



Institut für Festkörperforschung

Störstellenkomplexe in Halbleitern:

Elektronenstruktur und Hyperfeineigenschaften

Holger Höhler

Störstellenkomplexe in Halbleitern:

Elektronenstruktur und Hyperfeineigenschaften

Holger Höhler

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4126

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-4126

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

*Störstellenkomplexe in Halbleitern:
Elektronenstruktur und Hyperfeineigenschaften*

In der vorliegenden Arbeit werden *ab initio* Elektronenstrukturrechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie für Defektkomplexe in den Halbleitern Si und Ge durchgeführt. Wir verwenden die Korringa-Kohn-Rostoker Greenfunktionsmethode, die wir weiterentwickelt haben, so daß sehr große Gitterverschiebungen mit guter Genauigkeit berechnet werden können. Wir berechnen die elektronische und geometrische Struktur ausgesuchter Defektkomplexe, sowie insbesondere kernphysikalische Meßgrößen aufgrund der Hyperfeinwechselwirkungen, wie zum Beispiel den elektrischen Feldgradienten (EFG), die Isomerieverschiebung (IS) und das Hyperfeinfeld (HF). Da das Ziel ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist, werden überwiegend Defektkomplexe behandelt, die mit den Sonden ^{111}Cd oder ^{119}Sn untersucht werden können. Diese Kerne stellen geeignete Sonden für die Experimente mit gestörter Winkelkorrelation und Mössbauerspektroskopie dar. Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf Paarkomplexe, die aus einem implantierten Sondenkern und einem einfachen intrinsischen Defekt zusammengesetzt sind.

Abstract

*Defect complexes in semiconductors:
electronic structure and hyperfine properties*

In the present thesis *ab initio* electronic structure calculations in the framework of the density functional theory are presented for defect complexes in the semiconductors Si and Ge. We have used the Korringa-Kohn-Rostoker Greensfunction method, which we have generalised such that also large lattice relaxations can be treated. The electronic and the geometrical structure of such complexes are calculated, as well as nuclear quantities related to hyperfine interactions, as e.g. the electric field gradient (EFG), the isomer shift (IS) and the hyperfine field (HF). The aim is a comparison with experimental results; therefore defect complexes containing the probe atoms ^{111}Cd or ^{119}Sn are investigated. These nuclei are frequently used in perturbed angular correlation measurements and in Mössbauer-spectroscopy. We restricted ourselves to pair defects, consisting of the implanted probe atom and a single intrinsic defect.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dichtefunktionaltheorie	7
2.1	Das Theorem von Hohenberg und Kohn	8
2.2	Die Kohn-Sham-Gleichungen	9
2.3	Die lokale (Spin-) Dichtenäherung	12
3	Die KKR-Greensche Funktionsmethode	15
3.1	Die Greensche Funktion in der Dichtefunktionaltheorie	17
3.2	Das Einzelstreuproblem	18
3.2.1	Die Lippmann-Schwinger-Gleichung	19
3.2.2	Gekoppelte Radialgleichungen	21
3.2.3	Formfunktion der Voronoizelle	27
3.3	Berücksichtigung der Vielfachstreuung	30
3.4	Tight-Binding Methode	34
3.4.1	Beschreibung von Halbleiterstrukturen	38
3.4.2	Elektrische Feldgradienten von Wurzit Halbleitern:	44
3.4.3	Das Konzept der virtuellen Gitterpositionen	49
3.5	Impurity KKR-Methode	53
3.5.1	Die Clusterkonstruktion	54
3.5.2	Die Symmetriesierung	56
3.5.3	Das Defekt Problem	57
3.5.4	Die Besetzung von Zuständen in der Bandlücke	59
4	Strukturoptimierung von Defektstrukturen	61
4.1	Das Hellmann-Feynman Theorem	62
4.2	Zelleinteilungen	66
4.3	Berechnung von Gitterverschiebungen	72

4.3.1	Ergänzungen zur Brillouin-Zonen Integration	72
4.3.2	Die U-Transformation	76
4.3.3	Die Void-Methode	77
4.3.4	Testrechnungen für Relaxationen	78
4.4	Das Quasi-Newton Verfahren	83
5	Die Hyperfeinwechselwirkungen	89
5.1	Die Isomerieverschiebung	90
5.2	Das Hyperfeinfeld	90
5.3	Der elektrische Feldgradient	91
6	Cd-Komplexe in Si und Ge	97
6.1	Die Doppel-Leerstelle in Si und Ge	103
6.2	Aufgespaltener Cd-Leerstelle Komplex	108
6.2.1	Vereinfachtes Orbitalschema des aufgespaltenen Cd Leerstelle Komplexes	109
6.2.2	Lokale Zustandsdichten am Cd-Platz	112
6.2.3	Ladungsdichten des Komplexes	114
6.2.4	Gitterrelaxation der benachbarten Wirtsatome	118
6.2.5	Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz	122
6.3	Substitutioneller Cd-Leerstelle Komplex	126
6.3.1	Vereinfachtes Orbitalschema des substitutionellen Cd-Leerstelle Komplexes	128
6.3.2	Lokale Zustandsdichten	128
6.3.3	Ladungsdichten des Komplexes	132
6.3.4	Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz	134
6.4	Komplex gebildet aus Cd und einem Zwischengitteratom	138
6.4.1	Die substitutionelle Konfiguration	140
6.4.2	Vereinfachtes Orbitalschema des aufgespaltenen Cd Zwischengitteratom-Komplexes	141
6.4.3	Lokale Zustandsdichten am Cd-Platz	147
6.4.4	Ladungsdichten des Komplexes	151
6.4.5	Gitterrelaxation der benachbarten Wirtsatome	153
6.4.6	Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz	156

7 Die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Si und Ge	161
7.1 Die Elektronenstruktur	163
7.2 Die Gitterrelaxationen	166
7.3 Die Hyperfeinwechselwirkungen	169
8 Zusammenfassung	177
A Die optimierte Form der Dysongleichung	183
B Cluster mit 2 Atomen und einem virtuellen Streuzentrum	185
C Punktsymmetrie für mehrere Atome pro Einheitszelle	189
D Die Lloydsche Formel unter Verwendung der Void-Greenfunktion	191
Literaturverzeichnis	193

Kapitel 1

Einleitung

Alle Produkte der Mikroelektronik beruhen fast ausschließlich auf kristallinen Materialien. Der Grund dafür dürfte die Tatsache sein, daß trotz der Komplexität in Detailfragen, das elektronische Verhalten in Kristallen wegen der Translationsinvarianz noch relativ einfach zu verstehen und kontrollieren ist. Für elektronische Bauelemente werden in der Industrie überwiegend Halbleiter-Materialien eingesetzt. Dies ist in erster Linie reines Si, aber auch Ge, und für optoelektronische Anwendungen GaAs. Halbleiter sind dadurch charakterisiert, daß die besetzten Zustände im Valenzband von den unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes durch eine endliche Energielücke, die sog. Bandlücke, getrennt sind, in der es keine intrinsische elektronische Zustände gibt. Si und Ge kristallisieren in der Diamantstruktur, GaAs in der Zinkblendestruktur, beides Gitter, bei denen jedes Atom mit vier Anderen tetraedisch koordiniert ist. Die Initialzündung, die die Halbleitertechnologie vorantrieb, war die Entwicklung des Transistors vor etwa 50 Jahren [BB49]. Heute werden elektronische Produkte mit Bauelementen aus Halbleitern gefertigt, die immer höheren Ansprüchen genüge leisten sollen, und die insbesondere immer kleiner, leichter und leistungsfähiger sein müssen.

Der Trend zur Verkleinerung der elektronischen Bauteile wird auf eine relevante Längenskala führen, die im Nanometerbereich liegt, so daß man in Zukunft von einer “Nanoelektronik” sprechen muß. Für den Naturwissenschaftler bedeutet ein Eindringen in diese Größenbereiche stets, daß eine quantenmechanische Beschreibung für das vollständige Verständnis der Vorgänge unumgänglich wird. Es ist eine erwiesene Tatsache quer durch alle Teilbereiche der Physik, daß den meisten Phänomenen auf atomarer Skala nicht mit makroskopischen Vorstellungen erklärt werden können. Eine Theorie, die in der Lage sein soll, das elektronische Verhalten richtig zu beschreiben, muß daher mindestens von quantenmechanischen Schrödingergleichungen [Nol93a] ausgehen. Darüberhinaus existieren im

Rahmen der “Dirac-Gleichungen” [Nol93b] Erweiterungen, die zum Beispiel relativistische Effekte mitberücksichtigen. Es sind in den letzten Jahren viele Verfahren entwickelt worden, die Vielteilchensysteme in einer quantenmechanischen Formulierung behandeln. Da es sich dabei um “Mehrelektronensysteme” handelt, kann keine Theorie allgemein gültig sein. Sehr erfolgreiche Vertreter sind Hartree-Fock-Verfahren [Sch93], Vielteilchenstörungstheorie [Nol93b] und die Dichtefunktionaltheorie [HK64], die von Hohenberg, Kohn und Sham entwickelt wurde. Dabei ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) herausragend, so daß im Jahre 1998 W. Kohn den Nobelpreis in Chemie für Entwicklung und erfolgreiche Anwendung dieser Theorie erhielt.

Defekte spielen eine große Rolle in der Halbleitertechnologie, vor allem da sie es in der Form von Dotieratomen erlauben, die Zahl der Ladungssträger, ob Elektronen oder Löcher, gezielt zu verändern. Daher ist die Defektphysik sehr eng mit der Halbleitertechnologie verknüpft. Trotz der großen technologischen Fortschritte auf diesem Gebiet ist das fundamentale Verständnis vieler Defektprobleme sehr bruchstückhaft. Viele dieser Probleme wurden in der industriellen Entwicklung mittels “trial and error” gelöst und werden heute technologisch beherrscht, obwohl ein fundamentales Verständnis bisher nicht erreicht wurde. Ein Beispiel ist die Identifikation der Leerstelle in Si und Ge, dem wichtigsten intrinsischen Defekt, der bisher nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte.

Diesem Problem ist die vorliegende Doktorarbeit gewidmet. Wir führen dabei Elektronenstrukturechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für Defekte und Defektkomplexe mit einer Leerstelle in Si und Ge durch. Die Arbeit besteht aus zwei Schwerpunkten: (i) die Entwicklung einer neuen Methode zur Berechnung von Gitterrelaxationen, die im Prinzip beliebige Defektpositionen in der Einheitszelle erlaubt, (ii) die Berechnung der Hyperfeineigenschaften von Defektkomplexen mit Leerstellen in Si und Ge, die zusammen mit den entsprechenden Hyperfeinmessungen, eine direkte Identifizierung dieser Komplexe erlaubt. Defekte in Halbleitern haben die Eigenschaft, daß sie die makroskopischen elektronischen Eigenschaften, insbesondere die Zahl der Ladungssträger, sehr stark beeinflussen, obwohl sie üblicherweise nur in starker Verdünnung vorkommen (Konzentration ist $\leq 10^{19} \text{cm}^{-3}$) [Kit93]. Daher ist für das Verständnis von realen Halbleitern die Untersuchung von Defekten besonders wichtig, und zwar sowohl mit theoretischen Methoden, als auch mit den unterschiedlichsten experimentellen Verfahren.

Defekte in Halbleitern sind wegen ihrer geringen Konzentration experimentellen Untersuchungen nur schwer zugänglich. Es existieren aber heute umfangreiche Analysetechniken, wie Hall-Effekt-Messungen [Kit93], Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V) [Sze81], ‘deep level transient spectroscopy’ (DLTS) [Sze81] oder Photolumineszenz-(PL-) [Kub91] Untersuchungen. Diese sind alle sensitiv auf die nötigen Defektkonzentrationen von weniger als

10^{16}cm^{-3} und liefern eine sehr typische, aber auch sehr eingeschränkte Information über die chemische Natur oder Symmetrie des Defektes. Zusätzliche Informationen kann man durch kernphysikalische Methoden erhalten. Im Falle paramagnetischer Zentren stehen 'electron paramagnetic resonance' (EPR) [OH93] und 'electron nuclear double resonance' (ENDOR) zur Verfügung, die die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der ungepaarten Elektronen mit dem magnetischem Moment der Kerne erfassen. Die Observable, die dabei gemessen wird, ist das Hyperfeinfeld (HF), daß das Magnetfeld der Elektronen am Kernort darstellt. Beide Verfahren sind auf magnetische Defekte beschränkt. Es existieren aber noch weitere Meßmethoden, die auf die elektronische Struktur von Defekten im Kristall sensitiv sind. So führen wir besonders die gestörte Winkelkorrelation (PAC) [SW92] und die Mössbauerspektroskopie (MS) [SW92] an, die vor allem die Messung des elektrischen Feldgradienten (EFG) und der Isomerieverschiebung (IS) erlaubt, und die daher auch die Untersuchung nichtmagnetischer Defekte mit kernphysikalischen Methoden ermöglicht. Für derartige Untersuchungen besteht allerdings die Einschränkung, daß nur bestimmte Isotope einiger weniger chemischer Elemente für Messungen geeignet sind. Die beiden Verfahren PAC und MS beruhen auf dem radioaktiven Zerfall eines Sondenatoms, das mit dem Defekt koordiniert ist. Daraus folgt, daß man von der Sonde z.B. eine geeignete Anregungsenergie oder ein geeignetes Kernquadrupolmoment fordern muß. Für die Messung des elektrischen Feldgradienten hat sich die Sonde ^{111}In bewährt, die durch einen Elektронeneinfangprozeß in ^{111}Cd zerfällt, sowie für die Messung der Isomerieverschiebung neben dem Arbeitspferd ^{57}Fe das ^{119}Sn Isotop [SW92].

In der vorliegenden Arbeit wird über die Strukturuntersuchung von Defekten in Halbleitern hinaus der Versuch unternommen kernphysikalische Meßgrößen, insbesondere den EFG, die IS und das HF zu berechnen. Das heißt auch, daß überwiegend Defektstörungen des Kristalls, die mit den Sonden ^{111}In oder ^{119}Sn in Verbindung stehen, behandelt werden. Sind die theoretischen Ergebnisse im Einklang mit den experimentellen Untersuchungen, so kann ein wichtiger Beitrag zum grundlegenden Verständnis des Systems geleistet werden. Wie bereits angedeutet, können die experimentellen Befunde meistens nur als "Fingerabdruck" interpretiert werden, da sowohl die lokale Gitterstruktur als auch die Elektronenstruktur nicht direkt experimentell zugänglich sind. Diese inneren Kenngrößen müssen durch die Theorie geliefert werden. Zur theoretischen Untersuchung solcher Probleme ist die "KKR-Greensche Funktionsmethode", die in dieser Arbeit angewendet wird, hervorragend geeignet. Diese ist ein Lösungsverfahren für die Kohn-Sham-Gleichungen der Dichtefunktionaltheorie, die ohne anpaßbare Parameter (*ab initio*) auskommt und alle Elektronen des Festkörpers, also auch die Rumpfelektronen, miteinbezieht. Dadurch ist es auch möglich Hyperfeingrößen wie EFG, IS und HF zu berechnen, was mit den üblichen

Pseudopotentialmethoden, die normalerweise für Halbleiterprobleme angewandt werden, nicht möglich ist. Von besonderer Bedeutung ist, daß die KKR-Methode im Gegensatz zu herkömmlichen Bandstrukturverfahren nicht unbedingt ein translationsinvariantes System voraussetzt. Das KKR-Greenfunktionsverfahren erlaubt es, eine Defektstruktur inklusive der korrekten Einbettung in den Idealkristall im realen Raum zu berechnen. Bedingung für die Gültigkeit dieser Beschreibung ist, daß das endliche Störgebiet im Kristall so groß gewählt wird, daß die Potentialstörung durch den Defekt in diesem Volumen abgeklungen ist, während keine Einschränkung für die Ausdehnung der Wellenfunktionen nötig ist. Eine besondere Gewichtung kommt bei diesen Untersuchungen der lokalen Gitterstruktur zu. Die elektrischen Feldgradienten sind äußerst sensitiv auf die Gitterrelaxationen und die Punktsymmetrie der Gitterstörung. In dieser Arbeit werden sehr ungewöhnliche Defektkomplexe mit Leerstellen im Idealkristall behandelt, die eine sehr starke Änderung der lokalen Gitterstruktur aufweisen. Aus diesem Grund wurde ein neues Verfahren zur Strukturbestimmung implementiert, daß (i) in der Lage ist, Defektatome auf beliebigen Nichtgitterplätzen einzuführen und (ii) erhebliche Verschiebungen der nächsten Nachbarn (NN) aus den ursprünglichen Lagen ermöglicht. Dieses Verfahren ist allgemeiner als das bislang Angewandte, was lediglich Gitterverschiebungen als kleine Auslenkungen von den Gleichgewichtspositionen zuließ.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Im **zweiten Kapitel** werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie dargestellt. Aus dem Beweis des Theorems von Hohenberg und Kohn wird die Herleitung der Kohn-Sham-Gleichungen angedeutet. Weiterhin wird auf eine für die Lösung dieser Gleichungen notwendige Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte, die lokale (Spin-)Dichtenäherung, eingegangen. Das **dritte Kapitel** ist den Grundlagen der KKR-Greenschen Funktionsmethode unter Berücksichtigung des vollen Potentials gewidmet. Ausgehend von den allgemeinen Eigenschaften der Greenschen Funktion wird die algebraische Dyson-Gleichung für die strukturelle Greenfunktion abgeleitet. Anschließend wird gezeigt, wie sich Bandstrukturechnungen im reziproken Raum unter Einbeziehung beliebiger Gitterpositionen mit Hilfe eines "KKR tight-binding"-Formalismus durchführen lassen. Ausgehend davon wird die Realraummethode für die Defektbehandlung vorgestellt. Im **vierten Kapitel** werden Methoden für die Behandlung von Gitterverschiebungen behandelt, insbesondere eine neue Methode für beliebige interstitielle Plätze, die auf eine Brillouinonenintegration beruht. In realistischen Rechnungen richtet sich die Wahl der Relaxationsmethode immer nach der Art des untersuchten Defektes. Unter Umständen können dabei verschiedene Verfahren kombiniert werden. Das **fünfte Kapitel** beschreibt, wie man Hyperfeineigenschaften, wie Hyperfeinfelder, elektrische Feldgradienten und Isomerieverschiebungen aus der Elektronenstruktur berechnen kann. Der Ergebnisteil dieser

Arbeit beginnt mit dem **sechsten Kapitel**, in dem verschiedene Defektkomplexe in Si und Ge mit dem Tochterkern des ^{111}In , dem ^{111}Cd , behandelt werden. Dabei handelt es sich um Cd-Leerstelle und Cd-Zwischengitteratom Komplexe. Ein besonderes Gewicht liegt auf dem Verständnis der Leerstellen Komplexe. Zur Erklärung der Elektronenstruktur dieser Komplexe ist das Verständnis der Doppel-Leerstelle in Si oder Ge von elementarer Bedeutung. Zudem werden zwei verschiedene Cd-Leerstelle Konfigurationen untersucht, die ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. Es werden über die Strukturaufklärung hinaus die korrespondierenden Hyperfeinwechselwirkungen, insbesondere der elektrische Feldgradient, berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Im **siebten Kapitel** wird die Elektronenstruktur von Sn-Leerstelle Komplexen in Si und Ge untersucht. Für diese Defektkomplexe in Si existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Hyperfeinmessungen. Ziel der Rechnungen ist es, ein konsistentes Bild für die unterschiedlichen experimentellen Aussagen zu erhalten. Das **achte Kapitel** faßt die erzielten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf ungelöste Fragestellungen.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie

Ein großer Forschungsbereich der theoretischen Festkörperphysik stellt heute das Studium von elektronischen Eigenschaften kristalliner Materialien dar. Die Standardmethode für derartige quantenmechanische Untersuchungen von Vielteilchensystemen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), deren Anwendungsspektrum sich in den letzten 25 Jahren rasant entwickelt hat.

Im Prinzip beruht die DFT auf dem Beweis von Hohenberg und Kohn [HK64], daß man unter Voraussetzung eines nichtentarteten Grundzustandes ein Vielteilchensystem auf ein effektives Einteilchenproblem abbilden kann. Die grundlegende Systemvariable in der DFT ist dann die Einteilchendichte und nicht eine Vielteilchenwellenfunktion, die man eigentlich als zentrale Größe erwartet. Ist obige Voraussetzung erfüllt und ist außerdem die Einteilchendichte durch eine N-Teilchenwellenfunktion darstellbar (was das bedeutet wird, später noch erläutert), ist die DFT eine im Prinzip exakte Theorie für die Grundzustandseigenschaften. Alle physikalischen Observablen sind dann eindeutige Funktionale der Einteilchendichte und es können daraus beispielsweise die Grundzustands-Energie, -Ladungsdichte, -Magnetisierung, Gleichgewichtsstruktur und -Hyperfeinwechselwirkungen berechnet werden.

Um an dieser Stelle etwas genauer zu werden, sei erwähnt, daß die DFT letztendlich auf schrödingerartige Gleichungen führt, die als Kohn-Sham Gleichungen bekannt sind. Diese Gleichungen haben formal die Gestalt von Einteilchen-Schrödingergleichungen und stellen den gemeinsamen Ausgangspunkt verschiedenartiger Lösungsansätze dar.

