0.05)` samt `atoms.set_constraint([c,d])` i appendix C.

3.4 Visualisering

För visualisering av atomstrukturer användes initialt det medföljande grafiska programmet i ASE. Detta ersattes senare i projektet med *Visual Molecular Dynamics viewer* (VMD) [33].

I programmet finns möjlighet att färglägga element enligt speciella instruktioner, åskådliggöra enhetscellen och lägga till ytstrukturer men framförallt finns möjligheten att exportera projektet för rendering i ett externt program. Detta gjordes för att skapa högre kvalitet på bilderna samt parallellt kunna jobba i VMD. Renderingsprogrammet som användes är POV-Ray.¹⁴

¹⁴Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6), skapat av Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia (2004). Hämtat från <http://www.povray.org/download/> POV-Ray finns numera på Bedas efterträdare, klusterdatorn Glenn.

4 Beräkning av bindningsenergi

För projektets syfte krävs att bindningsenergier för två olika system beräknas. I det första systemet med enbart Bi_2Te_3 placeras först två lager nära varandra och systemets energi beräknas. Därefter flyttas ett lager långt bort (så att de ej växelverkar) och systemets energi beräknas igen. Då differensen av dessa två energier tas erhålls bindningsenergin som håller ihop lagren av Bi_2Te_3 .

I det andra systemet placeras ett lager av Bi_2Te_3 på tre lager av SiO_2 och energin beräknas.¹⁵ Precis som i första systemet flyttas sedan Bi_2Te_3 bort och energin beräknas. Differensen av dessa energier ger bindningen mellan Bi_2Te_3 och SiO_2 .

Om bindningsenergin mellan ett lager Bi_2Te_3 och SiO_2 är större än mellan lagren Bi_2Te_3 , skulle det vara möjligt att separera ett enskilt lager av Bi_2Te_3 .

4.1 Enhetscell för beräkning

För våra beräkningar behövs en enhetscell, som de olika lagren placeras i. Först tog vi fram en enhetscell för Bi_2Te_3 för att använda till beräkningen av bindningsenergin mellan dess lager. Sedan itererade vi fram en enhetscell för kristallint kvarts i en något komprimerad enhetscell. Dessa slogs sedan ihop till en enhetscell för Bi_2Te_3 och SiO_2 .

I alla beräkningar behövs en ganska hög enhetscell, detta så att vi ska kunna separera lagren så att de inte växelverkar med varandra. Då vi har periodiska randvillkor ska inte det övre lagret växelverka med det undre lagret i nästa enhetscell. Parametern c i ekvation (5) behöver med andra ord väljas med omsorg. I figur 4.2 presenteras enhetscellerna för två lager Bi_2Te_3 bundna till varandra samt SiO_2 och Bi_2Te_3 separerade.

4.1.1 Enhetscellen för Bi_2Te_3

Enligt Zhang et al. [34] är gitterparametern för Bi_2Te_3 $a = 4,383 \text{ \AA}$. Då deras beräkningar skiljer sig från våra erhöill vi ett lite annorlunda värde, $a = 4,52 \text{ \AA}$, från tidigare itereringar utförda av E. Schröder [11].

4.1.2 Enhetscell för SiO_2

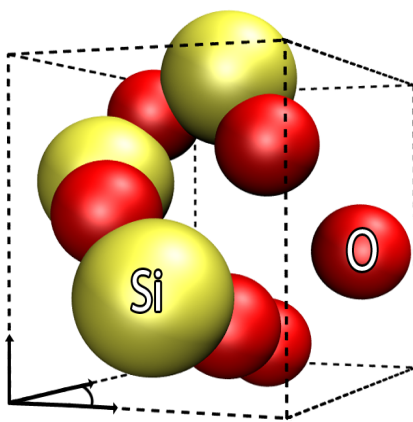
I experimentet som utfördes på MC2 användes en kiseloxid när Bi_2Te_3 skulle lyftas med tejp. Kiseloxiden valdes i projektet att kvalitativt modelleras som kvarts, SiO_2 .

¹⁵Med tre lager SiO_2 menas tre enhetsceller i höjddled.

Den vanligaste kristallina formen av SiO_2 vid temperaturer under 573°C kallas α -kvarts [35]. Då beräkningarna sker vid 0 K är det just α -kvarts som har modellerats. För att kunna lägga in SiO_2 och Bi_2Te_3 i samma enhetscell valdes först att komprimera enhetscellen för SiO_2 med gitterparametern för Bi_2Te_3 på $4,52\text{ \AA}$ istället för kvarts gitterparameter $4,91\text{ \AA}$ [36].

Snarare än att använda en färdig α -kvartsmodell (som då har en annan gitterparameter), itererades en enhetscell fram. Detta gjordes genom att lägga in atomerna på ungefärliga positioner [37] i den något komprimerade hexagonala enhetscellen och låta atompositionerna optimeras (relaxeras) med FIRE.

Enhetscellen som itererats fram visas i figur 4.1. Gittervektorerna är indikerade i det ena hörnet.

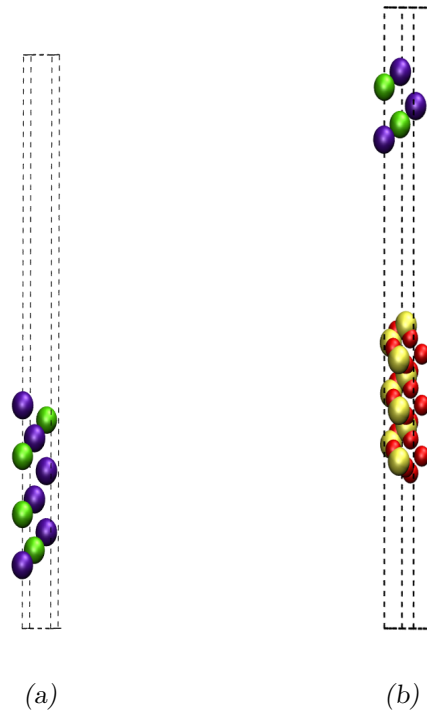


Figur 4.1: Den komprimerade enhetscellen för SiO_2 som itererats fram.