Die Einteilchendichte $n(\vec{r})$ ist dabei folgendermaßen definiert:

$$n(\vec{r}) = \sum_i \langle \Psi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle = \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2; \quad (2.1)$$

mit $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$,

wobei die N-Teilchenwellenfunktionen $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ Lösungen zum Hamiltonoperator H des Vielteilchensystems sind.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitel wird nun der Beweis des Theorems von Hohenberg und Kohn [HK64] nach Levy [Lev79] vorgestellt und dann die Kohn-Sham-Gleichungen für quantenmechanische Systeme [KS65] abgeleitet. Anschließend soll gezeigt werden, daß für realistische Anwendungen adäquate Näherungen für die Austausch-Korrelationseffekte eingeführt werden müssen. Die wichtigste dieser Näherungen, die sog. “lokale Dichtenäherung” (LDA), wird abschließend kurz vorgestellt.

2.1 Das Theorem von Hohenberg und Kohn

Theorem von Hohenberg und Kohn [HK64]: Ist der Grundzustand nicht entartet, so sind alle Grundzustandseigenschaften eindeutige Funktionale der Teilchendichte $n(\vec{r})$. Zudem existiert ein Energiefunktional $E\{n(\vec{r})\}$, das für die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ seinen minimalen Wert E_0 , die Grundzustandsenergie, annimmt.

Beweis nach Levy [Lev79]: Mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahren für N-Teilchenwellenfunktionen Ψ bewies Levy das Theorem von Hohenberg und Kohn. Dazu wurde zunächst das Energiefunktional $E\{n(\vec{r})\}$ definiert:

$$E\{n(\vec{r})\} = \min_{\langle \Psi | \Psi \rangle = n(\vec{r})} \langle \Psi | H | \Psi \rangle . \quad (2.2)$$

Die zur Variation zugelassenen, normierten N-Teilchenwellenfunktionen Ψ sollen eine vorgegebene Dichteverteilung $n(\vec{r})$ reproduzieren (siehe 2.1). Dies wird durch die Nebenbedingung $\langle \Psi | \Psi \rangle = n(\vec{r})$ angedeutet. Zudem sollen diese Wellenfunktionen selbstverständlich das Pauliprinzip erfüllen, d.h. total antisymmetrisch sein. Da die Grundzustandsenergie E_0 das absolute Minimum von $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ ist, folgt:

$$E\{n(\vec{r})\} \geq E_0, \quad (2.3)$$

für alle $n(\vec{r})$, die im obigen Sinn “ Ψ -darstellbar” sind. Die Wellenfunktion Ψ_0 des Grundzustandes ist eine bei der Variation zugelassene Wellenfunktion, da sie $n_0(\vec{r})$ erzeugt und die Grundzustandsenergie E_0 liefert. Daraus folgt, da $E\{n_0(\vec{r})\}$ als das Minimum über alle Ψ definiert ist, die die Dichte $n_0(\vec{r})$ liefern:

$$E\{n_0(\vec{r})\} = \min_{n_0(\vec{r})} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \leq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0. \quad (2.4)$$

Es gilt nach Gleichung (2.3): $E\{n_0(\vec{r})\} \geq E_0$ und es folgt:

$$E\{n(\vec{r})\} \geq E\{n_0(\vec{r})\} = E_0. \quad (2.5)$$

Die Grundzustandsenergie E_0 stellt also das absolute Minimum des Funktionals $E\{n(\vec{r})\}$ dar. Dieses Minimum wird für die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$ angenommen. In diesem Beweis muß vorausgesetzt werden, daß $n(\vec{r})$ durch eine N-Teilchenwellenfunktion Ψ darstellbar ist. In dem ursprünglichen Beweis von Hohenberg und Kohn wurde hingegen noch verlangt, daß die Einteilchendichte V -darstellbar ist, das heißt, daß es zu jeder Dichte $n(\vec{r})$ ein äußeres Potential $V(\vec{r})$ gibt, so daß $n(\vec{r})$ die zugehörige Grundzustandsdichte ist. Die Frage nach der expliziten Form dieses Energiefunktionals kann leider bis heute nicht beantwortet werden.

Es liegt aber prinzipiell, d.h. obwohl wir eine explizite Form für das Energiefunktional nicht angeben können, wegen (2.5) eine Variationsbedingung vor. Diese liefert die Grundzustandsdichte $n_0(\vec{r})$. Bei der Minimierung muß selbstverständlich die Teilchenzahl $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$ erhalten bleiben. Diese Nebenbedingung wird bei der Variation von $E\{n(\vec{r})\}$ nach $n(\vec{r})$ mit der Einführung eines Lagrangeparameters μ berücksichtigt und man formuliert das Variationsproblem wie folgt:

$$\delta \left\{ E\{n(\vec{r})\} - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.6)$$

$$\text{bzw.} \quad \left. \frac{\delta E(n)}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0} = \mu. \quad (2.7)$$

2.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Zur Lösung des Variationsverfahrens schlugen Kohn und Sham eine einfache Näherung für die kinetische Energie vor, nämlich ein Funktional $T_s\{n(\vec{r})\}$ für hypothetisch wechselwirkungsfreie Elektronen, die sich in einem beliebigen effektiven Einteilchenpotential bewegen. Für das Funktional $E\{n(\vec{r})\}$ ergibt sich dann:

$$E\{n(\vec{r})\} = T_s\{n(\vec{r})\} + U\{n(\vec{r})\} + E_{xc}\{n(\vec{r})\}. \quad (2.8)$$

In dieser Darstellung bedeutet $T_s\{n(\vec{r})\}$ das Funktional für die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen (siehe 2.11). Unter $U\{n(\vec{r})\}$ wird der elektronische Coulombbeitrag in Hartree-Näherung und die Wechselwirkungsenergie mit allem äußeren Feldern

verstanden, d.h.:

$$U\{n(\vec{r})\} = \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.9)$$

Das Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ soll alle Vielteilcheneffekte beinhalten und muß im allgemeinen approximativ angegeben werden. Details dazu werden im Abschnitt “Die lokale (Spin-) Dichtenäherung” behandelt. $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ enthält auch definitionsgemäß die Anteile der kinetischen Energie $T_s\{n(\vec{r})\}$, die durch die Korrelation der Elektronen hervorgerufen werden und die in dem vereinfachten Funktional $T_s\{n(\vec{r})\}$ für wechselwirkungsfreie Elektronen nicht enthalten sind.

Man kann nun Einteilchenwellenfunktionen ψ_α einführen, da sich für wechselwirkungsfreie Teilchen in einem beliebigen Potential die Dichte und die kinetische Energie $T_s\{n(\vec{r})\}$ durch solche Einteilchenfunktionen ψ_α darstellen lassen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_\alpha(\vec{r})|^2. \quad (2.10)$$

und

$$T_s\{n(\vec{r})\} = \sum_{\alpha} \langle \psi_\alpha | -\nabla_{\vec{r}}^2 | \psi_\alpha \rangle. \quad (2.11)$$

Das Funktional $T_s\{n(\vec{r})\}$ für die kinetische Energie ist implizit durch die Darstellungen (2.10) und (2.11) eindeutig bestimmt. Bei der praktischen Lösung des Variationsproblems liegt es jedoch nahe, nicht nach der Dichte $n(\vec{r})$, sondern nach den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_\alpha(\vec{r})$ zu variieren, wobei die Normierung $\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = 1$ von Lagrangeparametern ϵ_α berücksichtigt wird:

$$\delta_{\psi_\alpha^*} \left\{ E\{\psi_\alpha, \psi_\alpha^*\} - \sum_{j=1}^N \epsilon_j \left(\int d\vec{r} |\psi_j(\vec{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0, \quad (2.12)$$

Als Folge erhält man die “Kohn-Sham-Gleichungen”:

$$\left(-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_\alpha(\vec{r}) = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}). \quad (2.13)$$

die die Bewegung in einem effektiven Potential beschreiben, das wie folgt definiert ist:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.14)$$

Die Einteilchenenergien ϵ_α werden oft als Näherung für physikalische Anregungsenergien angesehen, haben aber streng genommen keine physikalische Bedeutung, da diese rein mathematisch als Lagrangeparameter eingeführt wurden.

Da Elektronen einen Spin $\frac{1}{2}$ haben, müssen wir nun noch die Spinfreiheitsgrade berücksichtigen. Dazu liegt es nahe, statt der Dichte $n(\vec{r})$ zwei Elektronen-Spindichten $n^+(\vec{r})$ (für Spin-auf) und $n^-(\vec{r})$ (für Spin-ab) einzuführen, so daß

- die Gesamtdichte $n(\vec{r})$ gegeben ist durch:

$$n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) + n^-(\vec{r}) \quad (2.15)$$

- und die Magnetisierung $m(\vec{r})$ durch:

$$m(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Die Variation des von den Spindichten $n^+(\vec{r})$ und $n^-(\vec{r})$ abhängigen Energiefunktionals,

$$\begin{aligned} E\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\} &= \underbrace{\sum_{\alpha, \sigma} \int d\vec{r} \psi_\alpha^\sigma(\vec{r})^* (-\nabla_{\vec{r}}^2) \psi_\alpha^\sigma(\vec{r})}_{=T\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\}} + U\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\} \\ &\quad + E_{xc}\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

mit

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha^\sigma(\vec{r})|^2 \text{ und } \langle \psi_\alpha^\sigma | \psi_\alpha^\sigma \rangle = 1, \sigma = \pm \quad (2.18)$$

nach den spinabhängigen, orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen ψ_α^σ [vBH72], liefert die spinpolarisierten Kohn-Sham-Gleichungen [KV83]

$$\left(-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff}^\sigma(\vec{r}) \right) \psi_\alpha^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_\alpha^\sigma \psi_\alpha^\sigma. \quad (2.19)$$

Das effektive Potential $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ ist dabei gegeben durch:

$$V_{eff}^\sigma(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\}}{\delta n^\sigma(\vec{r})}. \quad (2.20)$$

2.3 Die lokale (Spin-) Dichtenäherung

Die Kohn-Sham Gleichungen erlauben im Prinzip eine exakte Bestimmung der Grundzustandseigenschaften. Die Vielteilcheneffekte sind dabei abstrakt in dem Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{xc}\{n(\vec{r})\}$ bzw. $E_{xc}\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\}$ enthalten. Eine zentrale Frage für viele Anwendungen ist letztendlich die Suche nach geeigneten Näherungen für Austausch- und Korrelation, da das N-Teilchenproblem für wechselwirkende Elektronen nicht exakt gelöst werden kann. Die lokale Dichtenäherung (**LDA**= **L**ocal **D**ensity **A**pproximation) bzw. die lokale Spin-Dichtenäherung (**LSDA**= **L**ocal **S**pin **D**ensity **A**pproximation) hat sich in der Festkörperphysik als einfache und für viele Anwendungen als erfolgreiche Approximation erwiesen.

- In der LDA wird das Austausch- und Korrelationsfunktional wie folgt definiert:

$$E_{xc} \simeq E_{xc}^{LDA}\{n(\vec{r})\} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.21)$$

Unter $\epsilon_{xc}(n)$ wird die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte n verstanden, die im inhomogenen Fall mit der lokalen Dichte $n(\vec{r})$ am Ort $\vec{r}$ identifiziert wird. Das korrespondierende Austausch- und Korrelationspotential wird dadurch zu:

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{n(\vec{r})\}}{\delta n(\vec{r})} = \left. \frac{dn \epsilon_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\vec{r})}, \quad (2.22)$$

bestimmt. Für eine konstante Dichte erhält man das Ergebnis des homogenen Elektronengases:

$$E_{xc} = V_h n \epsilon_{xc}^h(n); \quad V_h : \text{Gasvolumen.} \quad (2.23)$$

Obiger Ansatz gilt offensichtlich streng für langsam veränderliche Dichten.

- In der LSDA wird das Austausch- und Korrelationsfunktional in einem erweiterten Ansatz definiert durch:

$$E_{xc} \simeq E_{xc}^{LSDA}\{n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})\} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen und spinpolarisierten Elektronengases mit den konstanten Spindichten n^+ und n^- ist in dieser Darstellung alleine in $\epsilon_{xc}(n^+, n^-)$ enthalten.

Daß die LDA nur eine relativ grobe Näherung ist, erkennt man beispielsweise daran, daß alle Rechnungen für Halbleiter die Bandlücke [SS83] [BAS90] im Vergleich zum Experiment [uHL93] um einen Faktor $\frac{1}{2}$ unterschätzen. Andererseits stimmen die berechneten Bandstrukturen für das Valenz- und Leitungsband sehr gut mit spektroskopischen Daten überein.

An dieser Stelle soll abschließend noch auf eine weitere Näherung, die verallgemeinerte Gradientennäherung (**GGA**= **G**eneralized **G**radient **A**pproximation) [PY86] [PY89], hingewiesen werden. Diese versucht in Ergänzung zur LDA, nicht nur die Dichte am Orte $\vec{r}$, sondern auch ihre Ortsableitung in eine geeignete Parametrisierung einzubeziehen. In unserem Programm sind beide Möglichkeiten zur Behandlung von E_{xc} vorgesehen. So hat z.B. Settels in seiner Dissertation [Set99] Rechnungen mit der GGA an Halbleitermaterialien [ASH⁺99] durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist im Hinblick auf die Ausnutzung der Rechenzeit ausschließlich die LDA in einer Parametrisierung von Vosko, Wilk und Nusair [VWN80] benutzt worden. Es hat sich gezeigt, daß diese im allgemeinen für eine Beschreibung von Hyperfeineigenschaften und Gitterrelaxationen in Halbleitern eine ausreichende Näherung darstellt. Dieser Parametrisierung liegen exakte Monte-Carlo-Rechnungen von Ceperly und Alder für das spinpolarisierte, homogene Elektronengas zugrunde [CA80].

Kapitel 3

Die KKR-Greensche Funktionsmethode

Die **K**orringa-**K**ohn-**R**ostoker Greenfunktionsmethode, die zentrales Thema dieses Kapitels ist, ist ein in der Vergangenheit sehr erfolgreich angewandter “all electron” Algorithmus zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen. Als Greenfunktionsmethode ist sie ein besonders geeignetes Verfahren zur Behandlung von Systemen mit lokal gebrochener Translationssymmetrie. Diese Eigenschaft hebt diese Methode von anderen, üblichen Bandstrukturverfahren für Superzellgeometrien ab. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die KKR-Methode prädestiniert zur Behandlung von Defektgeometrien in einem ansonsten ungestörten Kristall. Diese Annahme ist zum Beispiel für dotierte Halbleiter, deren Defektkonzentration selten 10^{19}cm^{-3} übersteigt, weitaus realistischer als periodisch wiederholte Defektstrukturen in großen Einheitszellen. Allerdings sind Gitterrelaxationen aufgrund der Drehimpulsentwicklung der Wellenfunktionen weitaus schwieriger zu behandeln, als mit anderen Methoden wie auf APW oder Pseudopotentialen basierende Verfahren.

Die Entwicklung der KKR-Methode in ihrer heutigen Form ging zunächst von einem Bandstrukturverfahren von Korringa [Kor47], Kohn und Rostoker [KR54] aus, das die Eigenfunktionen $\psi_\alpha(\vec{r})$ der Kohn-Sham-Gleichungen errechnete. Dupree [Dup61], Beeby [Bee67] und Holzwarth [Hol75] gelang dann die Umformulierung in eine Greenfunktionsmethode. Zeller und Dederichs [ZD79] [PZD80] [BZAD84] zeigten dann, daß damit selbstkonsistente Rechnungen für Punktdefekte in Metallen möglich sind. Das aus diesen Überlegungen hervorgegangene “Jülicher *ab initio* Programm” wird bis heute weiterentwickelt, indem zunächst das volle Potential [Dri91] [Zel87] berücksichtigt und das Programm auf kleine Gitterrelaxationen (bis 5% NN) [SBZ⁺87] [PZDS97a] [PZDS97b] [KSP⁺00] und später auf größere Gitterverschiebungen (bis 15% NN) [Set99] [SSK⁺00] erweitert wurde.

Parallel dazu wird in der Gruppe Dederichs stets an Bandstrukturverfahren, die auch Voraussetzung für “Impurity-Rechnungen” bilden, gearbeitet. So wurde das “standard KKR”-Bandstrukturprogramm auf mehrere Atome pro Einheitszelle erweitert [Set96]. Mit diesem Verfahren wurde es möglich, Bulk Halbleitermaterialien [Set96] [ASH⁺99] und davon ausgehend Donator-Akzeptor-Paare in Si und Ge mit Gitterrelaxationen [Set99] [SSK⁺00] zu untersuchen. In gleicher Verfahrensweise wurde auch ein Beitrag zum kontrovers diskutierten System der Leerstelle in Si [H99] geleistet.

Viele neuere Arbeiten der Jülicher KKR-Gruppe behandeln Oberflächenprobleme [ZLDD92] [Non96] [Non00] [Bel01] [CNZD02] [SBB⁺01], magnetische Schichtsysteme [WDL⁺95] [Wil97] [ZBM⁺98] oder Tunnelbarrieren [MPD00] [FPB⁺02] [Wun03]. Vielen dieser Arbeiten (seit 1997) ist gemein, daß die Behandlung der Elektronenstruktur auf einem “tight-binding KKR” Formalismus beruhen, dessen Grundstein von Zeller *et al.* [ZDU⁺95] [Zel97] gelegt wurde.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Einbindung der Berechnung der Greenschen-Funktion auf beliebigen Positionen im Wirtskristall in den “tight-binding KKR”-Formalismus. P.H. Dederichs zeigte, daß die Einbindung von zusätzlichen unbesetzten Gitterplätzen ohne Streueigenschaften in den Idealkristall die Behandlung von großen ($> 15\%$ NN) Gitterverschiebungen in Defektsystemen möglich macht. Das heißt, es wird hier erstmals das “tight-binding”-Programm an das “Impurity”-Programm angekoppelt, um Gitterverschiebungen zu behandeln. Dies ist letztendlich ein schnelleres Verfahren bei derselben Genauigkeit im Vergleich zu vorgeschalteten “standard-KKR” Programmen wie sie von Settels [Set99] und Höhler [H99] für mittlere Verschiebungen (um 15% NN) bzw. von Zecha [Zec01] für größere Verschiebungen angewandt wurden. Die Implementation derselben Idee ist parallel zu dieser Arbeit von Zecha [Zec01] für große Gitterverschiebungen in das bestehende Bandstrukturprogramm erfolgt. Damit hat Zecha [Zec01] Punktdefekte auf interstitiellen Plätzen in Metallen untersucht.

Generell wird bei der KKR-Greenschen Funktionsmethode ausgenutzt, daß Defektstörungen in Kristallen abgeschirmt werden und daher das ‘Stör’-Potential gut lokalisiert ist. In Halbleitern hat diese Abschirmung eine längere Reichweite als in Metallen [Ric93], weshalb im allgemeinen größere Cluster berechnet werden müssen, um gute Ergebnisse zu erhalten. Dieser Effekt wird zum größten Teil dadurch verursacht, daß durch die Einbringung eines nicht-isoelektronischen Defektes lokalisierte Elektronenzustände in der Bandlücke entstehen. Die Besetzung dieser Zustände führt zu geladenen Störstellen mit einem langreichweitigem Coulombpotential ($\simeq \frac{1}{\epsilon r}$), daß durch die Nichtverfügbarkeit freier Ladungsträger nur unzureichend abgeschirmt wird. Das $\frac{1}{r}$ -Potential wird lediglich durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ reduziert.

3.1 Die Greensche Funktion in der Dichtefunktionaltheorie

Nach Kohn und Sham muß man zur Bestimmung der Dichte $n(\vec{r})$ in der Dichtefunktionaltheorie die Eigenfunktionen $\psi_\alpha^\sigma(\vec{r})$ der Kohn-Sham Gleichungen für alle besetzten Zustände bestimmen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma, \alpha} |\psi_\alpha^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (3.1)$$

Die Berechnung der Eigenfunktionen läßt sich jedoch vermeiden, wenn man die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ dieser Gleichungen bestimmt. Die Einteilchen Greenfunktion ist die Lösung der inhomogenen Kohn-Sham Gleichung:

$$(-\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) - E)G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.2)$$

Sie beschreibt die Propagation von Elektronen, die am Orte $\vec{r}'$ erzeugt werden und die Energie E haben im Potential $V(\vec{r})$. Die retardierte Greensche Funktion kann mit Hilfe der Spektraldarstellung durch die Eigenfunktionen ψ_α^σ und Eigenwerte ϵ_α^σ ausgedrückt werden:

$$G^\sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_\alpha^\sigma(\vec{r}) \psi_\alpha^{\sigma*}(\vec{r}')}{E + i\gamma - \epsilon_\alpha^\sigma}. \quad (3.3)$$

Diese Darstellung ist jedoch zur Bestimmung der Greenschen Funktion wenig geeignet, da sie die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen, also auch für die unbesetzten Zustände erfordert. Ein lokales Potential ist immer ein symmetrischer Integraloperator $V(\vec{r}, \vec{r}') = V(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') = V(\vec{r}', \vec{r})$, und es folgt daher aus Symmetriegründen:

$$G^\sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E) = G^\sigma(\vec{r}', \vec{r}; E). \quad (3.4)$$

Mit der Diracschen Integralkern-Identität,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x), \quad (3.5)$$

und der Einführung einer orts- und energieabhängigen Teilchendichte für Elektronen mit Spin σ :

$$n^\sigma(\vec{r}; E) = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha^\sigma(\vec{r}; E)|^2 \delta(E - \epsilon_\alpha^\sigma), \quad (3.6)$$

kann man diese energieabhängige Elektronendichte durch den Imaginärteil der Greenschen Funktion darstellen:

$$n^\sigma(\vec{r}; E) = -\frac{1}{\pi} \Im G^\sigma(\vec{r}, \vec{r}; E). \quad (3.7)$$

Die Spindichte $n^\sigma(\vec{r})$ ergibt sich nun direkt als eine Energieintegration über alle besetzten Zustände bis zur Fermienergie:

$$n^\sigma(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{E_f} n^\sigma(\vec{r}; E) dE = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f} \Im G^\sigma(\vec{r}, \vec{r}; E) dE. \quad (3.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man daher die Dichte $n(\vec{r})$ direkt aus dem Imaginärteil der Greenfunktion $G(\vec{r}, \vec{r}; E)$ durch Integration über alle Energien bis zur Fermienergie bestimmen. Dies ersetzt in der Greenfunktionsmethode die Gleichung (3.1), die die Berechnung der Eigenzustände erfordert. Die lokale Zustandsdichte erhält man durch eine Integration über den Ortsraum:

$$n^\sigma(E) = \int n^\sigma(\vec{r}; E) d\vec{r}. \quad (3.9)$$

Beide Integrationen zusammen liefern die totale Ladung N :

$$N = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_f} n^\sigma(E) dE. \quad (3.10)$$

3.2 Das Einzelstreuproblem

Die Bewegung von Elektronen im Kristall kann man als einen Vielfachstreuprozeß auffassen. Dazu wird der Kristall vollständig in Zellen, die den einzelnen Streuzentren zugeordnet werden, zerlegt. Das Kristallpotential ist dann die Summe der Potentiale in den einzelnen Zellen, die jeweils durch das Potential des einzelnen Atoms dominiert werden. Dieses Bild führt auf eine Aufteilung des Kristalls im Sinne einer verallgemeinerten Wigner-Seitz Konstruktion in volumenfüllende, aber nicht überlappende sog. Voronoi-Zellen, wobei das Potential einer solchen Zelle im Inneren der Zelle mit dem echten Kristallpotential übereinstimmt, aber außerhalb der Zelle verschwindet. Das gesamte Kristallpotential stimmt daher exakt mit der Summe der Zellpotentiale überein, so daß man zur Lösung des Gesamtproblems die Methode der Vielfachstreuung an den einzelnen Zellpotentialen anwenden kann. Dies erfordert zunächst die korrekte Beschreibung des Einzelstreuprozesses an einem Zellpotential, der für ein allgemeines, d.h. nicht direkt drehinvariantes Potential ein komplexes Problem darstellt und in diesem Kapitel abgehandelt wird. Das Problem der Vielfachstreuung wird in den nächsten Kapiteln behandelt.

3.2.1 Die Lippmann-Schwingergleichung

Wir betrachten nun die Streuung einer einfallenden ebenen Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ an dem gegebenen Potential $V(\vec{r})$.

$$V(\vec{r}) \rightarrow \begin{cases} V^n(\vec{r}) & \forall \vec{r} \in V_{n-teZelle} \\ 0 & sonst \end{cases} \quad (3.11)$$

Die zugehörige Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ wird durch die Lippmann-Schwingergleichung [Nol93b] bestimmt, die formal die Form einer inhomogenen Integralgleichung hat.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \int d\vec{r}' g(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') \quad ; \quad |\vec{k}| = \sqrt{E}. \quad (3.12)$$

Dabei ist $g(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ die Greensche Funktion für den potentialfreien Raum [MMZ87]:

$$g(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i|\vec{k}||\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.13)$$

In der KKR-Theorie entwickelt man alle Größen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, $g(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ und $V(\vec{r})$ nach Kugelflächenfunktionen. Zunächst benutzen wir die bekannte Entwicklung für $e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{L'} 4\pi i^{l'} Y_{L'}(\hat{k}) j_{l'}(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\hat{r}). \quad (3.14)$$

Dabei steht $Y_{L'}(\hat{k})$, $Y_{L'}(\hat{r})$ für die Kugelflächenfunktionen $Y_{L'}(\phi, \theta)$, und zwar für die Raumwinkel der Einheitsvektoren $\hat{k}$ und $\hat{r}$. Weiterhin ist $j_{l'}(\sqrt{E}r)$ die sphärische Besselfunktion, die sich am Ursprung wie $j_l \simeq r^l$ verhält. Entwickelt man analog auch die Wellenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{L'} 4\pi i^{l'} Y_{L'}(\hat{k}) R_{L'}(\vec{r}; E), \quad (3.15)$$

so erkennt man, daß die Partialwelle $R_{L'}(\vec{r}; E)$:

$$R_{L'}(\vec{r}; E) = j_{l'}(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\hat{r}) + \int d\vec{r}' g(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') R_{L'}(\vec{r}'; E), \quad (3.16)$$

die Lösung der Lippmann-Schwingergleichung für eine einfallende Kugelwelle $j_{l'}(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\hat{r})$ mit dem Drehimpuls L' darstellt. Im Fall eines Zentralpotentials $V(\vec{r}) = V(r)$ ist die Streulösung $R_L(\vec{r}; E)$, wie die ebene Welle nach Gleichung (3.14), ein Produkt von einer Radialfunktion $R_L(r; E)$ und einer Kugelflächenfunktion $Y_L(\hat{r})$:

$$R_L(\vec{r}; E) = R_L(r; E) Y_L(\hat{r}). \quad (3.17)$$

Die Entwicklung der freien Greenschen Funktion:

$$g(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_L \frac{1}{rr'} Y_L(\hat{r}) g_l(r, r'; E) Y_L(\hat{r}'), \quad (3.18)$$

$$\text{mit } g_l(r, r'; E) = \sqrt{E} r r' j_l(\sqrt{E} r_<) h_l(\sqrt{E} r_>) \quad (3.19)$$

$$\text{und } r_< = \min(r, r') \text{ bzw. } r_> = \max(r, r'), \quad (3.20)$$

liefert uns in diesem Falle:

$$R_l(r; E) = j_l(\sqrt{E} r) + \int dr' \frac{r'}{r} g_l(r, r'; E) V(r') R_l(r'; E). \quad (3.21)$$

Da die zum Streuproblem zugehörige stationäre Schrödingergleichung eine Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, kann noch eine weitere, linear unabhängige Lösung gefunden werden, die sich von der regulären Lösung $R_L(\vec{r}; E)$ dadurch unterscheidet, daß sie durch eine nicht-physikalische Wahl der Randbedingungen bestimmt wird und am Ursprung divergiert. Die Bezeichnung der beiden Lösungen charakterisiert also das Verhalten am Ursprung. Es zeigt sich, daß die irreguläre Lösung $H_{L'}(\vec{r}; E)$ durch eine Integralgleichung analog zu Gleichung (3.16) bestimmt ist:

$$H_{L'}(\vec{r}; E) = H_{L'}^B(\vec{r}; E) + \int d\vec{r}' g(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') H_{L'}(\vec{r}'; E), \quad (3.22)$$

wobei $H_{L'}(\vec{r}; E)$, $H_{L'}^B(\vec{r}; E)$ Entwicklungskoeffizienten analog zu $R_{L'}(\vec{r}; E)$ in Gleichung (3.15) bzw. $j_{l'}(\sqrt{E} r) Y_{L'}(\hat{r})$ in Gleichung (3.14) sind.

Es erweist sich als zweckmäßige Definition, daß die irreguläre Lösung außerhalb der maximalen Reichweite S des Potentials, das heißt im Bereich $V(\vec{r}) = 0$ nur auslaufende Kugelwellen mit Drehimpuls L' enthält. Das bedeutet:

$$\begin{aligned} H_{L'}(\vec{r}; E) &= h_{l'}(\sqrt{E} r) Y_{L'}(\hat{r}) \quad \forall r \geq S \\ \Rightarrow H_{L'}^B(\vec{r}; E) &= \sum_L \left\{ \underbrace{\delta_{LL'} - \sqrt{E} \int_0^S dr' j_l(\sqrt{E} r') V(\vec{r}') Y_L(\hat{r}') H_{L'}(\vec{r}'; E)}_{=\beta_{LL'}} \right\} h_l(\sqrt{E} r) Y_L(\hat{r}). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Dabei ist $h_{l'}$ die sphärische Hankelfunktion mit dem Verhalten am Ursprung: $h_{l'} \simeq \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^{l'+1}}$. Beschränkt man sich wiederum auf ein Zentralpotential, so vereinfacht sich Gleichung (3.22) zu:

$$H_l(r; E) = H_l^B(r; E) + \int dr' \frac{r'}{r} g_l(r, r'; E) V(r') H_l(r'; E), \quad (3.24)$$

wobei wir die irregulären Wellenfunktionen entsprechend:

$$H_L(\vec{r}; E) = H_L(r; E)Y_L(\hat{r}), \quad (3.25)$$

$$H_L^B(\vec{r}; E) = H_L^B(r; E)Y_L(\hat{r}) \quad (3.26)$$

identifiziert und die Darstellung der Greenschen Funktion nach Gleichung (3.18) verwendet haben. Das Problem der Einzelstreuung wird in [New82] behandelt und der interessierte Leser möge sich dem zuwenden. Das Ziel des nächsten Abschnittes ist es, eine radiale Formulierung der Lippmann-Schwingergleichung zu finden, die eine numerisch realisierbare Lösung für anisotrope Potentiale erlaubt.

3.2.2 Gekoppelte Radialgleichungen

Es werden nun zusätzlich die Größen $V(\vec{r})$, $R_{L'}(\vec{r}; E)$ und $H_{L'}(\vec{r}; E)$ als Funktionen von $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ und $\hat{r}' = \frac{\vec{r}'}{r'}$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt.

Das bedeutet:

$$V(\vec{r}) = \sum_L V_L(r)Y_L(\hat{r}), \quad (3.27)$$

$$R_{L'}(\vec{r}; E) = \sum_L \frac{1}{r} R_{LL'}(r; E)Y_L(\hat{r}), \quad (3.28)$$

$$H_{L'}(\vec{r}; E) = \sum_L \frac{1}{r} H_{LL'}(r; E)Y_L(\hat{r}), \quad (3.29)$$

Zusammen mit (3.16) bzw. (3.22) folgen gekoppelte Radialgleichungen für die doppelt indizierten Lösungen $R_{LL'}$ bzw. $H_{LL'}$:

$$R_{LL'}(r; E) = \delta_{LL'} r j_l(\sqrt{E}r) + \int_0^S dr' g_l(r, r'; E) \sum_{L''} V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E) \quad (3.30)$$

$$H_{LL'}(r; E) = \beta_{LL'} r h_l(\sqrt{E}r) + \int_0^S dr' g_l(r, r'; E) \sum_{L''} V_{LL''}(r') H_{L''L'}(r'; E), \quad (3.31)$$

$$\text{mit } \beta_{LL'}(E) = \delta_{LL'} - \sqrt{E} \int_0^S dr' r' j_l(\sqrt{E}r') \sum_{L''} V_{LL''}(r') H_{L''L'}(r'; E). \quad (3.32)$$

Das doppelt indizierte Potential $V_{LL'}$ steht für

$$V_{LL'}(r) = \sum_{L''} C_{LL'L''} V_{L''}(r), \quad (3.33)$$

mit den sogenannten Gauntkoeffizienten

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}). \quad (3.34)$$

Die Entwicklung des Ausdruckes (3.30) für $r \rightarrow 0$ führt auf:

$$R_{LL'}(r; E) = \alpha_{LL'} r j_l(\sqrt{E}r) \quad , \quad \forall r \rightarrow 0, \quad (3.35)$$

$$\text{mit} \quad \alpha_{LL'} = \delta_{LL'} + \sqrt{E} \int_0^S dr' r' h_l(\sqrt{E}r') \sum_{L''} V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E). \quad (3.36)$$

Aus dem Verhalten $j_l \sim r^l$ für $r \rightarrow 0$ folgt, daß $R_{LL'}(r; E)$ zu Recht als am Ursprung reguläre Lösung bezeichnet wurde, da sich diese wie $R_{LL'}(r; E) \sim r^{l+1}$ für $r \rightarrow 0$ verhält. Somit beschreibt der erste Index L das Verhalten am Ursprung. Physikalisch gesehen beschreibt die $\alpha_{LL'}$ -Matrix offensichtlich eine Verstärkung der Lösung $R_{LL'}(r; E)$ gegenüber der Lösung $j_l(\sqrt{E}r)$ des potentialfreien Falles. Es ist ebenfalls möglich die reguläre Lösung $R_{LL'}(r; E)$ für Abstände die größer als die maximale Reichweite des Potentials sind, das heißt $r > S$, also in einem Bereich in dem $V(\vec{r}) = 0$ ist, anzugeben. Man evaluiert mit (3.30):

$$R_{LL'}(r; E) = \delta_{LL'} r j_l(\sqrt{E}r) + \sqrt{E} t_{LL'}(E) r h_l(\sqrt{E}r) \quad ; \quad \forall r \geq S, \quad (3.37)$$

wobei die **Streumatrix** $t_{LL'}(E)$ [MMZ87] folgendermaßen definiert ist:

$$t_{LL'}(E) = \int_0^S dr' r' j_l(\sqrt{E}r') \sum_{L''} V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E). \quad (3.38)$$

Diese Streumatrix ist eine fundamentale Größe für Streuvorgänge, die für große Abstände die Modifizierung der einlaufenden Wellenfunktion $j_{l'}(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\hat{r})$ durch die Anwesenheit des Potentials V beschreibt. Die Streumatrix ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung von L und L' . Dieser Beweis ist in [Dri91] nachzulesen. Eine Zusatzbemerkung zu den Matrizen $\alpha_{LL'}$ und $\beta_{LL'}$ ist, das sie folgende Relation als Ausdruck für einen Spezialfall der Wronski-Relationen für $r \rightarrow 0$ erfüllen:

$$\alpha_{LL'} = \beta_{LL'}^{-1}, \quad \beta_{LL'} = \alpha_{LL'}^{-1}. \quad (3.39)$$

Diese Relation wird technisch ausgenutzt um die irregulären Lösungen im kernnahen Bereich aus den regulären Lösungen zu konstruieren.

Zur Berechnung der Ladungsdichte benötigen wir die Greenfunktion des Einzelstreuproblems. Diese ist gegeben durch:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_L \frac{1}{rr'} H_L(\vec{r}_{>}; E) R_L(\vec{r}_{<}; E) \quad (3.40)$$

$$\text{mit } \vec{r}_{>} = \begin{cases} \vec{r} & \text{falls } r > r' \\ \vec{r}' & \text{falls } r' > r \end{cases} \quad (3.41)$$

$$\vec{r}_{<} = \begin{cases} \vec{r} & \text{falls } r < r' \\ \vec{r}' & \text{falls } r' < r \end{cases}. \quad (3.42)$$

Man erkennt sofort, daß $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ für $\vec{r} \neq \vec{r}'$ die homogene Schrödingergleichung für $V(\vec{r})$ erfüllt. Die Austrahlungsbedingung wird durch die Einführung der Hankel-artigen Lösung $H_L(\vec{r}; E)$ für $\vec{r} > \vec{r}'$ erfüllt. Die Quellbedingung $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ in der Schrödingergleichung für die Greensche Funktion erzwingt für $\vec{r} = \vec{r}'$ einen Sprung in dem radialen Gradienten von G , der äquivalent ist zur Erfüllung der Wronski-Relation für die Radialfunktionen $H_{LL'}(r; E)$ und $R_{LL'}(r; E)$ und sich in Gleichung (3.40) in den Einschränkungen für $\vec{r}_{<}$, $\vec{r}_{>}$ niederschlägt. Das verbleibende Problem ist die Lösung der gekoppelten Radialgleichungen (3.30) für $R_{LL'}(r; E)$ und (3.31) für $H_{LL'}(r; E)$. Dazu starten wir nicht wie in diesen Gleichungen von den ungestörten Lösungen $j_l(\sqrt{E}r)$ und $h_l(\sqrt{E}r)$, sondern formulieren das Problem im Sinne einer “distorted wave Born approximation” um, so daß wir als neue “ungestörte” Lösungen die Wellenfunktionen $R_l^0(r; E)$ und $H_l^0(r; E)$ zum sphärischen Anteil $V^0(\vec{r})$ des nicht-sphärischen Potentials $V(\vec{r})$ wählen und die im allgemeinen sehr viel schwächere Potentialdifferenz $\Delta V(\vec{r}) = V(\vec{r}) - V^0(\vec{r}) = \sum_{LL'} Y_L(\vec{r}) \Delta V_{LL'}(r) Y_{L'}(\vec{r})$ als Streupotential betrachten:

$$R_{LL'}(r; E) = R_{LL'}^0(r; E) \delta_{LL'} + \int dr' G_l^0(r, r'; E) \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E). \quad (3.43)$$

Dabei ist die Greenfunktion $G_l^0(r, r'; E)$ zum Radialpotential $V^0(r)$ analog zu (3.18) und (3.40) gegeben durch:

$$G_l^0(r, r'; E) = \sqrt{E} H_l^0(r_{>}; E) R_l^0(r_{<}; E) \quad (3.44)$$

Die irreguläre Lösung kann analog behandelt werden. Aufgrund der nichtsphärischen Potentialbeiträge V_l für $l \geq 0$ erhält man nach Einsetzen der Entwicklung der Greenschen Funktion (3.40) einen Satz gekoppelter Radialgleichungen in Abhängigkeit von der sphärischen Lösung:

$$R_{LL'}(r; E) = A_{LL'}(r; E) R_l^0(r; E) + B_{LL'}(r; E) H_l^0(r; E) \quad (3.45)$$

$$H_{LL'}(r; E) = C_{LL'}(r; E) R_l^0(r; E) + D_{LL'}(r; E) H_l^0(r; E) \quad (3.46)$$

mit den zugehörigen Koeffizienten

$$A_{LL'}(r; E) = \delta_{LL'} + \sqrt{E} \int_r^S dr' r'^2 H_l^0(r'; E) \times \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E), \quad (3.47)$$

$$B_{LL'}(r; E) = \sqrt{E} \int_0^r \delta r' r'^2 R_l^0(r'; E) \times \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') R_{L''L'}(r'; E), \quad (3.48)$$

$$C_{LL'}(r; E) = \sqrt{E} \int_0^r \delta r' r'^2 H_l^0(r'; E) \times \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') H_{L''L'}(r'; E), \quad (3.49)$$

$$D_{LL'}(r; E) = \delta_{LL'} - \sqrt{E} \int_r^S dr' r'^2 R_l^0(r'; E) \times \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r') H_{L''L'}(r'; E). \quad (3.50)$$

Die Wellenfunktionen werden iterativ im Sinne einer Bornschen Reihe nach steigenden Potenzen von ΔV bestimmt, in dem für die erste Iteration auf die aus dem sphärischen Potential resultierenden Funktionen zurückgegriffen wird. Das Ergebnis der ersten Iteration dient als Startwert für die zweite Bornsche Näherung usw..

Aus radialer Sicht werden die Zellpotentiale programmtechnisch in einen sphärischen Anteil, der sich über die ganze Zelle erstreckt, und in einen nicht-sphärischen Anteil, der sich ab einem bestimmten Abschneideradius bis zum Wigner-Seitz Radius erstreckt, aufgeteilt. Der physikalische Ansatz für diese Näherung ist, daß im kernnahen Bereich ($r \leq R_{cut}$) das Potential sphärisch symmetrisch ist. Diese Handhabung führt dazu, daß in diesem Rumpfbereich die Wellenfunktionen mit Hilfe der Wronski-Relationen (3.39) gewonnen werden, dh.:

$$R_{LL'}(r; E) = \alpha_{LL'} R_l^0(r; E), \text{ für } r \leq R_{cut} \quad (3.51)$$

$$H_{LL'}(r; E) = C_{LL'}(R_{cut}; E) R_l^0(r; E) + D_{LL'}(R_{cut}; E) H_l^0(r; E), \quad (3.52)$$

für $r \leq R_{cut}$.

Das bedeutet, daß die Ladungsdichte in diesem Raumbereich mit obigen ((3.51) und (3.52)) Wellenfunktionen konstruiert wird. Dieses komplexe Verfahren zur Gewinnung der Wellenfunktionen konvergiert ausreichend rasch, wobei in der Regel die zweite Bornsche Näherung hinreichend genau ist. Leider stellt aber insbesondere die Berechnung von Kräften

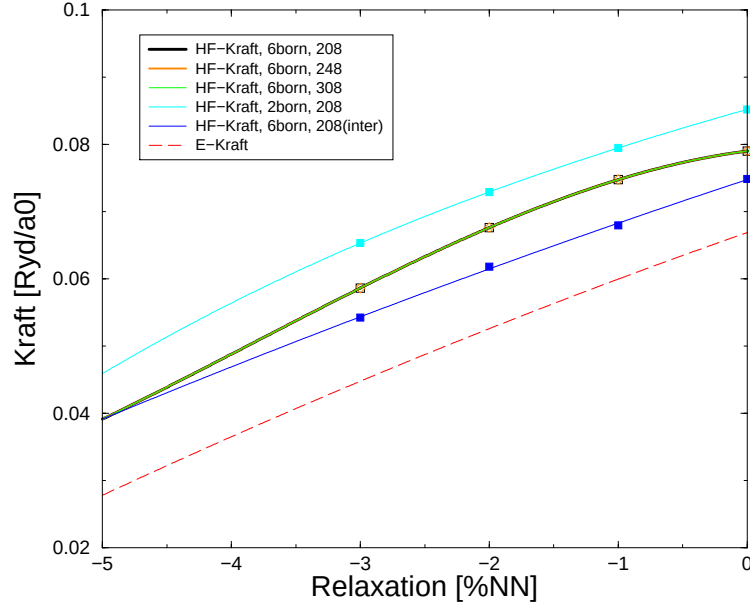


Abbildung 3.1: Relaxation der nächsten Nachbarn von P (Te-Platz) in CdTe, $l_{\max}=3$, sra, 59 Atome, Abschneideradius 208, 248, 308, Interpolation

und Energien enorme Ansprüche an die Genauigkeit im Innenbereich des Atoms und so existieren auch Problemfälle.