4.1.3 Enhetscell för Bi_2Te_3 och SiO_2

Enhetscellen för beräkningen av bindningsenergin mellan kvarts och Bi_2Te_3 togs fram genom att lägga in ett lager Bi_2Te_3 ovanför tre lager med kvarts. För att simulera en yta tog vi tre lager med kvarts, fixerade de två undre lagren och relaxerade ytatomerna. Även här är höjden på enhetscellen c viktig. I programkoden i appendix C framgår hur alla parametrar valdes. I figur 4.2b återfinns enhetscellen när lagren är separerade.

I en senare simulering användes även gitterparametern för SiO_2 i den gemensamma enhetscellen. Denna erhöles genom att byta gitterparameter i den tidigare enhetscellen och relaxera atomernas positioner i det nya systemet.



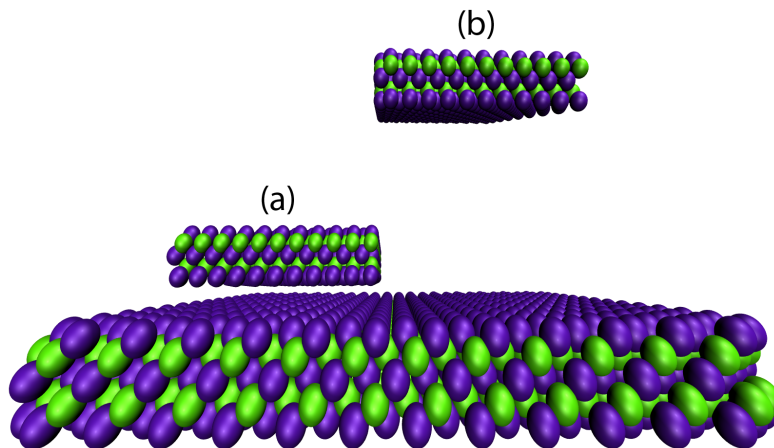
Figur 4.2: Enhetscellerna som använts för beräkningarna, (a) för två lager Bi_2Te_3 och (b) för SiO_2 och Bi_2Te_3 . Lägg märke till tomrummet överst i (a) som behövs när lagren separeras (b).

4.2 Bindningsenergi

Bindningsenergin erhålles genom att först beräkna energin E_{pack} när lagren är bundna till varandra. Därefter flyttas lagren isär så att det inte finns någon växelverkan mellan dem och energin E_{sep} beräknas. Skillnaden mellan dessa energier representerar då bindningsenergin per enhetscell

$$\Delta E = -(E_{pack} - E_{sep}) \quad . \quad (22)$$

Kohesiv energi brukar definieras som energin i det sammanslagna systemet minus energin för beståndsdelarna var för sig [10]. Av praktiska skäl och tradition vill vi ha en positiv bindningsenergi om proven binder, därav minustecknet framför. Beräkningsgången för bindningsenergin illustreras i figur 4.3.



Figur 4.3: Beräkningarna gjordes för lagren bundna till varandra (a) och separerade från varandra (b). Här illustreras detta med lager av Bi_2Te_3 .

En mer intressant och lättare jämförbar kvantitet är bindningsenergin per ytenhet. Den fås genom att dividera bindningsenergin per enhetscell med enhetscellens tvärsnittsarea utmed lagren

$$E_B = \frac{\Delta E}{A} = \frac{-(E_{pack} - E_{sep})}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} \quad (23)$$

där a är den laterala gitterparametern.

5 Resultat

De beräknade energierna för de olika systemen och bindningsenergin (per ytenhet) presenteras i tabell 1. Beräkningarna i tabellen är gjorda med olika antal k-punkter

och med något olika avstånd mellan Bi_2Te_3 - och SiO_2 -lagren. Med h menas avvikelserna av avståndet mellan de bundna lagren från det optimerade avståndet.

För systemet med två lager Bi_2Te_3 gjordes beräkningen med $4 \times 4 \times 1$ k-punkter och endast ett avstånd mellan de bundna lagren som erhöles genom strukturoptimering.

Från de beräknade bindningsenergierna E_B framgår att två lager Bi_2Te_3 binder starkare än SiO_2 och Bi_2Te_3 , då dessa inte binder alls eller mycket svagare. Med gitterparametern för SiO_2 erhålles en positiv bindningsenergi, som dock är mycket mindre än den mellan Bi_2Te_3 och Bi_2Te_3 .

Tabell 1: Energier för de olika beräkningarna. * $h = +1,13 \text{ \AA}$. ** Med gitterparameter för SiO_2

k-punkter		E_{pack} [eV]	E_{sep} [eV]	E_B [meV/Å ²]
$4 \times 4 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$	-773,21	-773,02	11,09
$4 \times 4 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$	-857,81	-857,90	-5,43
$2 \times 2 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$	-858,06	-858,15	-4,74
$4 \times 4 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2^*$	-857,90	-857,91	-0,72
$4 \times 4 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2^{**}$	-850,56	-850,55	0,15
			$E_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$	E_{SiO_2}
$4 \times 4 \times 1$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SiO}_2$	-857,81	-391,85	-466,02
				-3,58

5.1 Varierande antal k-punkter

Den noggrannaste beräkningen för $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ systemet är gjord med $4 \times 4 \times 1$ k-punkter och med båda lagren i samma enhetscell när de separerats. Avståndet mellan lagren är här $3,7 \text{ \AA}$ räknat från ytteratomernas masscentrum i respektive lager.