Als ein Beispiel dafür sei hier der Fall von Punktdefekten auf dem Te-Platz in CdTe angeführt. Die Abbildung (3.1) zeigt den Verlauf der Hellmann-Feynman Kräfte in Abhängigkeit der Relaxation der nächsten Cd Nachbarn. Da wir kleine Auslenkungen aus den Idealpositionen betrachten, muß der Verlauf der Gesamtenergien näherungsweise quadratisch von den Auslenkungen abhängig sein. Die Kräfte lassen sich dann auch aus den Energien über die Ableitung des Energiefits bestimmen. Der Verlauf der Energieableitung ist in dem Graphen (3.1) als E-Kraft bezeichnet. Vergleicht man nun mit übrigen Hellmann-Feynman Kräften (HF-Kraft), so zeigt sich zunächst ohne auf die Unterschiede der Kraftrechnungen einzugehen, daß keine Rechnung eine sehr gute Übereinstimmung mit der Energieableitung liefert. Für die Hellmann-Feynman Kräfte wurden verschiedene Parameter variiert. Zunächst erkennt man durch Vergleich der Kurven (1-3, Legende von oben abgezählt), daß das Ergebnis in diesem Fall nicht vom Abschneideradius direkt abhängt, da alle Rechnungen das gleiche Ergebnis liefern. Mit 208, 248 bzw. 308 ist die Anzahl der nicht-sphärischen radialen Stützstellen gemeint. Da diese Rechnungen mit gleicher Stützstellenanzahl (=484) durchgeführt worden sind, bedeutet ein höherer Wert eine Verschiebung des Abschneideradius (R_{cut}) zum Kern. Allerdings erkennbar ist eine Abhängigkeit von der Ordnung der

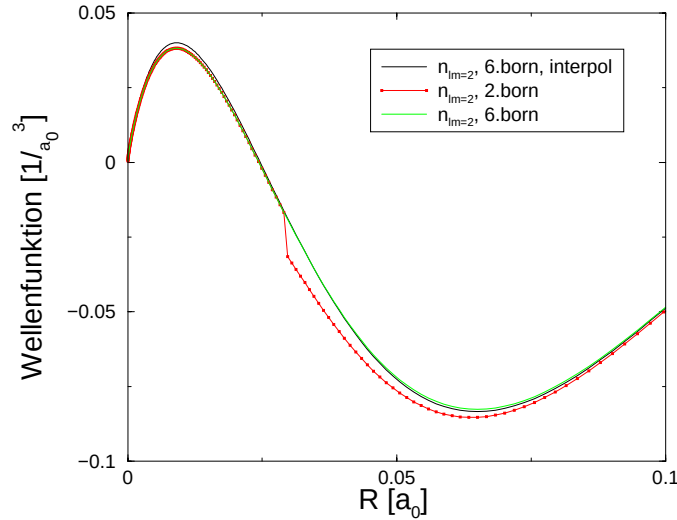


Abbildung 3.2: radiale p-Ladungsdichte der Cd nächsten Nachbarn von P in CdTe, $l_{\max}=3$, sra, 59 Atome, Abschneideradius 308, 0% Relaxation

Bornschen Näherung. Durch Vergleich der Kurven 1 und 4 ist ersichtlich, daß der Gleichungslöser in 2. ter Bornschen Reihe auf keinen Fall konvergiert sein kann und das eine höhere Ordnung zu etwas besseren Konvergenz zwischen Energieableitung und HF-Kraft führt.

In einem weiterführenden Schritt wurde nur innerhalb des Gleichungslösers ein dichteres radiales Stützstellennetz verwandt. Für die sphärischen Wellenfunktionen wurde dabei das Verfahren von Zabloudil [Zab00] angewendet, daß zwischen 2 ursprünglichen radialen Punkten 200 neue Stützstellen einsetzt. Zudem wurde als Neuerung für die Integralgleichungen ein ähnliches Verfahren implementiert, daß auf 5000 Punkte zwischen dem Abschneideradius und dem Muffin-Tin Radius interpoliert. Der Unterschied im Außenbereich, in dem die Formfunktionen (siehe nächsten Abschnitt) eingehen, blieb unverändert. Innerhalb des Gleichungslösers wird nun mit sehr viel mehr radialen Punkten gearbeitet und es ergibt sich bei gleicher Bornscher Näherung ein noch besser konvergiertes Ergebnis (5. Kurve). Insgesamt haben die Rechnungen aber nicht zu einer perfekten Übereinstimmung geführt und der Löser kann an diesem Beispiel immer noch als nicht gut genug angesehen werden. Die Kräfte sind zum Großteil durch ein Integral über die p-Ladungsdichte bestimmt. Um das Problem etwas näher zu beleuchten, sind in Abbildung (3.2) verschiedene radiale p-Ladungsdichten des Cd zum gleichen Potential aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß in 2ter Bornscher Näherung die Ladungsdichte am Abschneideradius einen Sprung hat. In diesem Falle sind also die Wronski-Relationen in mangelnder Konvergenz der Integralglei-

chungen nicht gut genug erfüllt. Der Bereich bis zum Abschneideradius zwischen 2.ter und 6.ter bornscher Näherung unterscheidet sich offensichtlich weniger, was darin begründet liegt, daß in beiden Fällen die gleichen Wellenfunktionen $R_l^0(r; E)$ und $H_l^0(r; E)$ in die Gleichungen (3.51) und (3.52) eingesetzt werden und sich nur die Matrizen $C_{LL'}(R_{cut}; E)$, $D_{LL'}(R_{cut}; E)$ und $\alpha_{LL'}$ unterscheiden. Für die interpolierte Lösung (1. Plot, Legende von oben abgezählt) ist feststellbar, daß sich vor allem die Wellenfunktionen im 1. Maximum von den anderen Rechnungen unterscheidet, also der Kernbereich besser beschrieben sein sollte. Aber bei genauerem Hinsehen ergeben sich über den ganzen Radialbereich sichtbare kleinere Unterschiede, die zusammen die Änderung der Ergebnisse ausmachen müssen. Insgesamt ist die schlechte Konvergenz solcher Verfahren in der Physik gut bekannt [Gre91] [GR91] [GSYKR99] und es gibt gute Untersuchungen dazu. In den Arbeiten [Gre91] [GR91] wurde gezeigt, daß Radialgleichungslöser, die auf Chebyshev Polynomen beruhen, wesentlich besser bei gleicher Stützstellenzahl konvergieren. Eine Implementation eines solchen Verfahrens wäre zur Problembeseitigung in unser Programm ratsam, ist aber bisher nicht erfolgt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden stets auf dieses Problem mit Hilfe der Bornschen Reihe überprüft und diese Änderungen stellten sich darin als nicht signifikant heraus.

3.2.3 Formfunktion der Voronoizelle

Die Zerlegung des Kristalls in verschiedene Streuzentren muß mathematisch bewerkstelligt werden. Dies gelingt zum einen durch einen Übergang auf zellzentrierte Koordinaten ($\vec{r} \rightarrow \vec{R}_n + \vec{r}'$) und zum anderen durch die Einführung von Formfunktionen $\Theta^n(\vec{r}')$ [AW73] [vWM77] [SAZ90]. Diese sind Heavyside- oder Sprungfunktionen, die innerhalb der Zelle den Wert 1 und außerhalb den Wert 0 annehmen.

Das Kristallpotential wird dadurch wie folgt definiert:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_n V_{eff}(\vec{r}) \Theta^n(\vec{R}_n - \vec{r}) = \sum_n V^n(\vec{r}). \quad (3.53)$$

Die Potentiale $V^n(\vec{r})$ sind offenbar genau die Streupotentiale mit denen wir uns in Abschnitt 3.2.1 und Abschnitt 3.2.2 beschäftigten.

Methodisch werden die $\Theta^n(\vec{r})$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, dh.:

$$\Theta^n(\vec{r}) = \sum_L \Theta_L^n(r) Y_L(\hat{r}) \quad (3.54)$$

bzw.

$$\Theta_L^n(r) = \int d\Omega \Theta^n(\vec{r}) Y_L(\hat{r}). \quad (3.55)$$

Die Eigenschaften der $\Theta_L^n(r)$ sind, daß $\Theta_L^n(r) = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}$ für $r \leq R_{MT}$ und das ansonsten $\Theta_L^n(r)$ im Bereich $R_{MT} \leq r \leq R_{WS}$ endliche Werte annimmt. Hierbei ist R_{MT} der Muffin-Tin-Radius der Kugel, die gerade noch in die n -te Wigner-Seitz-Zelle einbeschrieben werden kann, und mit R_{WS} ist der Radius der Kugel, der die Wigner-Seitz-Zelle gerade noch umschreibt, gemeint.

Bei der Lösung der Radialgleichungen (3.30) und (3.31) muß natürlich die Drehimpulsentwicklung aus technischer Sicht abgebrochen werden. Die maximale Drehimpulskomponente für die Wellenfunktionen wird im weiteren mit l_{max} bezeichnet. Wegen $n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2$ enthält dann die Ladungsdichte nur l -Komponenten bis zu $2l_{max}$ und das gleiche gilt für das Potential, wenn man sehr kleine, höhere Beiträge des XC-Potentials vernachlässigt. Zur exakten Berechnung aller Größen, insbesondere von Coulombintegralen, werden von den Formfunktionen nur l -Komponenten bis zu $4l_{max}$ benötigt. D.h. obwohl die Drehimpulsentwicklung der Formfunktionen $\theta^n(\vec{r})$ nur sehr langsam konvergiert, werden für die Rechnungen nur l -Komponenten $l \leq 4l_{max}$ benötigt. Typischerweise wurde in den folgenden Rechnungen für die Berechnung der elektronischen Struktur eine maximale l -Komponente von $l_{max} = 4$ benutzt.

An dieser Stelle ist im Hinblick auf Gitterrelaxationen zu ergänzen, daß es für die Berechnung der Formfunktionen notwendig werden kann, einen kleineren R_{MT} zu wählen als maximal möglich. Dies hängt damit zusammen, daß im Falle von Gitterrelaxationen unter beibehaltener Zelleinteilung die Formfunktion für einen verschobenen Ursprung in der Zelle aufgestellt werden muß. Das Volumen der einbeschriebenen Kugel nimmt demnach ab. Will man zum Beispiel für ein Atom im Halbleiter 15% Relaxation in (111)-Richtung zulassen (in % des Nächsten-Nachbar-Abstandes), so muß der R_{MT} um 30% kleiner als der maximale Muffin-Tin-Radius sein.

Die Formfunktionen (siehe (3.55)) können nach einem Verfahren von Stefanou, Akai und Zeller [SAZ90] berechnet werden, bei dem die Raumwinkelintegration teilweise analytisch ausgeführt wird. Allerdings tritt die Problematik auf, daß die Formfunktionen zwar stetig, jedoch an manchen radialen Stützpunkten ('kinks') nicht differenzierbar sind. Für die Behandlung von Relaxationen können sich 50-80 solcher 'kinks' ergeben. Diese 'kinks' liegen an r -Werten, an denen die Kugel Zell-Wände oder -Ecken berührt, denn wenn r über einen kritischen Radius hinaus vergrößert wird, wird ein zusätzlicher Raumwinkelbereich aus dem Integrationsgebiet entfernt. Da in der Regel in unseren Ableitungen über die Formfunktionen integriert werden muß, muß an jedem 'kink' die Integration beendet und dann neu gestartet werden, um keine numerischen Ungenauigkeiten zu erhalten. Es liegt nun auf der Hand, daß hier ein enormer Zeitaufwand für die Lösungen der Radialgleichungen betrieben werden muß. Um hierbei Ressourcen zu sparen, hat Korhonen [Kor] in unseren

Programmen folgende Möglichkeiten implementiert.

- 1. Möglichkeit: Die Formfunktionen werden dazu mit einer Fermi-Dirac-Verteilung gefaltet, gemäß:

$$\Theta_L^n(r) \rightarrow \tilde{\Theta}_L^n(r) = \int dr' \Theta_L^n(r+r') \bar{\delta}(r'), \quad (3.56)$$

mit

$$\bar{\delta}(r') = \frac{1}{\tau} \frac{\exp(\frac{r}{\tau})}{(\exp(\frac{r}{\tau}) + 1)^2} \quad (3.57)$$

als Ableitung der Fermi-Dirac-Verteilung und einer geeigneten Halbwertsbreite τ . Physikalisch betrachtet ändert sich in diesem Modell die Form der Zelle, da Kanten abgerundet werden. Um die Problematik etwas zu veranschaulichen, wird in Abb. (3.3) eine Formfunktion (l=0-Komponente) einmal mit 'kinks' und einmal verschmiert dargestellt.

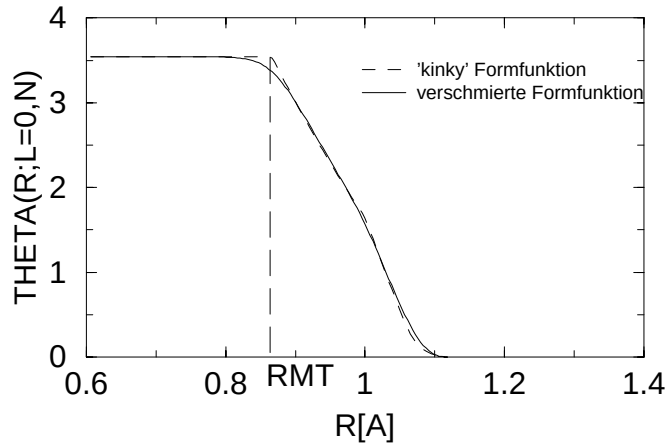


Abbildung 3.3: Formfunktionen für l=0 einmal mit 'kinks' und einmal 'verschmiert'.

Es ist in diesem Bild deutlich zu erkennen, daß es gelingt mit Hilfe der 'Verschmierung' die Kanten der Formfunktion zu eliminieren. Das radiale Mesh ist für beide Formfunktionen identisch. Es wurden dazu 136 Mesh-Punkte gewählt. Auf der Ordinate sind die Werte von Θ_L^n aufgetragen, die für $r \leq R_{MT}$, wie schon erwähnt, $\sqrt{4\pi}$ betragen. Auf der Abzisse ist der Abstand r vom Zellmittelpunkt definiert. Die mit diesen Formfunktionen durchgeführten selbstkonsistenten Rechnungen zeigen,

das die Ladungen und Kräfte insensitiv gegenüber der Verschmierung sind, die Gesamtenergien hingegen liefern falsche Ergebnisse, was an der Änderung des Volumens der Wigner-Seitz-Zelle liegen sollte [Set99].

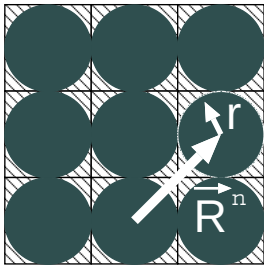
- 2. Möglichkeit ¹: Es ist möglich, für die Lösung der Radialgleichungen ein geringes Netz an Stützpunkten zu benutzen. Die Formfunktionen werden also auf dieses Netz interpoliert. Anschließend wird das sphärische Potential für die wenigen Stützpunkte gemittelt ($\Rightarrow \tilde{V}^n$), so daß Unstetigkeiten nicht auftreten. Die Differenz des Potentials mit vollständiger Information und des 'verschmierten Potentials, d.h.:

$$\Delta V^n = V^n(r) - \tilde{V}^n, \quad (3.58)$$

wird als Störung in der Lösung der Integralgleichungen für die Radialgleichungen behandelt. Die Integration kann dann in einem Schritt erfolgen. Die Energieberechnung wird wieder mit den exakten Formfunktionen durchgeführt. Es gelingt hier also genaue Energien zu erhalten und viel Zeit zu sparen, da die Lösung der Radialgleichungen im Gegensatz zur Energieberechnung sehr teuer ist.

3.3 Berücksichtigung der Vielfachstreuung

Das Ziel dieses Abschnittes ist es zu zeigen, wie sich basierend auf dem Ergebnis des Einzelstreuproblems, die Vielfachstreuung und damit die gesamte Elektronenstruktur berechnet werden kann. Geht man im Gesamtsystem über zu zellzentrierten Koordinaten,



Zerlegung des Kristalls in Streuzentren.

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}^n \quad ; \quad \vec{r}' \rightarrow \vec{r}' + \vec{R}^{n'}, \quad (3.59)$$

so transformieren sich die Kohn-Sham-Gleichungen (3.2) in N lokale Gleichungen in jeder Zelle:

$$\begin{aligned} (-\nabla_{\vec{r}}^2 + V^n(\vec{r}) - E)G(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) \\ = -\delta_{nn'}\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \end{aligned} \quad (3.60)$$

Um die Lösungen für diese Gleichungen zu konstruieren, wird zunächst die Lösung für das Einzelstreuproblem im freien Raum abgespalten. Diese Lösung (3.40) kennen wir bereits,

¹Für weitere Informationen zum Thema 'Zellbeschreibung' sei hier auf die Arbeiten von Settels [Set99] und Dritler [Dri91] verwiesen.

und sie wird hier zur 'single scattering' Greenfunktion G_s^n :

$$G_s^n(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^n; E) = \sum_L \frac{1}{r r'} H_L^n(\vec{r}_>; E) R_L^n(\vec{r}_<; E). \quad (3.61)$$

Dieser Anteil trägt dem Quellterm in Gleichung (3.60) Rechnung und deshalb ist der verbleibende Term eine Lösung der homogenen Schrödingergleichung. Dieser ist daher im Raum quellfrei und kann in jeder Zelle n nach den regulären Lösungen $R_L^n(\vec{r})$ entwickelt werden. Aus Symmetriegründen ($G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r}', \vec{r})$) kann man genauso für die $\vec{r}'$ -Abhängigkeit vorgehen und man erhält:

$$G(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^n; E) = \underbrace{\delta_{nn'} G_s^n(\vec{r} + \vec{R}_n, \vec{r}' + \vec{R}_n; E)}_{\text{'single scattering'}} + \underbrace{\sum_{LL'} \frac{1}{r r'} R_L^n(\vec{r}; E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{L'}^n(\vec{r}'; E)}_{\text{'multiple scattering'}}, \quad (3.62)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{nn'}$, die zusammengefaßt als strukturelle Greenfunktion [Zel87] bezeichnet werden. Die Gleichung (3.62) stellt also eine Verbindung zwischen der Lösung der Streuung an isolierten Potentialen ('single scattering') und den Beiträgen der Vielfachstreuung ('multiple scattering') her. Die Kopplungs-Elemente $G_{LL'}^{nn'}(E)$ enthalten die gesamte Strukturinformation der Vielfachstreuung. Diese Form (3.62) der Zerlegung der Greenfunktion ist typisch für die KKR-Methode. Das weitere Vorgehen in diesem Kapitel widmet sich weitgehend der strukturellen Greenfunktion $G_{LL'}^{nn'}(E)$, da alle anderen Größen durch die Einzelstreuung bestimmt sind. Für die Bestimmung von G ist die geometrische Struktur der Streuobjekte von entscheidender Bedeutung. So löst man gitterperiodische Systeme am besten durch einen Übergang in den reziproken Raum, während Störstellen in Kristallen im Realraum berechnet werden. Wir kehren zurück zur Schrödingergleichung (3.2) des Gesamtsystems und schreiben:

$$(-\nabla_{\vec{r}}^2 - E)G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') - V(\vec{r})G(\vec{r}, \vec{r}'; E). \quad (3.63)$$

Analog gilt für die Greenfunktion des freien Raumes:

$$(-\nabla_{\vec{r}}^2 - E)g(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.64)$$

Durch Vergleich von Gleichung (3.64) und Gleichung (3.63) erhält man die Dysongleichung:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = g(\vec{r}, \vec{r}'; E) + \int d\vec{r}'' g(\vec{r}, \vec{r}''; E) V(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \vec{r}'; E). \quad (3.65)$$

Hieraus läßt sich für die strukturelle Greenfunktion $G_{LL'}^{nn'}(E)$ die **“algebraischen Dyson-gleichung”** [Zel87] ableiten, indem man die analytischen Formen ((3.18) und (3.19)) für g in Gleichung (3.65) einsetzt. Diese Ableitung ist langwierig, aber elementar. Man erhält:

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{\substack{n'' \\ L''L'''}} g_{LL''}^{nn''}(E) t_{L''L'''}^{n''}(E) G_{L'''L'}^{n''n'}(E). \quad (3.66)$$

Bei einem periodischen Gitter mit einem Atom in der Einheitszelle hängen $G_{LL'}^{nn'}(E)$ und $g_{LL'}^{nn'}(E)$ nur vom Abstand $\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}$ ab, während die t-Matrix für alle Atome gleich ist. Die Gleichung ist daher mit Fouriertransformation $G_{LL'}(\vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{LL'}^{nn'}(E) e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}$ leicht zu lösen:

$$G_{LL'}(\vec{k}; E) = g_{LL'}(\vec{k}; E) + \sum_{L'', L'''} g_{LL''}(\vec{k}; E) t_{L''L'''}(E) G_{L'''L'}(\vec{k}; E) \quad (3.67)$$

Die Größen $g_{LL'}(\vec{k}; E)$ sind dabei die sog. KKR-Strukturkonstanten. Ihre Berechnung ist recht aufwendig und wird im allgemeinen mit dem Ewaldverfahren [Ebe85] [iPMJW71] durchgeführt. Berücksichtigt man weiterhin die Punktsymmetrie des Systems, so läßt sich der Rechenaufwand erheblich reduzieren. Das heißt, man kann sich für die Lösung von Gleichung (3.67) auf die k-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone beschränken. Die strukturelle Greenfunktion $G_{LL'}^{nn'}(E)$ des periodischen Zielsystems wird dann unter Berücksichtigung der Punktsymmetrioperationen $i : \mathbf{D}_i \vec{R}^n = \vec{R}^m$, unter denen das System invariant bleibt, berechnet. Das bedeutet:

$$G_{LL'}^{D_i n \quad D_i n'}(E) = \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{L''L'''}^{n \quad n'}(E) D_{L'''L'}^i. \quad (3.68)$$

Dabei ist:

$$D_{LL'}^i = \int d\Omega Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\mathbf{D}_i \hat{r}). \quad (3.69)$$

Die Übertragung der Punktsymmetrioperationen in den reziproken Raum führt auf:

$$G_{LL'}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{L''L'''}(\vec{k}; E) D_{L'''L'}^i \quad (3.70)$$

und damit lautet die Rücktransformation zur Berechnung der strukturellen Greenfunktion im realen Raum:

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_{\substack{i \\ L'', L'''}} D_{L''L}^i G_{L''L'''}(\vec{k}; E) D_{L'''L'}^i e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}. \quad (3.71)$$

Wir beachten dabei, daß die Strukturkonstanten $G_{L''L'''}(\vec{k}; E)$ nur für $\vec{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der 1. Brillouinzone mit Hilfe von Gleichung (3.67) bestimmt werden. Die verbleibenden Elemente der Brillouinzone werden durch entsprechende Drehungen zurückgewonnen, was durch die Summation über Punktsymmetrioperationen i berücksichtigt wird. Da in einem Bravaisgitter unabhängig von der Punktsymmetrie im realen Gitter immer die $\vec{k}$ -Inversion gilt, d.h: $G_{LL'}(\vec{k}; E) = G_{L'L}(-\vec{k}; E)$, kann man Inversionen explizit berücksichtigen:

$$\begin{aligned} G_{LL'}^{nn'}(E) = & \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_{L'', L'''}^i D_{L''L}^i G_{L''L'''}(\vec{k}; E) D_{L''''L'}^i e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})} \\ & + \\ & \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_{L'', L'''}^i D_{L''L}^i G_{L''L'''}(\vec{k}; E) D_{L''''L'}^i e^{-i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}, \end{aligned} \quad (3.72)$$

wobei bei der Summation über i , die Symmetrioperationen, die eine Inversion beinhalten, nicht mehr berücksichtigt werden dürfen. Im Fall eines nicht primitiven Gitters mit mehreren Atomen pro Einheitszelle muß man zusätzlich zum Zellindex n und Drehimpulsindex L einen dritten Index μ für die Nummerierung der Atome in der Einheitszelle einführen. Man erhält dann statt Gleichung (3.66) bzw. (3.67):

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{\mu\mu'}(E) + \sum_{L''L'''}^{\mu''\mu'''} g_{LL''}^{\mu\mu''}(E) t_{L''L'''}^{\mu''\mu'''}(E) G_{L''''L'}^{\mu''\mu'''}(E), \quad (3.73)$$

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = g_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) + \sum_{L''L'''}^{\mu''\mu'''} g_{LL''}^{\mu\mu''}(E) t_{L''L'''}^{\mu''\mu'''}(E) G_{L''''L'}^{\mu''\mu'''}(\vec{k}; E). \quad (3.74)$$

Die Berücksichtigung der Punktsymmetrioperationen für mehrere Atome in der Einheitszelle ist etwas komplizierter und wird im Anhang (C) behandelt. Das Endergebnis und das Analogon zu Gleichung (3.71) für die Rücktransformation lautet mit Hilfe von Gleichung (C.3):

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_i e^{-i\vec{k}(\vec{P}_i^\mu - \vec{P}_i^{\mu'})} \sum_{L''L'''} D_{L''L}^i G_{L''L'''}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) D_{L''''L'}^i e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}, \quad (3.75)$$

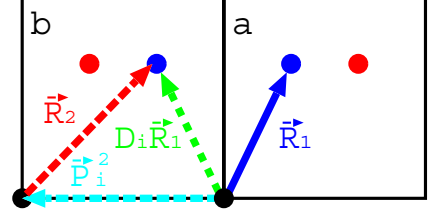
wobei die $\vec{P}_i^\mu$ primitive Gittervektoren sind, die dadurch auftreten, daß im allgemeinen gilt:

$$\mathbf{D}_i(\vec{R}^n + \vec{R}_\nu) = \mathbf{D}_i\vec{R}^n + \mathbf{D}_i\vec{R}_\nu = \vec{R}^n + \vec{P}_i^\mu + \vec{R}_\mu. \quad (3.76)$$

Zur Veranschaulichung dient das folgende Beispiel:

Die Symmetrieoperation i soll eine Spiegelebene sein. Offensichtlich überführt diese das Basisatom 1 aus Zelle a in das Basisatom 2 in Zelle b. Diese Operation muß aber durch einen primitiven Gittervektor $\vec{P}_i^2$ dargestellt werden, da der Vektor $\mathbf{D}_i \vec{R}_1$ kein Basisatom indiziert. Daher gilt: $\mathbf{D}_i \vec{R}_1 = \vec{P}_i^2 + \vec{R}_2$.

Der Vektor $\vec{P}_i^2$ gewährleistet, daß Basisatome gewechselt werden können, ohne die Beschreibung der Einheitszellen zu verändern. Berücksichtigt man analog zu Gleichung (3.72) explizit die Inversion im $\vec{k}$ -Raum, d.h. $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = G_{L'L}^{\mu'\mu}(-\vec{k}; E)$, so ergibt sich für die Rücktransformation:



$$\begin{aligned}
 G_{LL'}^{nn'}(E) = & \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_i e^{-i\vec{k}(\vec{P}_i^\mu - \vec{P}_i^{\mu'})} \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{L''L'''}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) D_{L''L'}^i e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})} \\
 & + \\
 & \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{irBZ}} d\vec{k} \sum_i e^{i\vec{k}(\vec{P}_i^\mu - \vec{P}_i^{\mu'})} \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{L''L'''}^{\mu'\mu}(\vec{k}; E) D_{L''L'}^i e^{-i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}, \quad (3.77)
 \end{aligned}$$

wobei wiederum Symmetrieoperationen, die Inversionen enthalten, ausgelassen werden müssen.

Da uns ein effizientes numerisches Programm zur Berechnung der Strukturkonstanten $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E)$ für viele Atome in der Einheitszelle nicht zur Verfügung stand, haben wir ein neues Verfahren entwickelt, daß auf der Tight-Binding Methode basiert.

3.4 Tight-Binding Methode

Diese Methode beruht auf der Invarianz der Dysongleichungen (3.65) und (3.66) gegenüber der Einführung eines beliebigen Referenzpotentials $\overset{R}{V}(\vec{r})$ mit der zugehörigen Greenfunktion $\overset{R}{G}(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ [Wil97]:

$$\overset{R}{G}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = g(\vec{r}, \vec{r}'; E) + \int d\vec{r}'' g(\vec{r}, \vec{r}''; E) \overset{R}{V}(\vec{r}'') \overset{R}{G}(\vec{r}'', \vec{r}'; E), \quad (3.78)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \overset{R}{G}(\vec{r}, \vec{r}'; E) + \int d\vec{r}'' \overset{R}{G}(\vec{r}, \vec{r}''; E) \Delta V G(\vec{r}'', \vec{r}'; E), \quad (3.79)$$

$$\Delta V = V(\vec{r}'') - \overset{R}{V}(\vec{r}''). \quad (3.80)$$

Äquivalente Gleichungen lassen sich auch für die strukturelle Greenfunktion $G_{LL'}^{nn'}(E)$ ableiten:

$$\overset{R}{G}_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n'', L'', L'''} g_{LL''}^{nn''}(E) \overset{R}{t}_{L''L'''}^{n''}(E) \overset{R}{G}_{L''L'}^{n''n'}(E), \quad (3.81)$$

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \overset{R}{G}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n'', L'', L'''} \overset{R}{G}_{LL''}^{nn''}(E) \Delta t_{L''L'''}^{n''} G_{L''L'}^{n''n'}(E), \quad (3.82)$$

$$\Delta t_{L''L'''}^{n''} = t_{L''L'''}^{n''}(E) - \overset{R}{t}_{L''L'''}^{n''}(E). \quad (3.83)$$

Bei Kenntnis der strukturellen Greenfunktion $\overset{R}{G}_{LL'}^{nn'}(E)$ eines geeignet gewählten Referenzsystem kann man die strukturelle Greenfunktion des realen Systems und damit die gesamte Greenfunktion nach Gleichung (3.62) berechnen. Für ein primitives Bravaisgitter erhält man dann für die Fouriertransformierte $G_{LL'}(\vec{k}; E)$ an Stelle von Gleichung (3.67):

$$G_{LL'}(\vec{k}; E) = \overset{R}{G}_{LL'}(\vec{k}; E) + \sum_{L'', L'''} \overset{R}{G}_{LL''}(\vec{k}; E) \Delta t_{L''L'''} G_{L''L'}(\vec{k}; E) \quad (3.84)$$

Die Idee des Tight-Binding KKR-Verfahrens besteht darin, ein Referenzsystem mit Potentialen $\overset{R}{V}(\vec{r})$ einzuführen, so daß die strukturelle Greenfunktion $\overset{R}{G}_{LL'}^{nn'}(E)$ eine kurze Reichweite hat, im Gegensatz zur freien Greenfunktion $g_{LL'}^{nn'}$, die langreichweitig ist und einen oszillatorischen Charakter zumindest für positive Energien hat. Für negative Energien fällt die strukturelle Greenfunktion $g_{LL'}^{nn'}(E)$ exponentiell ab, da die freie Schrödingergleichung dort keine Eigenlösungen besitzt. Eine Anordnung aus **repulsiven** Muffin-Tin Potentialen $\overset{R}{V}(\vec{r})$ entsprechend Abbildung (3.4) kann daher ein Referenzsystem darstellen, das in einem Energiebereich $0 < E < E_{bot}$ keine elektronischen Zustände aufweist. Dabei ist E_{bot} der niedrigste Eigenwert der Bandstruktur des Referenzsystems mit abstoßenden Potentialen.

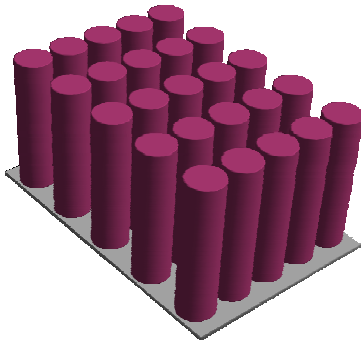


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des 'Tight-Binding' Referenzsystems aus repulsiven Potentialen auf der zugrundeliegenden Gitterstruktur in 2 Dimensionen. Der Übersicht halber sind die MT-Potentiale als nicht berührend gezeichnet.

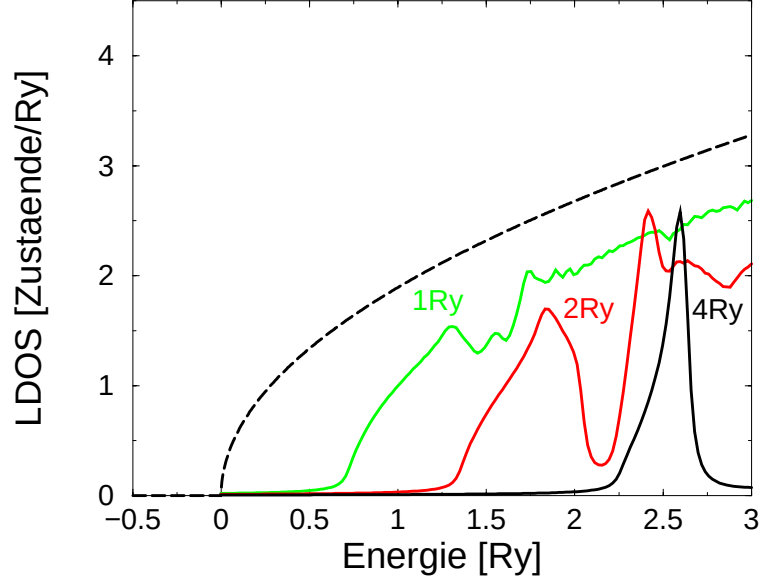


Abbildung 3.5: Lokale Zustandsdichten (LDOS) des Referenzsystems aus repulsiven Muffin-Tin Potentiale mit den höhen 1Ry, 2Ry, 4Ry für fcc Cu (Gitterkonstante=6.679a.u., lmax=3, standard KKR Bandstrukturechnung). Zum Vergleich ist das freie Elektronenverhalten aufgetragen.

Die strukturelle Greenfunktion $G_{LL'}^{R\ nn'}(E)$ fällt dann für diese Energien exponentiell ab. In der Abbildung (3.5) ist die Zustandsdichte für eine Anordnung aus repulsiven Potentialen verschiedener Höhen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit zunehmender Potentialstärke V^r die niedrigste Bandenergie E_{bot} zu höheren Energien verschoben wird. In erster Ordnung Störungstheorie ergibt sich:

$$E_{bot} = V^r \times \frac{\Omega_{MT}}{\Omega_{Zelle}}, \quad (3.85)$$

wobei $\frac{\Omega_{MT}}{\Omega_{Zelle}}$ das Volumenverhältnis zwischen Muffin-Tin-Kugel und Wigner-Seitz-Zelle ist. Es schließt sich die Frage an, wie steil der exponentielle Abfall der strukturellen Greenfunktion für die Energien $\leq E_{bot}$ letztendlich ist. Zeller *et al.* [ZDU⁺95] haben eine Antwort darauf mit Hilfe der partiellen Norm für Muffin-Tin-Systeme gegeben. Es zeigt sich, daß man gute Ergebnisse für die Gesamtenergien für relativ kleine Clustergrößen (19 abstoßende Potentiale) bekommen kann [Zel97]. Das zunächst als unendlich ausgedehnt angenommene Tight-Binding-System kann somit durch einen endlichen Cluster approximiert werden, in dem die strukturelle Greenfunktion hinreichend abgefallen ist. Die kurze Reichweite von $G_{LL'}^{R\ nn'}(E)$ erlaubt dann die entsprechenden KKR-Strukturkonstanten des Referenz-

systems:

$$G_{LL'}^R(\vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{LL'}^{nn'}(E) e^{i\vec{k}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})}, \quad (3.86)$$

direkt durch Summation im Ortsraum zu berechnen, ohne auf die aufwendige Ewaldsumme zurückgreifen zu müssen. Insbesondere bei der Anwendung auf mehrere Atome in der Einheitszelle, d.h. bei nicht primitiven Gittern, zeigten sich im Laufe dieser Arbeit mehrere unerwartete Probleme. Zunächst ist die Position eines bestimmten Atoms der Sorte μ in der Zelle n durch:

$$\vec{R}_\mu^n = \vec{R}^n + \vec{R}_\mu \quad (3.87)$$

gegeben, wobei $\vec{R}^n$ ein Gittervektor des zugrundeliegenden Translationsgitters ist. Zur Bestimmung der Strukturkonstanten $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E)$ muß die Fourierreihe über alle Gittervektoren $\vec{R}^{n(\mu')}$ des endlichen Clusters summiert werden, der definitionsgemäß um das Zentralatom $\vec{R}_{\mu'}^0 = \vec{R}_{\mu'}$ zentriert ist, was bei der Summation durch den Index $\vec{R}^{n(\mu')}$ beschrieben wird,

$$G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^{n(\mu')}} G_{(\mu')}^{n0}(\vec{k}; E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}, \quad (3.88)$$

bzw.

$$G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(\vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^{n(\mu)}} G_{(\mu)}^{n0}(\vec{k}; E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}. \quad (3.89)$$

Die zweite Gleichung trägt dem Umstand Rechnung, daß der Cluster um $(0, \mu')$ verschieden vom Cluster $(0, \mu)$ ist und sich deshalb durch die endliche Abschneidung die Gittervektoren $\vec{R}^{n(\mu')}$ von $\vec{R}^{n(\mu)}$ unterscheiden können. Die Endlichkeit des um Atom $(0, \mu)$ zentrierten Clusters bedingt also, daß die Translationssymmetrie des Gitters durch die Abschneidung der Summation nicht mehr gewährleistet ist. Dies würde bedeuten, daß auch die Symmetrierelationen im reziproken Gitter, z.B. $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = G_{LL'}^{\mu'\mu}(-\vec{k}; E)$ für die Inversionssymmetrie nicht mehr erfüllt ist und damit im allgemeinen eine Verletzung der Punktsymmetrie einhergeht. Die $\vec{k}$ -Summation kann dann nicht mehr auf die erste Brillouinzone beschränkt werden. Es ist daher für die Anwendung von Gleichung (3.77) wichtig, eine Methode zu finden, die die Gültigkeit dieser Symmetrien auch für einen endlichen Tight-Binding Cluster gewährleistet, damit nach Anwendung einer Dysongleichung entsprechend (3.84) der Idealkristall die richtige Punktsymmetrie hat. Die Translationssymmetrie des unendlichen Gitters bedeutet:

$$G_{\mu_L}^{n \ 0 \ \mu'_L}(E) = G_{\mu_L}^{n+h \ \mu'_L}(E) = G_{\mu_L}^{0 \ -n \ \mu'_L}(E) = G_{\mu'_L}^{-n \ 0 \ \mu_L}(E), \quad (3.90)$$

wobei die erste Relation eine Translation um einen Gittervektor h ist. Für die zweite Relation wurde $h = -n$ gewählt und die dritte Relation ist eine Vertauschung der Indexspalten, die aus der Eigenschaft reeller und lokaler Potentiale folgt. Definieren wir daher eine symmetrisierte, strukturelle Referenzgreenfunktion als:

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(E) = \frac{1}{2}(G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(E) + G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(E)), \quad (3.91)$$

so erhalten wir für die Referenzstrukturkonstanen:

$$\begin{aligned} G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu')}} G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu)}} G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu')}} G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu)}} G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu')}} G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}^{n(\mu)}} G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(E) e^{-i\vec{k}(-\vec{R}^n)} \\ &= \frac{1}{2}(G_{(\mu')}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) + G_{(\mu)}^{\mu'\mu}(-\vec{k}; E)). \end{aligned} \quad (3.92)$$

Diese symmetrisierten Referenzstrukturkonstanten erfüllen die Inversionssymmetrie $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = G_{L'L}^{\mu'\mu}(-\vec{k}; E)$ im $\vec{k}$ -Raum. Der Cluster berechnet um das Basisatom $(0, \mu)$ muß letztendlich zweimal bzgl. der Phasenfaktoren entsprechend $\vec{R}^{n(\mu)}$ und $-\vec{R}^{n(\mu)}$ fouriertransformiert werden. Gleiches führt man für die verbleibenden Basisatome durch. Anschließend werden dann die Strukturkonstanten entsprechend (3.92) gemittelt. Außerdem ist an Gleichung (3.92) deutlich geworden, daß man für die Fouriertransformation nur die Kopplungen $(n, 0)$ braucht. Es wird durch Gleichung (3.92) gewährleistet, daß die Strukturkonstanten des Idealkristalls $G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E)$ die richtige Punktsymmetrie aufweisen² und Gleichung (3.77) kann in Folge ohne Einschränkungen zur Rücktransformation angewandt werden.

3.4.1 Beschreibung von Halbleiterstrukturen

Halbleiter werden wegen ihrer besonderen makroskopischen Eigenschaften zu einer eigenen Stoffklasse zusammengefaßt, ähnlich wie Metalle, Dielektrika oder magnetische Stoffe. Den ersten Hinweis auf eine charakteristische Halbleitereigenschaft verdanken wir Michael Faraday, der 1833 am Silbersulfid ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Temperatur beobachtete. Daß es sich dabei um eine exponentielle Abhängigkeit handelte, entdeckte Hittdorf 1851. Der Begriff 'Halbleiter' wurde 1911 von Königsberger und Weiß eingeführt, nachdem

²Diese wird vom Referenzsystem auf den Idealkristall übertragen.

das Wort in annähernd dem gleichen Zusammenhang vorher schon von Ebert(1789) und Bromme(1851) benutzt worden war. Zu der erst spät und zunächst relativ langsam einsetzenden Entwicklung der Halbleiterphysik hat vor allem der Umstand beigetragen, daß die Eigenschaften der Halbleiter stark von ihrem Reinheitsgrad abhängen. Auch zeigen Halbleiter gute Lumineszenzeigenschaften im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Es können zur Identifizierung von Halbleitern noch wesentlich mehr Eigenschaften herangezogen werden. In der modernen Elektronen-Theorie können alle diese Eigenschaften auf eine innere Ursache zurückgeführt werden, die bei einer mikroskopischen Beschreibung von Halbleitermaterialien zu Tage tritt. Dies ist die Bandlücke im Energieeigenwertspektrum, die alle bei $T = 0$ besetzten Zustände des Valenzbandes von den bei $T = 0$ unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes trennt. Im Folgenden werden wir uns auf feste, kristalline Halbleiter beschränken. Zur Beschreibung von amorphen oder flüssigen Halbleitern sind zum Teil Modifizierungen in der Beschreibung nötig, weil die Fernordnung verloren geht und dadurch das Blochtheorem nicht mehr gilt.