Den första beräkningen som gjordes var för $2 \times 2 \times 1$ k-punkter. Detta ger ett något mindre noggrant resultat, men gjordes för att vi inte fick det noggrannare att konvergera till en början. Även här var separationen mellan lagren ungefär $3,7 \text{ \AA}$. Efter relaxering blev avståndet mellan lagrens yttersta atomer $3,6 \text{ \AA}$.

Med fler punkter i k-rummet har vi beräknat energin för lagren bundna till varandra och med Bi_2Te_3 - och SiO_2 -lagren i separata enhetsceller. Bindningsenergin beräknades då som

$$E_B = \frac{-(E_{\text{pack}} - E_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} - E_{\text{SiO}_2})}{A} . \quad (24)$$

Detta resultat skiljer sig något från beräkningen med de separerade lagren i samma script, framförallt eftersom vi tar hänsyn till vakuum i systemet två gånger.¹⁶

¹⁶Vakuum ger ett brus i beräkningarna för elektrondensiteten.

5.2 Ökat avstånd mellan lagren

För att undersöka om vi hade valt ett för dåligt avstånd mellan lagren från början ökade vi avståndet med 1,13 Å till totalt 4,8 Å. Detta gjordes för att undersöka om systemet hade hamnat i en lokal potentialgrop som gjorde att strukturoptimeringen inte lyckats flytta atomerna till ett eventuellt globalt minimum.

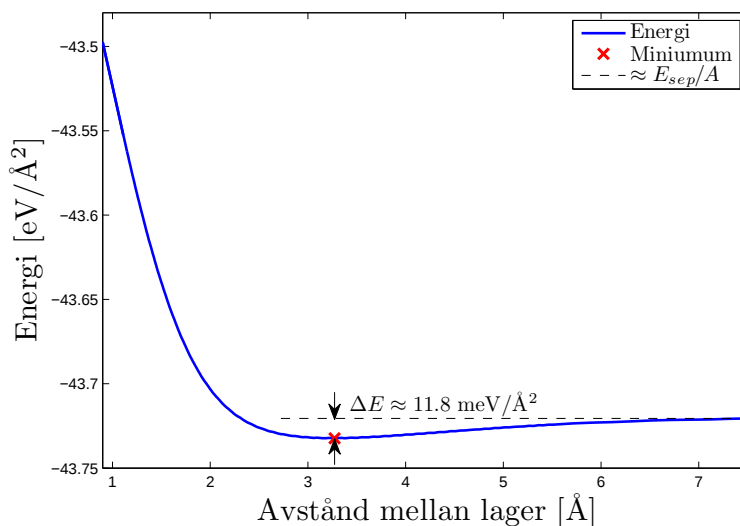
Efter relaxering med det nya avståndet och lagren separerade fick vi en bindningsenergi som fortfarande är negativ, men mindre. Detta tyder på att lagren inte vill binda till varandra eller att avståndet mellan lagren inte är optimerat.

5.3 Bindningskurva för två lager Bi_2Te_3

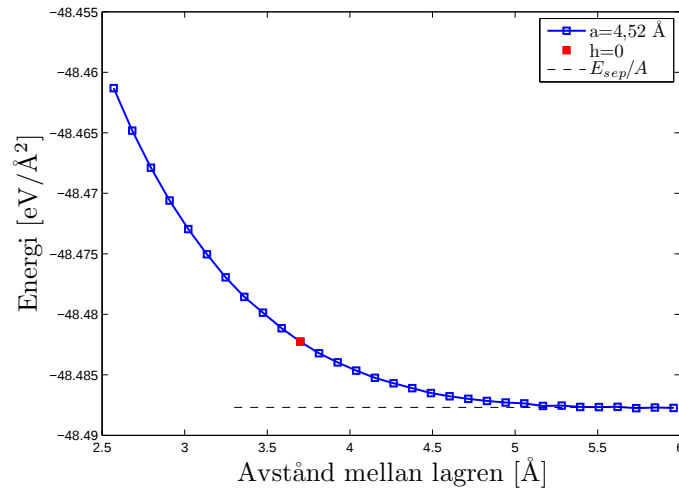
Figur 5.1 visar den framtagna bindningskurvan för två lager Bi_2Te_3 , dvs energin för systemet (dividerat med tvärsnittsytan) som funktion av avståndet mellan lagren. Från figuren kan vi se att bindningsavståndet mellan lagren ligger kring 3,3 Å (minimum) vilket stämmer bra överens med det avstånd vi itererade fram med strukturoptimering (se scriptet i appendix B).

Vi ritar även ut noll-energin i systemet (asymptoten i figuren), det vill säga energin när lagren inte växelverkar med varandra, skalat med tvärsnittsarean per enhetscell. Eftersom denna beräkning är kvalitativ och gjord med $2 \times 2 \times 1$ k-punkter är detta endast approximativt den beräknade E_{sep} (dividerat med A).

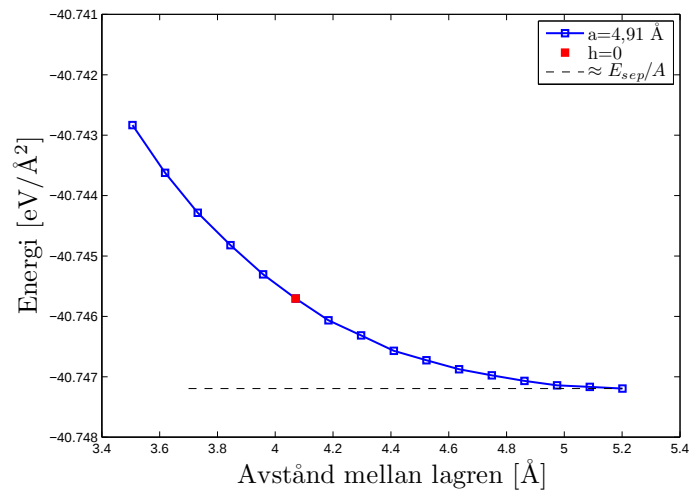
Notera även hur nära ΔE är den beräknade bindningsenergin i tabell 1.