Mikroskopische Eigenschaften kristalliner Halbleiter:

Gitterstruktur und Symmetrieeigenschaften [Ded90], [Cor69], [LC88]: Fast alle Halbleiter kristallisieren in Gittern, die lokal eine Tetraederstruktur (mit Koordinationszahl 4) haben. Es gibt Elementhalbleiter der Elemente der 4. Hauptgruppe, die in einem sogenannten Diamantgitter kristallisieren. Weiter gibt es Verbindungshalbleiter aus Elementen der 3. und 5. Hauptgruppe (*III – V*-Halbleiter) bzw. aus Elementen der 2. und 6. Hauptgruppe (*II – VI*-Halbleiter), die in einem sogenannten Zinkblendegitter, oder in der Wurzit- oder NaCl-Struktur kristallisieren.

Die Diamant- und Zinkblendegitter sind nicht-primitive Gitter mit zwei Atomen pro fcc Einheitszelle. Sie bestehen aus zwei fcc Untergittern, die um den Vektor $\vec{R}_{12} = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$ gegeneinander verschoben sind, wobei a die Gitterkonstante ist. Der Unterschied beider Gitter besteht darin, daß beim Zinkblendegitter die beiden fcc Untergitter mit verschiedenen Atomsorten besetzt sind. Beide Gitter haben nur eine Raumauffüllung von 34% und stellen deshalb sehr offene Strukturen dar. Um die Strukturen trotzdem beschreiben zu können, fügt man in unserer Methode auf den interstitiellen Plätzen - Atome mit Kernladungszahl $Z = 0$ ein. Dies entspricht dem Konzept der Leerkugeln in LMTO-Rechnungen. Diese Zellen können somit lediglich Valenzladungen aufnehmen. Demnach liegt jetzt eine Struktur aus vier fcc Untergittern an den Positionen $(0,0,0)$, $\frac{1}{4}(1,1,1)$, $\frac{1}{2}(1,1,1)$ und $\frac{3}{4}(1,1,1)$ vor. In Abbildung (3.7) ist diese Basisstruktur gezeigt. Wir kehren nun zu der Darstellung des Diamantgitters als fcc-Gitter mit 2 Basisatomen zurück (siehe Abbildung (3.6)). Die Punktgruppe des Diamantgitters ist die T_d -Gruppe. Sie besteht aus vier 3- und

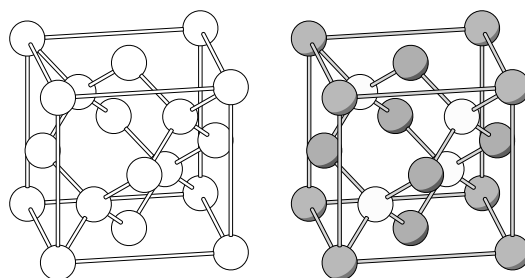


Abbildung 3.6: Darstellung des Diamantgitters (links) und des Zinkblendegitters (rechts). Unterschiedliche Farben kennzeichnen unterschiedliche Atomsorten.

drei 2 zähligen Drehachsen. Hinzu kommen 2 Spiegelebenen parallel zur Hauptachse in der Winkelhalbierenden zwischen den 2 zähligen Drehachsen. Zusammen ergeben sich 24 Symmetrioperationen [Cor69]. Hinzu kommen die 24 'fraktionellen Translationen'. Hierbei handelt es sich um die Elemente, welche die Gitterpunkte mittels einer Punktgruppentransformation und einer nachfolgenden Translation entsprechend dem Abstand der Basisatome ineinander überführen. Es liegt offenbar keine symmorphe Struktur vor, da auf die Basis selbst die Punktgruppenoperationen nicht anwendbar sind. Punkt- und Raumgruppe sind also nicht identisch. Außerdem ist die Tetraedergruppe (T_d) eine Untergruppe der kubischen O_h -Gruppe, die 48 Symmetrioperationen besitzt.

Für das Zinkblendegitter (siehe Abbildung 3.6) ergibt sich die T_d -Gruppe als Punkt- und Raumgruppe. Das Zinkblendegitter ist also symmorph.

Eine andere Gruppe von Verbindungshalbleitern³ aus 2 chemischen Elementen kristallisiert in der Wurtzitstruktur. Diese ist ebenfalls ein nicht-primitives Gitter mit vier Atomen pro hcp Elementarzelle. Dabei sind jeweils 2 Plätze mit der einen Atomsorte und 2 Plätze mit

³Ein Beispiel ist GaN

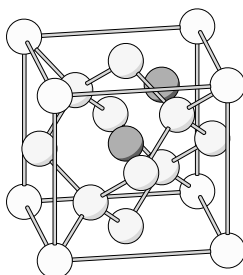


Abbildung 3.7: Strukturmodell eines Diamant fcc-Gitters mit vier Basisatomen. Die leeren Plätze sind durch dunkle Kugeln gekennzeichnet. Der Übersicht halber sind nur die beiden Leerplätze der Elementarzelle eingezeichnet.

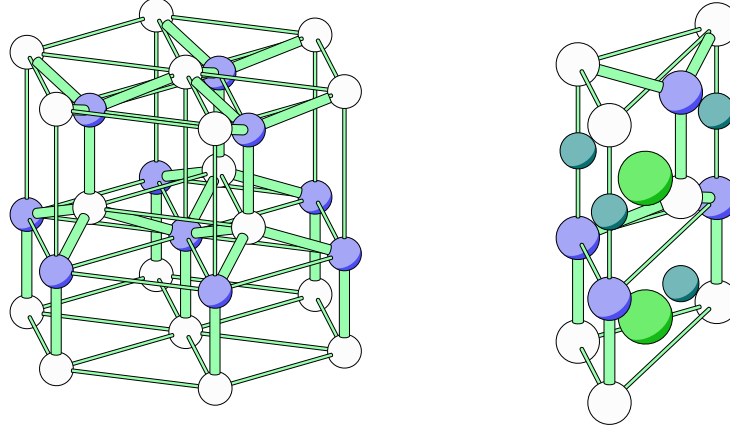


Abbildung 3.8: Darstellung des Wurzitgitters (links) und der Wurzit-Elementarzelle (rechts). Im linken Bild sind Atome der Sorte 1 in weiß und der Sorte 2 in violett gezeichnet. In der Darstellung der Einheitszelle (rechts) sind aus Gründen einer besseren Raumaufteilung Leerstellen (dunkelgrün, hellgrün) eingefügt. Die ursprünglichen, echten Atomsorten sind in weiß und violett gezeichnet.

der Anderen besetzt (siehe Abbildung (3.8)). Die Gittervektoren der Elementarzelle lauten: $\vec{R}^1 = a(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $\vec{R}^2 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $\vec{R}^3 = (0, 0, c)$ und die zugehörigen 2×2 Basisvektoren $\vec{R}_1 = (0, 0, 0)$, $\vec{R}_2 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ für die 1. Atomsorte und $\vec{R}_3 = (0, 0, u)$, $\vec{R}_4 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u + \frac{1}{2})$ für die 2. Atomsorte. Die Zahlen a, c und u sind dabei im allgemeinen unabhängige Gitterparameter. Soll die lokale Umgebung bzgl. der nächsten Nachbarn mit der im Zinkblendegitter übereinstimmen, ergibt sich das ideale $\frac{c}{a}$ -Verhältnis von $\sqrt{\frac{8}{3}}$ und ein idealer innerer Parameter $u = \frac{3}{8}$.

Da diese Struktur ebenfalls sehr offen ist, ist wiederum eine Einführung von Leerkugeln ratsam, um eine gute Raumaufteilung für die KKR-Methode zu bekommen. Aus Strukturüberlegungen folgen kleine Leerstellen⁴ einer Sorte auf den Basisvektoren $\vec{R}_5 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{u}{2})$ und entsprechend auf $\vec{R}_6 = (0, 0, \frac{u+1}{2})$. Eine andere, größere Sorte⁵ Leerstellen wird auf die Plätze $\vec{R}_7 = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{u}{2})$ und $\vec{R}_8 = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{u+1}{2})$ eingeführt. Insgesamt hat man also eine Beschreibung mit einer Einheitszelle aus 8 Atomen gewählt. Die genaue Darstellung der Einheitszelle kann man aus dem rechten Teil der Abbildung (3.8) entnehmen.

Die Wurzitstruktur ist nicht symmorph, mit der Raumgruppe in Schönflies Notation C_{6v4} und der Punktgruppe C_{6v} . Die Raumgruppe besteht aus 12 Symmetrioperationen, die man in 6 Klassen (irreduzible Darstellungen) aufteilen kann.

⁴In der rechten Abbildung (3.8) als dunkelgrün gezeichnet

⁵In der rechten Abbildung (3.8) als hellgrün gezeichnet

Diese Symmetrioperationen sind:

1. die Einheit,
2. eine C_2 Drehung um die c-Achse, gefolgt von einer Translation um $\frac{c}{2}$ (Schraubenachse),
3. zwei C_3 Drehungen um die c-Achse,
4. zwei C_6 Drehungen um die c-Achse + eine Translation um $\frac{c}{2}$ (diese Symmetrioperation hängt von der Wahl des Ursprunges ab.)
5. drei σ_v Spiegelebenen und
6. drei σ_d Spiegelebenen.

Bandstruktur von Halbleitern [Ded90] [uHL93]: In Abbildung 3.9 ist exemplarisch eine Bandstruktur für Germanium gezeigt ⁶. Man erkennt deutlich einen für Halbleiter typischen 'verbotenen' Energiebereich zwischen Valenz- und Leitungsbändern, die Bandlücke.

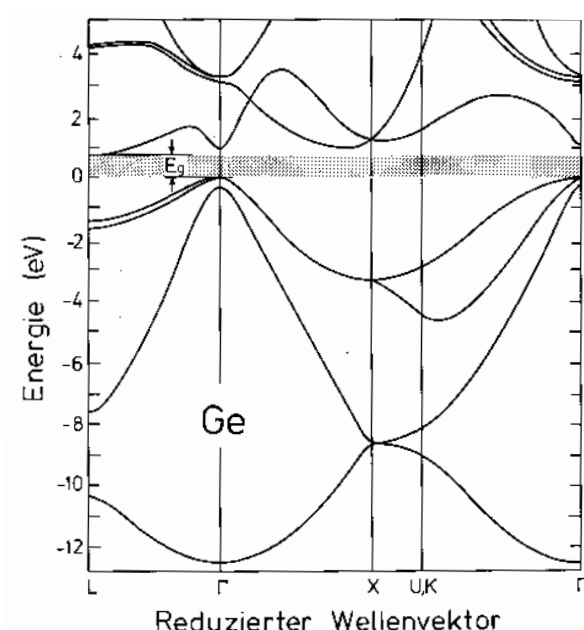


Abbildung 3.9: Die Bandstruktur von Ge mit Berücksichtigung der Spin-Bahnaufspaltung. (Nach Chelikowsky und Cohen). Ge ist ein sog. indirekter Halbleiter, d.h. das Maximum vom Valenzband und das Minimum des Leitungsbandes liegen an verschiedenen Stellen der Brillouinzone. Das Minimum des Leitungsbandes liegt auf dem L -Punkt. Die Bandlücke beträgt $E_g = 0.75$ eV

Es hat sich herausgestellt, daß für eine hinreichende Beschreibung der Bandstruktur von Halbleitern, ein 'tight-binding'-Modell [Wat83] [Bee86] [LB81] herangezogen werden kann. Die Atomorbitale $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ und $|p_z\rangle$ sind der Symmetrie des Gitters nicht

⁶entnommen aus Ibach und Lüth, Festkörperphysik, 4.Auflage, Springer, S.335.

angepaßt. Man faßt deshalb die Wellenfunktionen ψ_k als $|sp^3\rangle$ -Hybride auf, die den Symmetrieoperationen der Punktgruppe (hier T_d) angepaßt sind. Diese $|sp^3\rangle$ -Hybride sind natürliche Linearkombinationen der atomaren Valenzelektronen-Wellenfunktionen und zu den nächsten Nachbarn in den (111)-Richtungen gerichtet.

$$|111\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (3.93)$$

$$|1\bar{1}\bar{1}\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (3.94)$$

$$|\bar{1}1\bar{1}\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (3.95)$$

$$|\bar{1}\bar{1}1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (3.96)$$

Durch Hybridisierung mit den Orbitalen der nächsten Nachbarn bilden sich aus den acht Orbitalen vier bindende Bänder, die das Valenzband bilden und mit den acht Valenzelektronen voll besetzt sind. Hinzu kommen vier antibindende Bänder, die im Grundzustand unbesetzt sind und das Leitungsband bilden. Die energetische Absenkung der bindenden Zustände und die Anhebung der Antibindenden ist typisch für eine kovalente Bindung. Da die Fermienergie in der Bandlücke liegt, sind in diesen Systemen alle bindenden Zustände besetzt und alle antibindenden unbesetzt, was die große Stabilität dieser Strukturen erklärt.

Normierungsproblem in der KKR-Greenfunktionsmethode: Da die Drehimpulsentwicklung für die Wellenfunktionen bei einem Drehimpuls l_{max} abgebrochen wird, hat die KKR Methode Probleme, die durch die Neutralitätsforderung bedingte korrekte Position der Fermienergie zu finden. Dies trifft nur für die KKR-Greenfunktionsmethode zu, da in den üblichen KKR Bandstrukturverfahren die bei l_{max} abgeschnittenen l -Komponenten der Wellenfunktionen renormiert werden, was bei der KKR-Greenfunktionsmethode nicht möglich ist. Während dieser Fehler in der Bestimmung von E_f bei Metallen vollkommen unerheblich ist, wirkt sich die l_{max} -Abschneidung bei Halbleitern drastisch aus. Da bei $T = 0$ die Fermienergie in der Mitte der Bandlücke liegt, führt jeder kleinste Fehler in der Zählung der Zustände dazu, daß die Fermienergie entweder leicht oberhalb des Minimums des Leitungsbandes liegt, wenn die Zahl der Valenzbandzustände unterschätzt wird. Die Rechnungen zeigen, daß bei den üblichen Halbleitern für $l_{max} = 2$ die Fermienergie im Leitungsband, bei $l_{max} = 3$ oder $l_{max} = 4$ aber im Valenzband liegt. Daß die Fermienergie nicht generell im Leitungsband liegt, wie man bei nicht vollständiger Zählung vermuten würde, liegt daran, daß durch das endliche $l_{max} = 2$ die niederen Drehimpulsbeiträge zur Elektronendichte noch relativ ungenau sind. Das heißt, daß durch Erhöhen von l_{max} diese l -Komponenten nicht konstant bleiben, sondern durch die Einführung der höheren l -Komponenten merklich geändert werden. Zur Korrektur der lokalen l -Summation wird

folgendes Verfahren gewählt. Zunächst wird eine Rechnung mit herkömmlicher Selbstkonsistenz, d.h. falscher Fermienergie, durchgeführt. Anschließend wird mit dem selbstkonsistenten Potential eine Bandstrukturechnung zur genauen Bestimmung der Bandlücke durchgeführt. Anhand dieser Analyse wird die Fermienergie in die Bandlücke gelegt und für das weitere Vorgehen dort fixiert. Im Anschluß wird eine neue Selbstkonsistenz mit der Fermienergie in der Bandlücke aufgesetzt, wobei der Überschuß bzw. das Defizit an Elektronen in der Einheitszelle durch einen Korrekturfaktor (f) kompensiert wird, mit dem die Gesamtvalenzladung N_{lokal} in der Einheitszelle zu multiplizieren ist.

$$N = f \times N_{lokal} = f \sum_{n,L} \int_{V_n} r^2 n_L^n(r) \theta_L^n(r) dr \quad (3.97)$$

Der Fehler bei der lokalen Summation wird also gleichmäßig auf alle l -Komponenten und alle atomaren Zellen verteilt. Dies führt dazu, daß bei jeder Iteration die Ladungsneutralität gewährleistet ist und sich dadurch die Fermienergie nicht mehr ändert. Dann wird bei festgehaltener Energiekontur das Potential und der Normierungsfaktor (f) konvergiert. Übliche Grundzustandseigenschaften, wie die Kohäsionsenergien, Gitterkonstanten oder Kompressionsmodul sind sehr unempfindlich gegen diese Art von Korrektur und können sowohl mit der üblichen Methode, d.h. falscher Lage der Fermienergie, oder mit dem korrigierten Verfahren ausgerechnet werden, ohne daß dies die Genauigkeit der Ergebnisse merklich beeinflußt.

3.4.2 Elektrische Feldgradienten von Wurzit Halbleitern:

Die elektrischen Feldgradienten (EFG) von Halbleitern mit Wurzitstruktur hängen sehr empfindlich von der Position der Fermienergie ab. Aufgrund der nicht-kubischen Symmetrie zeigen alle Wurzithalbleiter einen elektrischen Feldgradienten (siehe Kapitel 5.3). Die Messung und Berechnung dieser EFG ist daher ein interessantes Problem der Hyperfeinphysik. Besonders große EFG erwartet man, wenn die Struktur vom idealen $\frac{c}{a}$ -Verhältnis und/oder vom idealen u -Parameter abweicht, so daß die kubische Symmetrie der nächsten Nachbarn schon merklich gestört ist. Wir haben die binären Verbindungen AlN, GaN, InN und ZnO berechnet. Die entsprechenden Strukturdaten sind zum Teil aus experimentellen Untersuchungen entnommen (siehe Tabelle (3.1)). In den Abbildungen (3.10) sind die lokalen Zustandsdichten der Kation- und Anion-Plätze für die berechneten Strukturen dargestellt. In diesen Rechnungen, die mit einem $l_{max} = 3$ durchgeführt worden sind, ist deutlich zu erkennen, daß die Fermienergie ohne Korrektur im Valenzband liegt. Für AlN

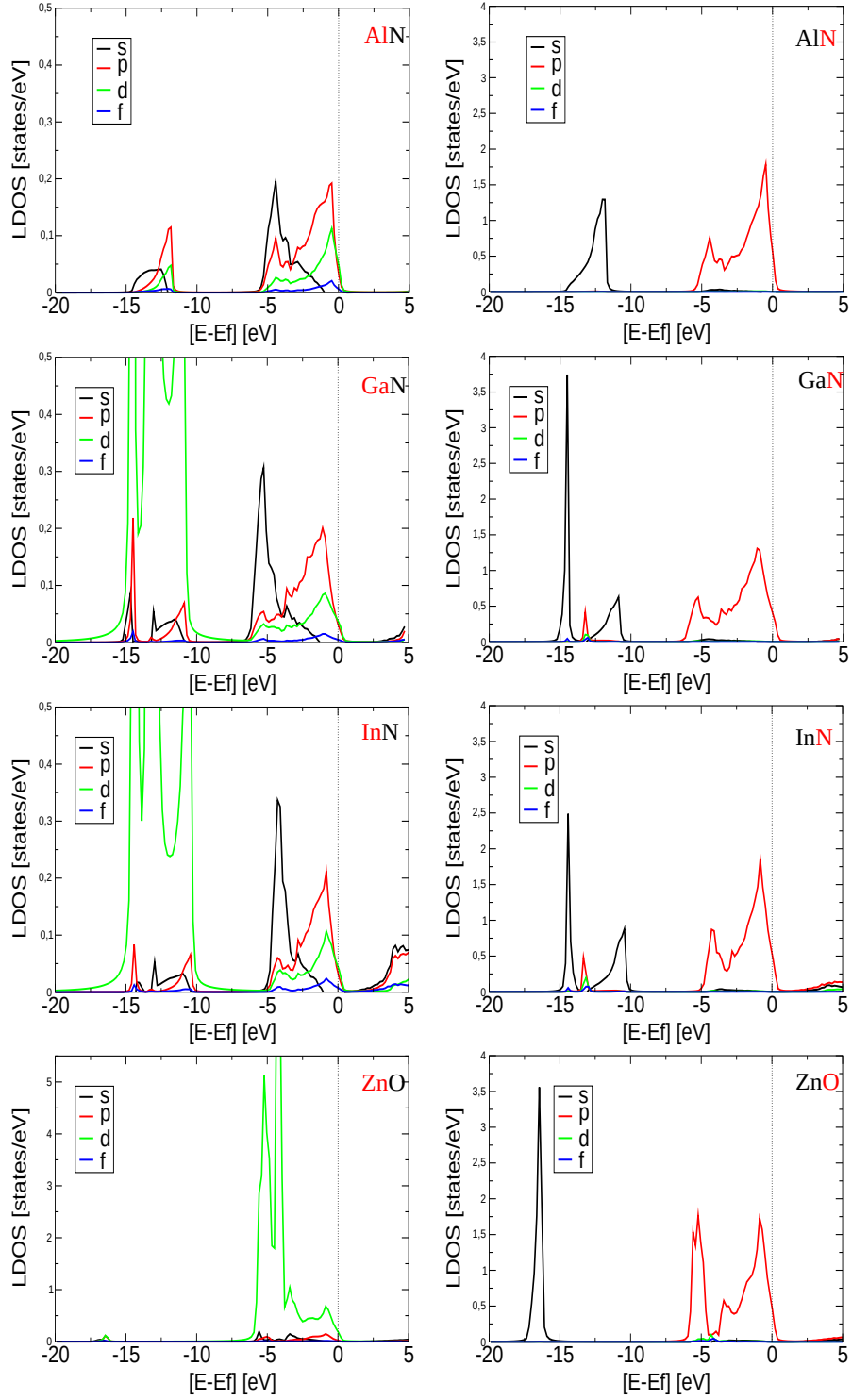


Abbildung 3.10: Lokale Zustandsdichten (LDOS) von AlN (oben), GaN (2. von oben), InN (2. von unten) und ZnO (unten) am Kation-Platz (links) und am Anion-Platz (rechts). Die Struktur ist mit vollem Potential und einem $l_{max} = 3$ berechnet worden. Die Fermienergie, dargestellt durch die gepunktete Linie, wurde nicht korrigiert.