Figur 5.1: Energin i systemet som funktion av avståndet mellan lagren Bi_2Te_3 med $2 \times 2 \times 1$ k-punkter. Notera likheten med den teoretiska bindningskurvan i figur 2.2. Asymptoten där lagren inte längre växelverkar är streckad i figuren.



Figur 5.2: Energin som funktion av avståndet mellan lagren av SiO_2 och Bi_2Te_3 med $4 \times 4 \times 1$ k-punkter. Vi noterar att den inte liknar en typisk bindningskurva då vi inte har något lokalt minimum. Beräkningarna för bindningsenergin gjordes i den rödmarkerade punkten, $h = 0$. Asymptoten där lagren inte växelverkar längre är streckad. Notera att den ligger under bindningskurvan.



Figur 5.3: Bindningskurva med gitterparameter för SiO_2 med $2 \times 2 \times 1$ k-punkter. Inte heller i detta system framträder något bindande utseende (potentialgrop). En något strängare Fermi-Diracfördelning användes än när bindningsenergin beräknades. Energin per enhetscell för $h = 0$ beräknades till $-850,70$ eV.

5.4 Bindningskurva för Bi_2Te_3 och SiO_2

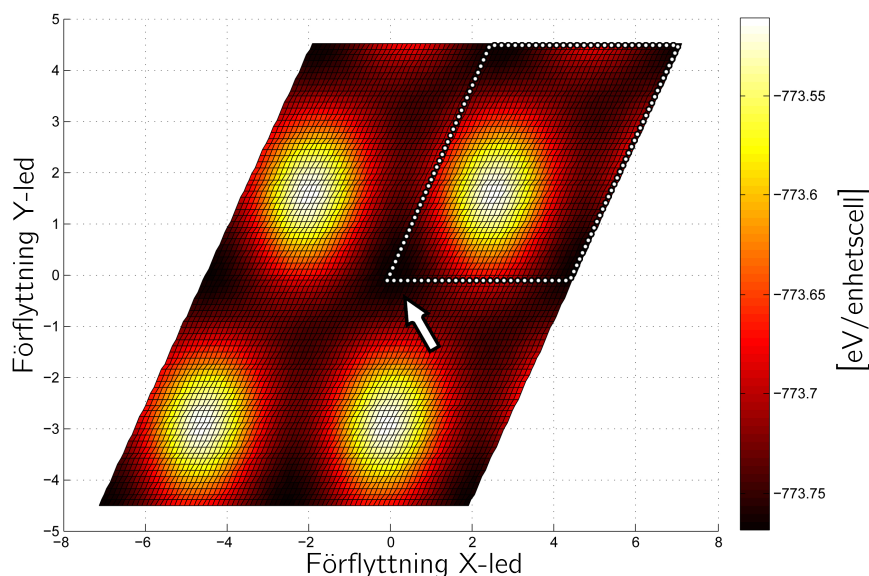
Ytterligare simuleringar gjordes där avståndet mellan lagren Bi_2Te_3 och SiO_2 varierades för att undersöka huruvida relaxeringen hade gett oss rätt avstånd mellan lagren. I figur 5.2 presenteras resultatet av denna simulering. Avståndet är här avståndet mellan de yttersta atomernas tyngdpunkt i respektive lager. Ingen strukturoptimering (relaxering) av positionerna har gjorts i dessa beräkningar. Det är de framtagna positionerna för 3,7 Å mellan lagren som använts.

h är av avståndet mellan lagren minus 3,7 Å, $h = 0$ är alltså punkten där beräkning av bindningsenergin gjordes.

För att undersöka huruvida en bindning skulle uppstå om hela systemet påtvingades gitterparametern för SiO_2 , gjordes även beräkningar med en sådan enhetscell. Bindningskurvan för detta system presenteras i figur 5.3.

5.5 Svep över bindningsyta

När vi placerar lagren över varandra bör relaxeringen och förflyttningen av atomerna göra att alla atomer hamnar rätt. Ett möjligt problem skulle kunna vara om ursprungspositionerna hamnat i närheten av ett lokalt minimum i potentialen mellan lagren. Om strukturoptimeringen med FIRE inte kan flytta atomerna ur den lokala potentialgropen, kan vi ha beräknat bindningsenergin i fel positioner.



Figur 5.4: Energin då vi flyttat det ena Bi_2Te_3 -lagret över det andra. Vi ser att i vår ursprungsposition i origo har vi minimum i energi (pilen). Detta betyder att vi har använt rätt positioner i simuleringarna.

I figur 5.4 har vi placerat det ena lagret i olika positioner över det andra samt hållit höjden mellan lagren konstant. Position (0,0) är positionen vi kört alla beräkningar i och i position (1,1) har vi svept över hela enhetscellen. Här har vi satt fyra enhetsceller bredvid varandra för att få en bättre överblick över lagret. Vi ser att vi verkligen har globalt minimum för energin i origo.

6 Diskussion

När den experimentella gruppen på MC2 [8] i försöken med topologiska isolatorer lyfte Bi_2Te_3 med blå tejp¹⁷ följde flera femfaldiga lager med tejp. Detta stämmer överens med våra beräknade bindningsenergier om vi antar att tejpens binder starkare¹⁸, då våra beräkningar visar att bindningen mellan två lager av Bi_2Te_3 är större än mellan Bi_2Te_3 och SiO_2 . Om detta resultat är troligt, innebär det att det inte går att separera ett lager av Bi_2Te_3 från flera lager Bi_2Te_3 som ligger på kvarts.

6.1 Modellering av systemen

Det är viktigt att poängtera att systemen som använts i beräkningarna är modeller av verkligheten. Då vissa förenklingar och antaganden gjorts för våra modeller vet vi inte hur realistiskt resultatet är.

Modellen av kvarts

Kvartset har i detta projekt modellerats kristallint som SiO_2 , trots att vi ej kände till strukturen hos kvartset som användes i experimentet. Anledningen till vi valde att modellera kvartset kristallint var då det på ett enkelt sätt ej går att modellera ett amorft material.¹⁹

Vi har dessutom komprimerat enhetscellen för kvarts (vektorerna $\vec{a}_1$ och $\vec{a}_2$ har kortats ned, se figur 2.4) och använt gitterparametern a för Bi_2Te_3 på 4,52 Å, jämfört med kvarts 4,91 Å, se ekvation (5). Detta kan innebära att elektrondensiteten förändrats i kvartsen vilket då skulle kunna förändra de bindande egenskaperna för materialet. Om tid funnits skulle beräkning och jämförelse av elektrondensiteterna, före respektive efter komprimering av enhetscellen, utreda om en förändring skett. Eftersom vi komprimerat enhetscellen i sidled har förmodligen elektrondensiteten förskjutits i höjdlid (riktningen definierad av $\vec{a}_3$), vilket var anledningen till att vi ökade avståndet mellan lagren för att undersöka om vi haft rätt positioner.

¹⁷Den var faktiskt blå!

¹⁸Starkare än 11 meV/Å².

¹⁹Det vill säga ett icke-kristallint material.

Ett möjligt tillvägagångssätt för att undvika problemet med komprimering hade varit att hitta en minsta kombination som gett systemet ett helt antal enhetsceller av båda kristallstrukturerna. Detta hade då inneburit att systemet bestått av 63 respektive 58 enhetsceller av Bi_2Te_3 och SiO_2 i både $\vec{a}_1$ - och $\vec{a}_2$ -riktningen.²⁰ Systemet skulle då ha innehållit 50121 atomer. En beräkning på ett sådant system hade teoretiskt varit mycket noggrann, men av egna erfarenheter hade GPAW inte klarat att hantera ett så stort system.

När vi genom iteration tog fram enhetscellen valde vi en riktning så att kiselatomer hamnade på kristallens yta. Eventuellt skulle andra bindningsegenskaper uppstått om vi valt att beskära provet i en annan riktning med ett annat Millerindex eller bara rotera enhetscellen så att en annan sida hamnade mot ytan. Till exempel skulle syreatomer på ytan kunna ge en annan bindningsenergi.

Modellen av Bi_2Te_3

Bindningarna mellan lager av Bi_2Te_3 består till största delen av van der Waals-bindning. Då vår modell av ämnet endast består av två lager tas ej hänsyn till eventuell påverkan från ytterligare lager. Detta innebär att beräkningarna av bindningsenergi ej tar hänsyn till bidrag från andra lager. Dessa bidrag borde stärka alla bindingarna och skulle då inte påverka slutsatsen.

6.2 Bindningskurva för Bi_2Te_3 och SiO_2

Något som styrker att kvartset (som vi valde att modellera det) inte binder till Bi_2Te_3 är bindningskurvan i figur 5.2. Denna kurva ser ut som den repellerande delen av bindningen i figur 2.2 då det inte finns något minimum.

Eftersom derivatan av bindningskurvan är en kraft[10], finns det enligt figur 2.2 en kraft mellan lagren. Detta borde vid en första eftertanke leda till att en strukturoptimering skulle flytta lagren, relativt varandra, tills lutningen på kurvan är noll. Att detta inte sker i våra simuleringar vid $h = 0$ (som ses i figuren) kan bero på att kurvan egentligen planar ut eller har ett lokalt minimum i punkten. Detta skulle kunna visa sig vara fallet om en noggrannare beräkning med fler punkter och optimering i varje steg skulle genomföras.

Det skulle också kunna vara så att kraften mellan lagren är för liten för att kunna flytta de relativt tunga vismut- och telluratomerna. Denna effekt stärks ytterligare då vi fixerade de första kisel- och syreatomerna (som är lättare) så att kvartsen inte kunde flyttas.

Eftersom bindningskurvans (figur 5.2) beräkningar gjordes med $4 \times 4 \times 1$ k-punkter går energin för asymptoten att ta direkt från tabell 1 som E_{sep}/A , vilket inte är fallet för de andra bindningskurvorna som är gjorda med $2 \times 2 \times 1$. Att

²⁰De resulterande systemens gitterparametrar skiljer sig då på andra decimalen.

asymptoten går att ta från tabellen medför att det inte kan finnas någon potentialgrop för större avstånd om den ligger under bindningskurvan. Då detta är fallet finns ingen potentialgrop för större avstånd.

6.3 Gitterparameter för SiO_2

Ett alternativ till att komprimera enhetscellen för kvarts var att istället förvränga enhetscellen för Bi_2Te_3 . Detta gav oss en positiv bindningsenergi, dock väldigt liten. Detta resultat bör ställas i perspektiv med vad som deformeras. Eftersom vismut och tellur är tyngre atomer har Bi_2Te_3 fler elektroner per enhetscell än SiO_2 . Då det är elektronerna som utgör bindningen mellan lagren innebär det att bindningen borde förändras mer när Bi_2Te_3 förvrängs. Detta borde medföra att modellen av systemet försämrats.