Verbindung	$a[a_{Bohr}]$	$\frac{c}{a}$	u
AlN	5.8771 ^a	1.601 ^a	0.3821 ^a
GaN	6.0282 ^a	1.627 ^a	0.3770 ^a
InN	6.6972 ^b	1.613 ^b	0.3784 ^c
ZnO	6.1416 ^d	1.602 ^d	0.3825

Tabelle 3.1: Strukturdaten binärer Halbleiter in der Wurtzitstruktur, Ref.^a = [ST77], Ref.^b = [ONM75], Ref.^c = [WN95], Ref.^d = [Wyc86]

erhält man am Al-Platz d-Anteile zur Zustandsdichte, die auf vom Stickstoff-Platz in die Aluminium-Zelle reichende p-Ladungen zurückzuführen sind. Ähnliche Artefakte sollten auch in den übrigen Rechnungen auftreten, sind aber schwerer zu filtern. Daher sollten zur besseren Drehimpulskonvergenz diese beiden Zellen unterschiedlich groß gewählt werden, was allerdings nicht geschehen ist. Hierdurch wird allerdings die Fermienergie nicht wesentlich beeinflusst. Durch die Tatsache, daß die Strukturen relativ hohe p-Zustandsdichten insbesondere auf den Anion-Plätzen an der Valenzbandkante haben, beeinflusst eine falsche Lage der Fermienergie die Größe des elektrischen Feldgradienten besonders auf diesen Gitterplätzen.

Wie in Abschnitt (5.3) gezeigt wird, ist ein Hauptanteil des EFG proportional zur p-Anisotropieladung:

$$\text{EFG} \sim \int_{-\infty}^{E_f} dE' \frac{1}{2} (n_{p_x}(E') + n_{p_y}(E')) - n_{p_z}(E') dE'. \quad (3.98)$$

Daher sind für die Nitride die p-Anteile für den EFG wichtig. Höhere Drehimpulsanteile dürfen hier keine Rolle spielen, da im Prinzip von diesen keine hohen Anisotropien zu erwarten sind, da die evtl. d-Zustände (in grün) sehr tief liegen und kaum hybridisieren.

In Tabelle (3.2) sind die Ergebnisse für den elektrischen Feldgradienten der berechneten Strukturen eingetragen. Diese Rechnungen sind mit vollem Potential und einem $l_{max} = 4$ durchgeführt worden. Relativistische Effekte wurden dabei vernachlässigt. Die Fermienergie ohne Korrektur liegt dabei, wie für die $l_{max} = 3$ -Rechnungen im Valenzband. In der ersten Zeile für jedes Element befinden sich die Werte aus einer selbstkonsistenten Rechnung inklusive der oben angesprochenen Korrektur, d.h. die Fermienergie wurde in die Bandlücke gelegt und der Fehler der lokalen Summation auf einen Korrekturfaktor abgewälzt und das Potential erneut konvergiert ("KKR FERMI scale"). In der zweiten Zeile wurde eine Iteration mit dem selbstkonsistenten Potential aus der ursprünglichen Selbstkonsistenz berechnet, aber die Fermienergie wurde in die Bandlücke verschoben ("KKR FERMI"). In der dritten Zeile sind die selbstkonsistenten Ergebnisse ohne jegliche Änderung der Fermi-

System	EFG(Kation)	EFG(Anion)	Methode
AlN	0.500	-0.006	KKR FERMI scale
	0.505	-0.037	KKR FERMI
	0.502	0.331	KKR
GaN	0.473	0.084	KKR FERMI scale
	0.477	0.090	KKR FERMI
	0.296	-0.224	KKR
InN	0.638	-0.032	KKR FERMI scale
	0.640	-0.019	KKR FERMI
	0.400	-0.287	KKR
ZnO	0.930	-0.314	KKR FERMI scale
	0.945	-0.281	KKR FERMI
	0.5596	-0.739	KKR

Tabelle 3.2: EFG von Wurzit Halbleiter, $l_{max} = 4$, volles Potential, nicht relativistisch, Strukturdaten sind Experimenten entnommen. EFG in $[10^{21} \times \frac{V}{m^2}]$. KKR: herkömmliche Selbstkonsistenz, KKR FERMI: E_F verschoben, 1 Iteration, KKR FERMI scale: erneute Selbstkonsistenz mit verschobenem E_F .

energie eingetragen (“KKR”). Man erkennt deutliche Änderungen durch die Verschiebung der Fermienergie. So wechselt der EFG für AlN am N-Platz das Vorzeichen und außerdem beträgt der Absolutwert nur noch ca. $\frac{2}{100}$ des Ursprünglichen. Der Effekt des ansteigenden EFG ist auch für die anderen Plätze und Elemente erkennbar, jedoch weniger stark ausgeprägt, als für den N-Platz in AlN. Die Erklärung für ein Ansteigen ist, daß durch die Aufhebung der Entartung zwischen den p-Orbitalen durch die gebrochene, kubische Symmetrie offensichtlich die Bänder an der Valenzbandkante allgemein stärker p_x, p_y -artig als p_z -artig sind. Das sich die prozentuale Stärke des Anstiegs auf den Anion-Plätzen von den Kation-Plätzen erheblich unterscheidet, hängt damit zusammen, daß ein großer Anteil p-Elektronen am Stickstoff-Platz abgeschnitten wird. Nachzuvollziehbar ist diese Aussage optisch in Abbildung (3.10), indem das Verhältnis aus abgeschnittener Fläche zur Gesamtfläche bzgl. Plätze und p-Anteile einer Verbindung verglichen wird. Für ZnO ist obige Diskussion etwas zu erweitern, da hier auch d-Anisotropien, verursacht durch die energetisch hohen Zn d-Elektronen und die falsche Lage der Fermienergie induziert werden können. Dies sollte auch tatsächlich in den ZnO-Rechnungen aufgetreten sein, da hier die Änderung des EFG am Zn-Platz groß ist. Insgesamt bleibt festzustellen, daß die Verschiebung der Fermienergie einen großen Einfluß auf den EFG hat. Die darauffolgende Selbstkonsistenz

System	EFG(Al)	EFG(N)	$\frac{c}{a}$	u	Methode
AlN	0.496	-0.01	1.601	0.3821	KKR
	0.47	-0.01	1.601	0.3818	FLAPW
	0.61				EXP
GaN	0.486	0.068	1.627	0.377	KKR
	0.46	0.019	1.627	0.377	FLAPW
	0.705	0.079			EXP
ZnO	0.935	-0.296	1.602	0.3825	KKR
	0.91	-0.38	1.602	0.3826	FLAPW
	0.66	-0.23			EXP

Tabelle 3.3: EFG von Wurzit Halbleiter, $l_{max} = 4$, volles Potential, nicht relativistisch. Strukturdaten sind aus Experimenten entnommen. EFG in $[10^{21} \times \frac{V}{m^2}]$.

liefert hingegen keine wesentlichen Effekte mehr, da die Korrekturen an der Ladung im $\frac{6}{1000}$ - Bereich liegen. Trotzdem wurde für die Rechnungen in dieser Arbeit stets eine neue Selbstkonsistenz unter Berücksichtigung der neuen Fermienergie durchgeführt. Deren Lage ist vom betrachteten System abhängig, liegt allerdings stets in der Nähe der Valenzbandkante. Wir werden später in Defektrechnungen sehen, daß durch Zustände in der Bandlücke die Fermienergie nicht mehr beliebig verschoben werden kann.

Zuletzt werden diese Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen [DR97],[HTO88] und den FLAPW Resultaten [DKCU98] verglichen (siehe Tabelle (3.3)). Dafür wurden obige $l_{max} = 4$ -Rechnungen nochmals verfeinert, indem mehr Energiepunkte und k-Punkte berücksichtigt worden sind. Die in Tabelle (3.3) enthaltenen KKR-Resultate sind mit der Korrektur der Fermienergie selbstkonsistent berechnet. Man erhält eine gute Übereinstimmung mit FLAPW bezüglich der Kation-Plätze. Die Übereinstimmung mit dem Experiment für diese Plätze ist in beiden Rechnungen unbefriedigend. Hingegen ist für die Anion-Plätze die Übereinstimmung zwischen KKR und dem Experiment gut, aber die Größen sind zu klein um scharf vergleichen zu können. Es ist davon auszugehen, da die experimentellen Strukturdaten und insbesondere der experimentell nur schwer zugängliche Parameter u in den Rechnungen verwendet wurde, daß nicht das strukturelle energetische Minimum der Struktur für Dichtefunktionalrechnungen vorliegt. Der innere Parameter u beeinflusst darüberhinaus erheblich den EFG. Eine Analyse dieser Zusammenhänge findet sich in der Arbeit von Dietrich *et al.* [DKCU98]. An dieser Stelle müßte also eine sehr aufwendige Strukturoptimierung durchgeführt werden. Außerdem ist in den KKR-Rechnungen eine Optimierung der Zelleinteilung notwendig, da beim Vergleich der Daten auffällig ist, daß

besonders auf Kation-Plätzen eine Diskrepanz zu den experimentellen Ergebnissen auftritt. Hierauf wurde schon zu Beginn des Abschnittes eingegangen. Da anhand dieser Rechnungen gezeigt werden sollte, daß die Lage der Fermienergie erheblichen Einfluß auf den EFG ausüben kann, wird auf diese beiden Optimierungen nicht näher eingegangen.

3.4.3 Das Konzept der virtuellen Gitterpositionen

Im Hinblick auf die Berechnung von Systemen mit großen Gitterrelaxationen, etwa für Defektkomplexe in Elementhalbbleitern, möchten wir an dieser Stelle eine konzeptionelle Erweiterung der KKR-Methode vorstellen. Die in Kapitel (3.4) vorgestellte Methode erlaubt nur die Berechnung der Greenfunktion des idealen Kristalls an Gitterplätzen. Zur Berechnung von Gitterrelaxationen benötigt man aber diese ideale Greenfunktion an Nicht-Gitterplätzen und zwar an allen solchen, die im realen Kristall mit Atomen besetzt sind. Im Fall von Gitterrelaxationen, die relativ klein sind, etwa weniger als 8-10% vom nächsten Nachbarabstand, können diese relativ einfach und effizient mit der sogenannten U-Transformation berechnet werden. Bei größeren Relaxationen, wie auch für interstitielle Defekte, benötigt man aber eine neue Methode basierend auf der Brillouinzonenintegration. Im Fall von wohldefinierten, interstitiellen Defekten könnte man auch im realen Gitter weitere Leerstellen einbauen. Im allgemeinen führt dies aber aufgrund der resultierenden, komplizierteren Zelleinteilung zur einer schlechten Drehimpulskonvergenz. Es gibt auch *ad hoc* keinen Grund diesen Leerstellen ein Volumen zuzuordnen, da wir nur den Idealkristall betrachten. Erst beim Einbau von Fremdatomen müssen wir diese Frage erörtern und dann die Zelleinteilung auf das Defektsystem anpassen. Wir lassen daher in Gedanken das Volumen der neuen Zentren gegen Null gehen, mit der Folge, daß auch die entsprechenden t-Matrizen verschwinden:

$$t_{\mu_L}^n{}_{L'}(E) = 0. \quad (3.99)$$

Es liegen nur virtuelle Streuzentren vor, die die einlaufende Wellenfunktion nicht streuen. Die zugehörigen α -Matrizen und β -Matrizen sind:

$$\alpha_{\mu_L}^n{}_{L'} = \delta_{LL'} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{\mu_L}^n{}_{L'} = \delta_{LL'}. \quad (3.100)$$

Daher müssen wir im Folgenden zwei Arten von Gitterplätzen $\vec{R}_\mu^n$ unterscheiden: normale Gitterplätze mit $\mu = 1..s$, die eine endliche t-Matrix haben und echte Streuzentren darstellen und virtuelle Gitterplätze mit $\mu = s + 1, s + 2...S$, deren t-Matrix verschwinden. Die Berechnung der Greenschen Funktion des Referenzsystems und des Idealkristalls sollte

diesem Umstand angepaßt werden, in dem Sinn, daß in allen Rechenoperationen nur die von Null verschiedenen t-Matrizen auf den normalen Gitterplätzen berücksichtigt werden. In diesem Sinne diskutieren wir zuerst die Lösung der algebraischen Dysongleichung (3.73) im realen Raum für das Gesamtsystem aller normalen und virtuellen Positionen:

$$G_{LL'}^{R \ n0 \ \mu\mu'}(E) = g_{LL'}^{n0 \ \mu\mu'}(E) + \sum_{\substack{n'', \mu'', \\ L'', L'''}} g_{LL''}^{nn'' \ \mu\mu''}(E) t_{L''L'''}^{R \ n'' \ \mu'' \ \mu'''}(E) G_{L'''L'}^{R \ n'' \ 0 \ \mu'''\mu'}(E). \quad (3.101)$$

Durch Auflösung dieser Gleichung nach $G_{LL'}^{R \ n0 \ \mu\mu'}(E)$ erhält man in formaler Notation (Die detaillierte Ableitung ist in Anhang A gegeben):

$$\mathbf{G}^R = (\mathbf{1} - \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R)^{-1} \mathbf{g}^R \quad (3.102)$$

und nach einsetzen in Gleichung (3.101):

$$\mathbf{G}^R = \mathbf{g}^R + \mathbf{g}^R \mathbf{T}^R \mathbf{g}^R, \text{ mit } \mathbf{T}^R = \mathbf{t}^R (\mathbf{1} - \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R)^{-1}. \quad (3.103)$$

Da das Referenzsystem nur abstoßende Potentiale auf den normalen Gitterplätzen enthält, ist die gesamte T -Matrix wegen:

$$\mathbf{T}^R = \mathbf{t}^R + \mathbf{t}^R \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R + \mathbf{t}^R \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R + \dots, \quad (3.104)$$

nur auf den Untergittern $\mu = 1 \dots s$ der besetzten Atomplätzen von Null verschieden, so daß in Gleichung (3.103) die Inversion von $(\mathbf{1} - \mathbf{g}^R \mathbf{t}^R)$ und die Multiplikation mit $\mathbf{t}^R$ auf diesen Unterraum beschränkt ist. Bei der Berechnung der gesamten Greenfunktion $\mathbf{G}^R$:

$$G_{\mu\mu'}^{R \ nn' \ \mu\mu'}(E) + \sum_{n'', n''', \mu'', \mu'''} g_{\mu\mu''}^{nn'' \ \mu\mu''}(E) T_{\mu''\mu'''}^{n'' \ n'''}(E) g_{\mu'''\mu'}^{n'''\ n'}(E), \quad (3.105)$$

laufen daher in der Summe die Indizes μ'', μ''' nur über die Positionen $1 \dots s$ des idealen Gitters, während die virtuellen Positionen $s+1, s+2 \dots S$ nur in den Indizes μ, μ' vorkommen. Die Drehimpulindizes wurden der Einfachheit halber unterdrückt. Insgesamt wird dadurch die Rechenzeit wesentlich reduziert. Hier sei nochmals darauf verwiesen, daß man durch die nachfolgende Anwendung der Fouriertransformation am Ende nur die Greenfunktionselemente $n0$ braucht. Dadurch ist ein sehr effizienter Algorithmus entstanden, der auch große TB-Cluster, die zwangsläufig durch die Einführung von weiteren Basisatomen entstehen, handhaben kann.

Für die 2. Dysongleichung des idealen Kristalls, die im reziproken Raum ausgeführt wird, ist eine vollkommen analoge Form implementiert worden:

$$G_{LL'}^{\mu\mu'}(\vec{k}; E) = G_{LL'}^R(\vec{k}; E) + \sum_{\substack{\mu'', \mu''', \\ L'' L'''}} G_{LL''}^{\mu\mu''}(\vec{k}; E) \Delta T_{L''L'''}^{\mu'' \ \mu'''} G_{L'''L'}^R(\vec{k}; E), \quad (3.106)$$

wobei die ΔT -Matrix nur Matrixelemente μ, μ' im besetzten Unterraum ($\mu, \mu' = 1 \dots s$) enthält:

$$\Delta T_{LL'}^{\mu\mu'} = \sum_{L''\mu''} (t_{LL''}^{\mu\mu''}(E) - t_{LL''}^{\mu\mu''(R)}(E)) \left\{ \mathbf{1} - \mathbf{G}^R(\vec{k}; E)(\mathbf{t} - \mathbf{t}^R) \right\}_{L''\mu''}^{-1}{}_{\mu\mu'}, \quad (3.107)$$

während die Greenfunktion G , wie auch die Referenzgreenfunktion $\mathbf{G}^R$ auch die virtuellen Positionen beschreiben.

Zum Schluß dieses Kapitels möchten wir ein Problem erörtern, daß in dieser Methode bei der Anwendung auf kleine Gitterverschiebungen auftaucht. Bei der Summation in Gleichung (3.103) als auch in Gleichung (3.106) dominiert für kleine Gitterverschiebungen $\vec{s}_\mu^n$ die Greenfunktion $g_{\mu\mu'}^{nn'}$, die den unverschobenen Platz $\vec{R}_\mu^n$ mit dem verschobenen Platz $\vec{R}_{\mu'}^{n'} = \vec{R}_\mu^n + \vec{s}_\mu^n$ verknüpft. Die Greenfunktion des freien Raumes:

$$g_{\mu\mu'}^{nn'}(E) = (1 - \delta_{nn'}\delta_{\mu\mu'}) 4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}(\sqrt{E}(|\vec{R}_\mu^n - \vec{R}_{\mu'}^{n'}|)) Y_{L''}(\vec{R}_\mu^n - \vec{R}_{\mu'}^{n'}), \quad (3.108)$$

divergiert für kleine Abstände wegen der Hankelfunktion wie:

$$\sim \frac{1}{|\vec{s}_\mu^n|^{l+1}},$$

was in den Rechnungen für kleine $\vec{s}$ zu großen numerischen Problemen führt. Wie wir jetzt zeigen werden, sind diese divergierenden Terme artifiziell und eine Folge der von uns gewählten Beschreibung der Vielfachstreuung, bei der sowohl die unverschobenen als auch die verschobenen Plätze formal als Streuzentren behandelt werden, obwohl nur jeweils eines dieser Zentren eine wirkliche Streuung verursacht. Dies ist in Abbildung (3.11) veranschaulicht, wo die Verschiebung eines einzelnen Atoms in einem endlichen Cluster bzw. in einem idealen Kristall betrachtet wird. Die Verschiebung vom idealen Gitterplatz auf den verschobenen Platz, angedeutet durch den dicken Pfeil, kann man in 2 Stufen beschreiben. In der ersten Stufe ersetzt man das Atom durch eine Leerstelle, angedeutet durch das Viereck. Die Greenfunktion für dieses System erhält man, wenn das negative der t -Matrix des betreffenden Atoms, also $-t^n$, als Störung behandelt wird. Wenn die Greenfunktion für das System mit Leerstelle berechnet ist, kann man damit das betrachtete Atom an die verschobene Position setzen. In keinem dieser Schritte treten kleine Abstände auf, da man im ersten Schritt nur die Gitterplätze des Idealkristalls eingehen (Abbildung (3.11b)), im zweiten aber nur die unverschobenen Plätze im realen System (Abbildung (3.11c)) bzw. die Abstände zwischen dem verschobenen Atom und den nächsten Nachbaratomen. Äquivalent hierzu ist die folgende Argumentation. Die Verschiebung $\vec{s}$ des Atoms (n, μ) ändert