För att få de separerade lagrens script, att konvergera ändrades Fermi-Dirac-fördelningen till en bredare fördelning (se figur 3.2). Detta gav en annorlunda energi $-850,70\text{ eV}$ än med den smalare (strängare krav) och färre antal k-punkter som användes då vi gjorde bindningskurvan -850.56 eV . Denna uppenbara skillnad i noggrannhet bör inte förändra bindningsenergin för det relaxerade systemet eftersom både E_{pack} och E_{sep} är beräknade med samma inställningar.

Den positiva bindningsenergin i tabell 1, som tyder på en bindning, motsägs av bindningskurvan i figur 5.3. Även om dessa resultat är motsägelsefulla framgår det tydligt att en eventuell bindning är svagare än mellan två lager Bi_2Te_3 .

6.4 Noggrannhet i beräkningar

Beräkningen för SiO_2 och Bi_2Te_3 separerade från varandra, med $4 \times 4 \times 1$ k-punkter, gjordes två gånger. Från tabell 1 framgår att dessa resultat, som är identiska beräkningar av systemets energi, skiljer sig med $0,01\text{ eV}$. Detta resulterar i en noggrannhet på $\pm 0,6\text{ meV}/\text{\AA}^2$ för bindningsenergin.

Ett exempel på att noggrannheten i beräkningen beror på antalet k-punkter framgår från det faktum att potentialgropens djup i figur 5.1 stämmer väldigt bra, men inte riktigt, med den beräknade bindningsenergin i tabell 1. Beräkningen för bindningskurvan är kvalitativ då ingen strukturoptimering görs (förutom i punkten vi beräknar energin) och antalet k-punkter är färre.

6.5 Konvergensproblem

Då uträkningarna med projektet krävde speciella inställningar av GPAW uppstod ibland problem med att erhålla konvergens. Felsökningen av dessa problem har gett oss en djupare förståelse för GPAW och har endast påverkat projektet tidsmässigt.

Systemet med Bi_2Te_3 och Bi_2Te_3

De första beräkningarna, som utfördes för två lager Bi_2Te_3 , uppvisade inga svårigheter att konvergera. Det enda problemet som uppstod var att vi initialt definierade atomernas positioner felaktigt (ej i relativa koordinater).

Systemet med Bi_2Te_3 och SiO_2

När vi sedan studerade Bi_2Te_3 och SiO_2 bundna till varandra i samma enhetscell fick vi problem, GPAW kunde ej lokalisera Fermi-nivån. En gissning från vår sida var att felet kunde bero på för stränga konvergenskrav. Efter en konsultation av GPAW:s hemsida ²¹ upptäcktes att problemet troligtvis låg i hur mixingen definieras. Då den bestäms av tre variabler justerades de simultant i ett flertal script. Efter ett antal divergerade beräkningar lyckades vi få ett script som konvergerade genom att öka antalet föregående densiteter som GPAW tar hänsyn till, scriptet kan ses i appendix C.

När vi hade uppnått konvergens började vi att strukturoptimera och då optimeringen var klar antog vi att alla atomer hade "rätt" position. Utifrån bindningskurvan i figur 5.2 hade de inte det eftersom det enligt kurvan inte finns någon potentialgrop. Med en annan kvartsyta hade vi eventuellt kunnat hitta ett minimum.

6.6 Experimentella förhållanden

För att kunna jämföra och dra slutsatser med experimentet som genomfördes bör förhållandena mellan simulering och experiment vara lika. Med avseende på temperatur är detta inte fallet. Våra simuleringar har alla skett vid 0 K vilket ger en kvalitativ bild av strukturen i ett system men som inte tar hänsyn till termodynamiska effekter vid ändliga temperaturer.

Det bör dessutom tilläggas att SiO_2 inte var exakt samma kiseloxid som används av forskargruppen.

6.7 Tejpstudier

För det verkliga systemet är det av intresse att även veta bindningsenergin mellan Bi_2Te_3 och tejp. Detta har inte studerats projektet, dels för att det inte fanns tid och dels för att det är svårt att göra en bra modell av tejp. Svårigheten uppstår vid identifiering av vilka beståndsdelar i tejp som binder till Bi_2Te_3 . Det medför att det hade blivit en väldigt kvalitativ modell av tejp, vilket hade gett en mycket grov uppskattning av bindningsenergin.

²¹Framförallt deras mejllistor.

6.8 Klusterdatorn Beda

Då projektet har varit tidsbegränsat har användandet av Beda varit en nyckelfaktor. Tiden som använts till beräkningarna skulle på en enskild dator tagit ungefär 140 000 h om vi antar ett linjärt samband, vilket motsvarar 16 år. Utan en klusterdator hade inte projektet varit genomförbart. Klusterdatorns resurser hanteras av ett kösystem vilket har gett oss kunskaper om hur kön fungerar samt hur man optimalt skickar script till en klusterdator.

7 Slutsats

Med beräkningarna som gjorts kan vi dra slutsatsen att det ej är möjligt att separera ett enskilt lager av Bi_2Te_3 från kvarts, då bindningsenergin mellan två lager av Bi_2Te_3 är större än mellan Bi_2Te_3 och kvarts.

För att verifiera tillförlitligheten av resultatet skulle beräkningar behöva göras på kvartsets enhetscell innan och efter komprimering för att jämföra elektronstrukturen. Vidare skulle olika kvartsytor behöva studeras och eventuellt även beräkningar med en sammanslagen, stor enhetscell. Genom att använda ett ämne vars enhetscell matchas bättre mot Bi_2Te_3 s och har en klart definierad struktur skulle beräkningarna lättare kunna jämföras med verkligheten [38].

Referenser

- [1] V. V. Zhirnov, R.K. III Cavin, J. A. Hutchby, and G. I. Bourianoff. Limits to binary logic switch scaling - a gedanken model. *Proceedings of the IEEE*, 91(11):1934 – 1939, Nov 2003.
- [2] B Yu. CMOS transistor in nanoscale era. *IEICE transactions on electronics*, E85C(5):1052–1056, May 2002.
- [3] B. E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, 393:133–137, Nov 1998.
- [4] C. Kane and J. Moore. Topological insulators. *Physics World*, 24(2):32–36, 2011.
- [5] Z. Igor, F Jaroslav, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, Apr 2004.
- [6] H. Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):438–442, 2009.
- [7] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 325(5937):178–181, 2009.
- [8] F. Lombardi, S. Charpentier, T. Bauch, R. Arpaia, S. Nawaz, L. Galletti, M. Ekström and R. Baghdadi 2012. *Research progress on topological insulators*. [muntligt] (Presentation av forskargrupp på MC2, 2012-05-10).
- [9] P. Atkins and L. Jones. *Chemical Principles*. W.H. Freeman & Company, 2010.
- [10] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 8th edition, 2005.
- [11] E. Schröder 2012. *Pythonscript Bi_2Te_3* . [e-post] (Personlig kommunikation, 2012-01-24).
- [12] I. N Levine. *Physical Chemistry*. McGraw Hill, 2009.
- [13] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.

- [15] G. Niklasson. *Kvantfysik del 2*. Institutionerna för Teknisk Fysik och Fundamental Fysik, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, 2008.
- [16] W. Koch and M.C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, 2001.
- [17] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, Nov 1929.
- [18] A. E. Mattsson. In pursuit of the 'divine' functional. *Science*, 298(5594):759–60, Oct 2002.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54:16533–16539, Dec 1996.
- [21] Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der waals interactions in density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 76:102–105, Jan 1996.
- [22] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92(24):246401, Jun 2004.
- [23] Chalmers Centre for Computational Science and Engineering (C3SE), 2012. *Main Page*. [online]. Tillgänglig på <http://www.c3se.chalmers.se>. [Hämtad: 2012-05-10].
- [24] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Comput. Sci. Eng.*, 4(3):56–66, May-Jun 2002.
- [25] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [26] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, 71(3):035109, Jan 2005.
- [27] CAMd et al., 2012. *Grid-based projector-augmented wave method - GPAW*. [online]. Tillgänglig på <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>. [Hämtad 2012-05-03].

- [28] A. H. Larsen, M. Vanin, J. J. Mortensen, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen. Localized atomic basis set in the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, 80:195112, Nov 2009.
- [29] D.V. Schroeder. *An Introduction to Thermal Physics*. Addison Wesley Longman, 2000.
- [30] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56:340–343, Aug 1939.
- [31] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959.
- [32] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbusch. Structural relaxation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 97:170201, Oct 2006.
- [33] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1):33–38, 1996.
- [34] W. Zhang, R. Yu, H. J. Zhang, X. Dai, and Z. Fang. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 . *New Journal of Physics*, 12(6):065013, 2010.
- [35] V. E. Bottom. *Introduction to quartz crystal unit design*. Van Nostrand Reinhold electrical/computer science and engineering series. Van Nostrand Reinhold, 1982.
- [36] R. Guillot, P. Fertey, N. Hansen, P. Allé, E. Elkaím, and C. Lecomte. Diffraction study of the piezoelectric properties of low quartz. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 42(3):373–380, 2004.
- [37] A. C. Akhavan, 2012. *The Quartz page*. [online]. Tillgänglig på http://www.quartzpage.de/gen_struct.html. [Hämtad 2012-05-08].
- [38] E. Schröder 2012. Bi_2Te_3 & SiO_2 . [e-post] (Personlig kommunikation, 2012-02-27).

A Slaterdeterminant

För ett system bestående av N partiklar är en enkel approximation till systemets vågfunktion den s.k. Hartree-produkten

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad . \quad (1)$$

Denna typ av vågfunktion stämmer inte om partiklarna är fermioner, eftersom de kräver antisymmetriska vågfunktioner på grund av dess spinn. Det antisymmetriska kravet, för två partiklar, kan uttryckas som

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad . \quad (2)$$

För ett system med N partiklar uppfyller Ψ_{SD} , Slaterdeterminanten, det antisymmetriska kravet. Den är definierad

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad . \quad (3)$$

Här är faktorn $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ en normaliseringskonstant. Varje orbital, χ_i , kan endast innehålla en elektron.

B Programkod för två lager Bi_2Te_3

```
#!/usr/bin/env python
from sys import argv
import os
from ase import *
from gpaw import *
from vdwlocal import FFTVDWFunctional
from numpy import *

rcutval = 80.0
vdW = FFTVDWFunctional(Nalpha=16,rcut=rcutval)

cval = 2*33.547000 # double height of unit cell to create vacuum
aval = 4.52        # lattice parameter

filenamesout = 'bi2te3_vdW_2QL_double_unitcell'

nz = 2*296 # add extra for additional height, but not for small changes
# Pos A 0,0 Pos B 1/3., 1/3., Pos C 2/3., 2/3.
atoms=Atoms([Atom('Te', (0, 0, 7.4228/cval)), # 1st layer
             Atom('Bi', (1/3., 1/3., 9.1604/cval)),
             Atom('Te', (2/3., 2/3., 11.2516/cval)),
             Atom('Bi', (0, 0, 13.3515/cval)),
             Atom('Te', (1/3., 1/3., 15.0916/cval)),
             Atom('Te', (2/3., 2/3., 18.4016/cval)), # 2nd layer
             Atom('Bi', (0, 0, 20.1455/cval)),
             Atom('Te', (1/3., 1/3., 22.2546/cval)),
             Atom('Bi', (2/3., 2/3., 24.3708/cval)),
             Atom('Te', (0, 0, 26.1143/cval))])
# positions from previous run

# Hexagonal unitcell
vectora = (aval, 0, 0)
vectorb = (aval/2., aval*sqrt(3)/2., 0)
vectorc = (0, 0, cval)

mycell = [vectora, vectorb, vectorc]
atoms.set_cell(mycell,scale_atoms=True)
atoms.set_pbc((True, True, True))
```

```

calc = GPAW(mode='fd',
             nbands=-30,
             eigensolver='dav',
             poissonsolver=PoissonSolver(relax='J',nn=4),
             spinpol=False,
             usesymm=True,
             kpts=(4,4,1),
             gpts=(40,40,nz), # must change nz with height.
             occupations=FermiDirac(0.1),
             convergence={'energy':0.00001},
             txt= filenamesout + '.txt',
             xc=vdW,
             maxiter=500)
atoms.set_calculator(calc) #attach calculator
atoms.get_potential_energy()

#dyn = optimize.FIRE(atoms,trajectory=filenamesout + '.traj',
                    logfile=filenamesout + '.log')
#dyn.run(fmax=0.01)

calc.write(filenamesout + '.gpw')

```

C Programkod för Bi_2Te_3 och SiO_2

```
#!/usr/bin/env python
from sys import argv
import os
from ase import *
from gpaw import *
from numpy import *
from vdwlocal import FFTVDWFunctional

rcutval = 80
aval = 4.52 # lattice parameter
zval = 72.32 # height of unit cell

#h = 18.08 # distance between layers when separated
h = 0      # when packed layers
          # h should be integer number of gridpoints

vdW = FFTVDWFunctional(Nalpha=16,rcut=rcutval)
filenamesout='bi2te3_1L-sio2_3L_separated_4x4kpts'

nz = 640 # add extra for additional height, but not for small changes

atoms=Atoms([Atom('Si',(0.5177, -0.0360, 19.4542/zval)),#SiO2 1st layer
             Atom('O', (0.5831, 0.2588, 18.8057/zval)),
             Atom('O', (0.2724, 0.0614, 20.7905/zval)),
             Atom('Si',(-0.0242, 0.4226, 21.4276/zval)),
             Atom('O', (0.0721, 0.5747, 22.7531/zval)),
             Atom('O', (0.6803, 0.3577, 22.0700/zval)),
             Atom('Si',(0.4331, 0.5069, 23.4028/zval)),
             Atom('O', (0.3669, 0.8675, 18.1232/zval)),
             Atom('O', (0.8788, 0.6671, 20.0872/zval)),
             Atom('Si',(0.5177, -0.0360, 25.3794/zval)),#SiO2 2nd layer
             Atom('O', (0.5831, 0.2587, 24.7302/zval)),
             Atom('O', (0.2723, 0.0614, 26.7153/zval)),
             Atom('Si',(-0.024, 0.4226, 27.3531/zval)),
             Atom('O', (0.0719, 0.5751, 28.6782/zval)),
             Atom('O', (0.6804, 0.3577, 27.9952/zval)),
             Atom('Si',(0.4323, 0.5096, 29.3249/zval)),
             Atom('O', (0.3669, 0.8675, 24.0486/zval)),
             Atom('O', (0.8788, 0.6671, 26.0126/zval)),
```

```

        Atom('Si',(0.5157, -0.0317, 31.2896/zval)),#SiO2 3rd layer
        Atom('O', (0.5797, 0.2656, 30.6680/zval)),
        Atom('O', (0.2669, 0.0605, 32.6197/zval)),
        Atom('Si',(-0.0320, 0.4215, 33.2369/zval)),
        Atom('O', (0.0696, 0.5534, 34.6340/zval)),
        Atom('O', (0.6613, 0.3621, 33.8125/zval)),
        Atom('Si',(0.4373, 0.5012, 35.2546/zval)),
        Atom('O', (0.3664, 0.8714, 29.9631/zval)),
        Atom('O', (0.8781, 0.6753, 31.9380/zval)),
        Atom('Te',(-0.0082, -0.0066, (h+38.9116)/zval)), #Bi2Te3
        Atom('Bi',(0.3245, 0.3266, (h+40.6640)/zval)),
        Atom('Te',(0.6629, 0.6632, (h+42.8528)/zval)),
        Atom('Bi',(0.0004, 0, (h+45.0465)/zval)),
        Atom('Te',(0.3327, 0.3327, (h+46.8114)/zval))])

# Hexagonal unitcell
vectora = (aval, 0, 0)
vectorb = (aval/2., aval*sqrt(3)/2., 0)
vectorc = (0, 0, zval)

mycell = [vectora, vectorb, vectorc]
atoms.set_cell(mycell,scale_atoms=True)
atoms.set_pbc((True, True, True))

#Constrain atoms 1-19 & 25-26 and make them immovable.
c = FixAtoms(indices=range(0,18))
d = FixAtoms(indices=range(25,26))
atoms.set_constraint([c,d])

calc = GPAW(mode='fd',
            nbands=-100,
            eigensolver='dav',
            mixer=Mixer(beta=0.05,nmaxold=5,weight=200),
            poissonsolver=PoissonSolver(relax='GS', eps=1e-10),
            spinpol=False,
            usesymm=True,
            kpts=(4,4,1),
            gpts=(40,40,nz), # must change nz with height.
            occupations=FermiDirac(0.03),

```

```

        convergence={'energy':0.00005},
        txt= filenamesout + '.txt',
        xc=vdW,
        maxiter=500)
atoms.set_calculator(calc) #attach calculator
atoms.get_potential_energy()

dyn = optimize.FIRE(atoms,trajectory=filenamesout + '.traj',
                    logfile=filenamesout + '.log')
dyn.run(fmax=0.05)

calc.write(filenamesout + '.gpw', mode='all')

```