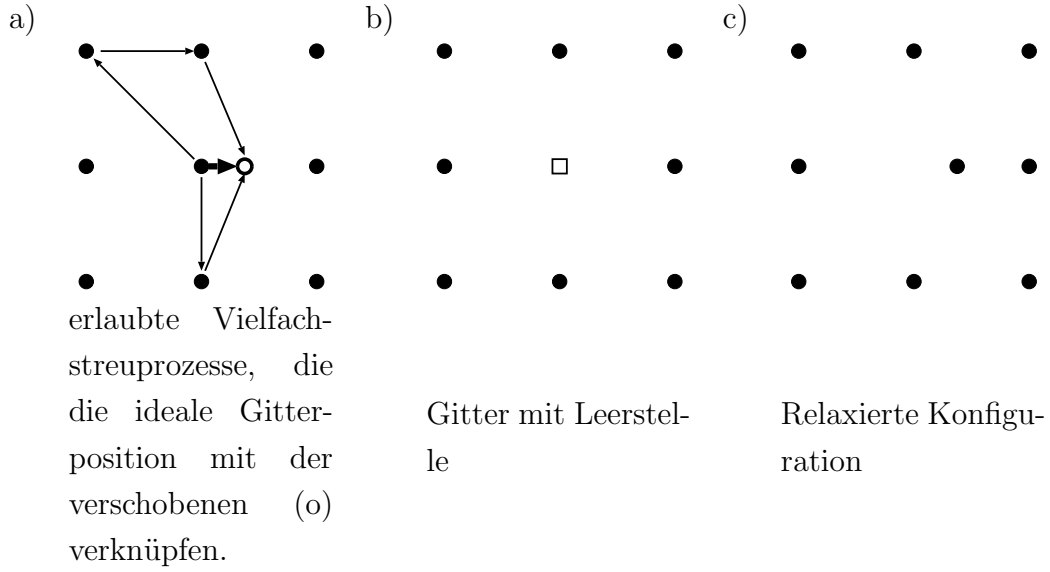


Abbildung 3.11:

im wesentlichen nur das Problem der Einzelstreuung in der Zelle (n, μ) . Eine direkt aufeinanderfolgende Streuung am unverschobenen Platz und danach am verschobenen Platz ist unphysikalisch; lediglich Prozesse mit intermediärer Streuung an benachbarten Atomen, wie in Fig (3.11) angedeutet, sollten diese beiden Plätze miteinander verbinden. Bei diesen Prozessen treten aber keine Greenfunktionen für kurze Abstände auf. Angesichts der Tatsache, daß diese Argumentationen richtig sind, aber auch Gleichungen (3.103) und (3.101) korrekt sind, haben wir offenbar die Freiheit, die direkte Streuung zwischen eng benachbarten, unrelaxierten Positionen zu berücksichtigen oder nicht. Daher sollte man für solche eng benachbarten Abstände o.B.d.A.:

$$g_{\mu L}^{n \mu' L'} = 0, \quad (3.109)$$

setzen können. Numerische Rechnungen für solche nicht zu kleinen Verschiebungen, die hinreichend groß sind, so daß beide Verfahren numerisch stabil sind, zeigen in der Tat, daß beide Verfahren identische Ergebnisse liefern. Dies möchten wir noch an einem Beispiel erläutern: Wir gehen von der Situation aus, daß wir virtuelle Basisatome im Wirtsgitter unter Einbeziehung obiger Konstruktion einführen. Das System hat dann zunächst eine Struktur wie Abbildung (3.12). Dabei bedeutet ein schwarzer Kreis, daß diese Position mit einem repulsiven Potential besetzt ist und deshalb die $\mathbf{t}$ -Matrix auf diesen Plätzen nicht verschwindet. Die virtuellen Gitterpositionen, die unbesetzt bleiben ($\mathbf{t}=0$), sind als rote Quadrate eingezeichnet. Dazu ist in Abbildung (3.13) für unser Beispiel eine betreffende Zelle vergrößert dargestellt. Die irrelevanten Kopplungen sind dabei durch Pfeile markiert

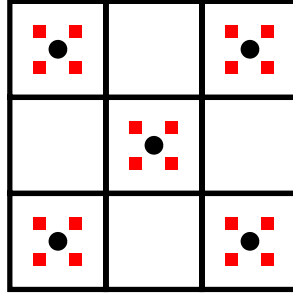


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung von virtuellen Positionen.

und beeinflussen die physikalischen Ergebnisse. Offensichtlich haben wir also in jeder Zelle 5 Streuzentren, ein wirkliches und vier virtuelle. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, daß die Kopplungen bei der Berechnung durch folgende Definition unterdrückt werden können, ohne das dies Auswirkungen auf die physikalischen Ergebnisse hat:

$$g_{\mu}^n = 0, \quad \text{für } |\vec{R}^n + \vec{R}_\mu - \vec{R}^{n'} - \vec{R}_{\mu'}| \leq 2s_{max}. \quad (3.110)$$

Der Abschneideparameter s_{max} wird dabei der jeweiligen Struktur angepaßt.

3.5 Impurity KKR-Methode

Wir sind in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels intensiv auf die Berechnung des Idealkristalls eingegangen. Dieser ist allerdings nicht das Ziel unserer Rechnungen, das heißt, wir müssen nun ausgehend von unseren bisherigen Erkenntnissen noch einige Zusatzüberlegungen anstellen, um letztendlich eine probate Beschreibung des Defektsystems zu erhalten. Bei den herkömmlichen Defektkonzentrationen in Halbleitern muß man in theoretischen Beschreibungen praktisch davon ausgehen, daß man quasi einen einzelnen

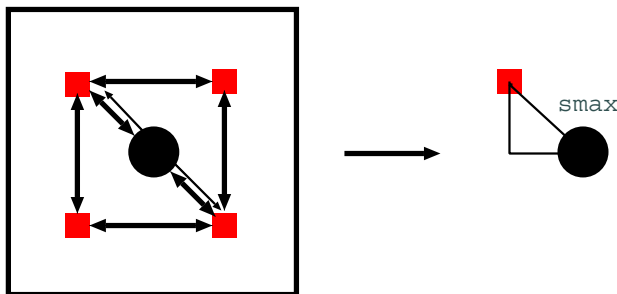


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der irrelevanten Kopplungen.

Defekt in den Idealkristall eingebracht hat. Das heißt, das wir nicht auf eine Superzellgeometrie zurückgreifen sollten, die diesen Ansprüchen weniger gerecht wird, sondern auf einen Kristall im Realraum mit einem einzigen eingebetteten Defekt. Um eine Berechnung von Defektsystemen in Superzellnäherung durchzuführen, hätte man an dieser Stelle das nötige Rüstzeug. Der Defekt und seine Umgebung wird dabei durch Basisatome beschrieben und die resultierenden Zellen periodisch wiederholt; die KKR-tight-binding Methode ist dafür gut geeignet. Allerdings kann man dabei aus rechentechnischen Gründen nur wenige Atome in den Zellen berücksichtigen, so daß die Defekte miteinander wechselwirken und disperse Bänder formen, was wenig realistisch ist. Wir wollen diesen Weg daher nicht weiter verfolgen und stattdessen zeigen, wie man mit unserem bisherigen Bandstrukturverfahren wieder eine Realraumbeschreibung erhält.

3.5.1 Die Clusterkonstruktion

Primäres Ziel der folgenden Abschnitte soll sein, zu beschreiben, wie man praktisch ein endliches Gebiet aus dem Idealkristall herausschneidet, in das der Defekt eingebettet werden kann. Dazu richten wir den Blick zunächst auf die strukturelle Greenfunktion des Idealkristalls. Wir haben bereits in Abschnitt (3.4) die Rücktransformation dieser Greenfunktion in den realen Raum, entsprechend Gleichung (3.77) kennengelernt. Man kann beliebige Kopplungen der strukturellen Greenfunktion im Realraum erhalten, indem man entsprechende Plätze in Gleichung (3.77) einsetzt. Das bedeutet wir setzen für Gleichung (3.77) einen Cluster um ein beliebiges Zentrum aus Vektoren $\vec{R}^n + \vec{R}_\mu$ auf, in dem alle für die Defektrechnung benötigten Gitterplätze (n, μ) vorkommen. Dieser Cluster muß dabei so groß gewählt sein, daß die durch den Defekt induzierte Störung der elektronischen Struktur in dem betrachteten Gebiet abgeklungen ist. Es hat sich in früheren Arbeiten [Set99] herausgestellt, daß es für Defektpaare in Elementhalbleitern die entlang der (111)-Richtung ausgerichtet sind, ausreichend ist, 76 gestörte Potentiale auf verschiedenen Positionen, d.h. auf Atompositionen und auf leeren Plätzen, die zur besseren Raumaufteilung eingeführt wurden, zu berücksichtigen. Bei der Konstruktion des gestörten Gebietes muß darüberhinaus darauf geachtet werden, daß im Hinblick auf die Punktsymmetrie des Systems immer volle Schalen berücksichtigt werden. Eine solche Schale wird durch einen Satz von Atomen definiert, die durch die Punktsymmetrieoperationen der Defektkonfiguration ineinander überführt werden können. Diese Randbedingungen sind wichtig, da wir bei der Berechnung die Symmetrie des Systems berücksichtigen wollen, um Rechenzeit zu sparen. Alle Defektpaare, die wir im Folgenden berechnen, sind symmetrisch entsprechend der C_{3v} -Punktgruppe. Da der Cluster möglichst sphärisch sein soll, bestimmen wir das Symmetriezentrum genau zwi-

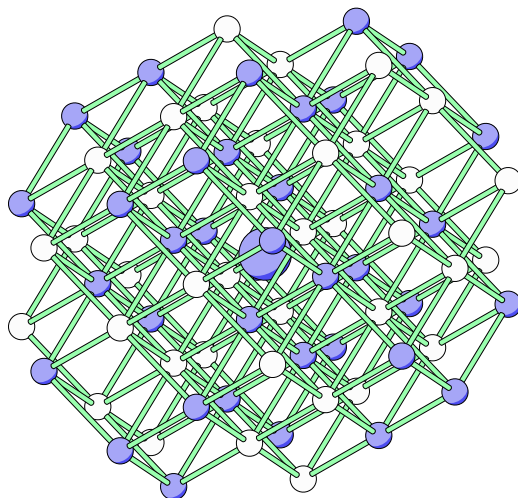


Abbildung 3.14: Darstellung des Clusters, Symmetriezentrum ist als große violette Kugel dargestellt (Atome=weiß, Leerstellen=violett).

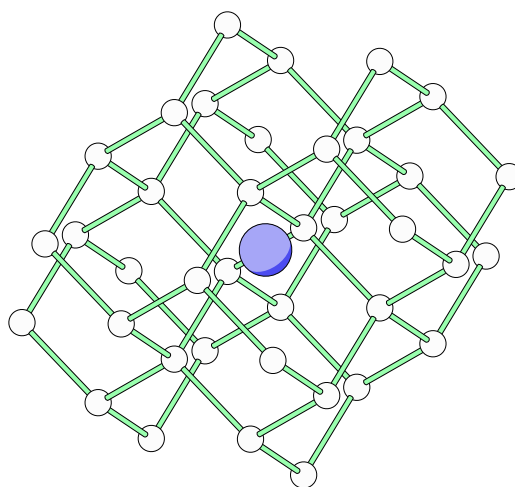


Abbildung 3.15: Darstellung des Clusters ohne Leerstellen, Symmetriezentrum ist als große violette Kugel dargestellt (Atome=weiß).

schen den beiden, auf substitutionellen Plätzen, eingebauten Fremdatomen. Ein Beispiel für einen solchen Cluster ist in Abbildung (3.14) dargestellt. Etwas übersichtlicher gestaltet sich die Situation, wenn man wie in Abbildung (3.15) auf die Darstellung der Leerstellen verzichtet. Da bei einem großen Teil der Rechnungen das Symmetriezentrum durch ein Störstellenatom, z.B. Cd, besetzt ist, muß diese Position bei der Berechnung des Idealkristalls als interstitieller Gitterplatz entsprechend Abschnitt (3.4.3) behandelt werden. Bei der Rücktransformation wird diese Position und die Kopplungen mit und zwischen den **ursprünglichen** Gitterpositionen berücksichtigt, und es ergeben sich 77 Positionen, wie in Abbildung (3.14), bzw. 39 echte Atompositionen, wie in Abbildung (3.15) gezeigt ist. Aber damit ist die Konstruktion des Clusters und auch die Bestimmung der Greenfunktion noch nicht beendet. Denn durch den Einbau des Störatoms auf das Symmetriezentrum ergeben sich erhebliche Gitterrelaxationen der nächsten Nachbarn. Werden diese nächsten Nachbarn in der Defektrechnung als Leerstellen behandelt, daß heißt man betrachtet einen aufgespaltenen Atom-Leerstelle-Komplex, müssen deren Zentren zur besseren Drehimpulskonvergenz der resultierenden Zellen verschoben werden. Diese Verschiebungen sind allerdings nicht riesig, sondern 25% des nächsten Nachbarabstandes im Idealkristall (NN), wie aus Symmetrieüberlegungen im Hinblick auf eine gute Zellkonstruktion folgt. Dieser Umstand wird durch virtuelle Gitterpositionen im Idealkristall berücksichtigt, wobei wir

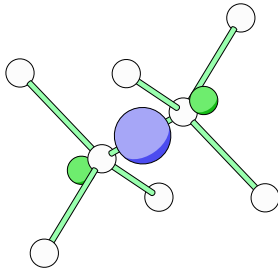


Abbildung 3.16: Berücksichtigung virtueller Gitterpositionen (hellgrün). Das Symmetriezentrum ist als große violette Kugel dargestellt.

aber davon ausgehen, daß nur ein Zentrum verschoben wird, die Zelle also nur verändert wird. Wie man dies in den Rechnungen umsetzt, ist ebenfalls in Abschnitt (3.4.3) schon beschrieben worden. Es kommen also in unserem Cluster noch 2 weitere virtuelle Gitterpositionen hinzu. Dies ist in Abbildung (3.16) dargestellt. Hierbei haben wir allerdings auf die Darstellung der umgebenden Positionen verzichtet und nur eine beschränkte lokale Umgebung um das Symmetriezentrum abgebildet. Der Abschneideparameter beträgt also in Fällen eines Defektatoms auf dem Symmetriezentrum mit 2 benachbarten Leerstellen $s_{max} = 25\%$ des nächsten Nachbarabstandes. In anderen Fällen kann die Situation komplizierter werden, aber darauf soll hier noch nicht eingegangen werden. Die Berechnung der Greenfunktionselemente auf verschobenen Plätzen für alle anderen Atome wird in unseren Rechnungen typischerweise mit dem Näherungsverfahren der U-Transformation berechnet. Auf dieses und weitere Details gehen wir im nächsten Kapitel ein.

3.5.2 Die Symmetriesierung

Nun werden wir diskutieren, wie die Punktsymmetrie eines Defektkomplexes durch Ausnutzung gruppentheoretischer Methoden die Berechnung der Elektronenstruktur des Störstellenkomplexes vereinfacht [Osw85], [Set99].

Es kann gezeigt werden, daß sich die strukturelle Greenfunktion des Idealkristalls $\mathbf{G}_s$ mittels einer unitären Transformation $\mathbf{S}$ auf Block-Diagonal-Gestalt bringen läßt, d.h.:

$$\mathbf{G}_{\text{Block}} = \mathbf{S} \mathbf{G}_s \mathbf{S}^{-1} \quad , \quad \text{mit } \mathbf{S} \text{ blockdiagonal} \quad (3.111)$$

Diese Matrix $\mathbf{S}$ wird nach folgender Weise aus zugehörigen Matrizen $\mathbf{S}_{\mathbf{s}_n}$ gebildet, die die Transformation zwischen der lokalen Basis und der symmetrieangepaßten Basis für alle

Schalen S_N eines Atomclusters in einem Kristall darstellt.

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{\mathbf{S}_1} & & & \\ & \mathbf{S}_{\mathbf{S}_2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{S}_{\mathbf{S}_{S_n}} \end{pmatrix}. \quad (3.112)$$

Die Schale S_n wird durch all diejenigen Atome n eines Kristallgitters gebildet, die bezogen auf einen Ursprung durch Operationen der entsprechenden Punktgruppe ineinander übergehen. Für unsere Betrachtungen reicht es aus, das Transformationsverhalten der reellen Kugelflächenfunktionen zu studieren, denn diese bestimmen, da wir alle richtungsabhängigen Größen nach ihnen entwickelt haben, das räumliche Verhalten. Solche Überlegungen führen auf Projektoren $\mathbf{S}_{\mathbf{S}_n}$ für die unsymmetrisierte Basis aus reellen Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}^j$ und Atomen $j \in S_n$ hin in eine symmetrieangepaßte Basis in den irreduziblen Unterräumen λ mit der Multiplizität n_λ :

$$Y_\beta^{\lambda, n_\lambda} = \sum_{j \in S_n, m'} S_{l, m'}^j Y_{l, m'}^j \Rightarrow (\mathbf{S}_{\mathbf{S}_n}) = S_{l, m'}^j \quad \forall j \in S_n. \quad (3.113)$$

Der Index β ist der aus der Konstruktion resultierende Drehimpulsindex. Eine genaue Ableitung der Berechnung dieser Projektoren findet sich in der Arbeit von Oswald [Osw85]. Dadurch, daß die strukturelle Greenfunktion nun Block-Gestalt hat, stellt sich eine algebraische Dysongleichung einfacher dar:

$$\mathbf{G}_s = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{S} \Delta \mathbf{t} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{G}_{\text{Block}}^0)^{-1} \mathbf{G}_{\text{Block}}^0 \mathbf{S} \quad (3.114)$$

Man beachte, daß die numerisch sehr aufwendige Inversion nun einfacher durchgeführt werden kann, da nur Blockmatrizen miteinander multipliziert und invertiert werden.

3.5.3 Das Defekt Problem

Ausgangspunkt zur Lösung des Defektproblems ist die Bestimmung der Greenfunktion des idealen Kristalls auf den relevanten Positionen im Realraum, die für die Defektstruktur wichtig sind. Dies ist in Abbildung (3.17) schematisch skizziert. Das gestörte Gebiet umfaßt 16 Positionen im idealen Gitter, die durch den blauen Rahmen erfaßt werden, sowie eine interstitielle und vier virtuelle Positionen, jeweils blau bzw. rot schraffiert. Wir können nun durch einen weiteren Dysonschritt die strukturelle Greenfunktion des Defektes innerhalb des Kristall berechnen. Wir sind in diesem Modell davon ausgegangen, daß ein Defekt

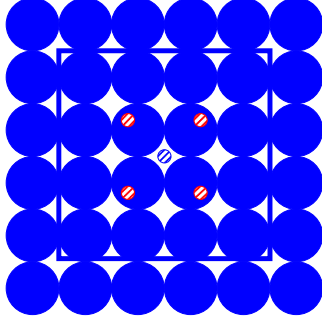


Abbildung 3.17: Darstellung des Idealkristalls mit interstitiellen (blau schraffiert) und virtuellen (rot schraffiert) Positionen.

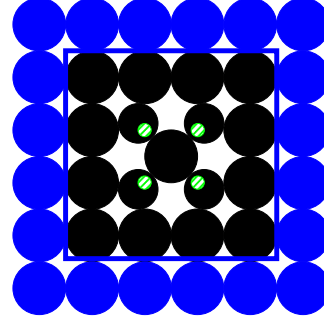


Abbildung 3.18: Darstellung des Defektsystems. Die interstitielle Position und die vier virtuellen Positionen sind mit Atomen besetzt; die grünen Gitterpositionen sind unbesetzt.

auf eine interstitielle Position eingebaut werden soll (in Abbildung (3.17) als kleiner schraffierter blauer Kreis gekennzeichnet) und daß die nächsten Nachbarn relaxieren. Dazu sind in der Beschreibung zusätzliche, virtuelle Zentren (in Abbildung (3.17) als kleine schraffierte rote Kreise gekennzeichnet) eingeführt worden. Im Defektsystem, daß in Abbildung (3.18) als schwarzes Gebiet dargestellt ist, werden diese Zentren mit den t -Matrizen für die Störung besetzt, während die Zentren, die im Idealkristall besetzt sind, unbesetzt bleiben. Für diese Zentren (n, μ) ergeben sich also Δt -Matrizen entsprechend:

$$\Delta t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) = \begin{cases} -t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) & \text{für urspr. besetzte Zentren} \\ t_{\mu_L \mu_{L'}}^{imp,n}(E) & \text{für virtuelle Zentren} \end{cases} \quad (3.115)$$

Für die interstitiellen Positionen (n, μ) ergeben sich Δt -Matrizen der folgenden Art:

$$\Delta t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) = t_{\mu_L \mu_{L'}}^{imp,n}(E) - 0 = t_{\mu_L \mu_{L'}}^{imp,n}(E), \quad (3.116)$$

und für alle anderen Positionen (n, μ)

$$\Delta t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) = t_{\mu_L \mu_{L'}}^{imp,n}(E) - t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E). \quad (3.117)$$

Hierbei steht der Index imp für Größen im Defektfall. Die t -Matrizen des Idealkristalls sind durch erneute Lösung des Einzelstreuproblems am entsprechenden Potential wiederzugewinnen. Für das Defektsystem werden die neuen Startpotentiale zur Berechnung der

t-Matrizen herangezogen. In diesem System werden sich darüberhinaus auch die Zellformen ändern. Doch auf die genauere Form soll später noch eingegangen werden. Die neue strukturelle Greenfunktion berechnet sich dann mit Hilfe einer erneuten algebraischen Dysongleichung im Realraum:

$$G_{\mu_L}^{n \quad \mu_{L'}'}(E) = G_{\mu_L}^{n \quad \mu_{L'}'}(E) + \sum_{\mu_{L''}''} G_{\mu_L}^{n \quad \mu_{L''}''}(E) \Delta t_{\mu_{L''}''}^{n''} G_{\mu_{L''}''}^{n'' \quad \mu_{L'}'}(E). \quad (3.118)$$

Diese Gleichung wird im Grunde in den irreduziblen Unterräumen nach Gleichung (3.111) ausgeführt, allerdings ist dies aus Darstellungsgründen unberücksichtigt geblieben.

Es ist uns nun gelungen durch erneuten Wechsel des Referenzsystems, das ist in diesem Fall der Idealkristall, eine Lösung für darin eingebettete Defekte zu finden. Das gesamte, herausgeschnittene Gebiet wird dabei also neu berechnet. Im Außenbereich sind die Potentiale des Wirtskristalls nicht gestört. Diese Randbedingungen sind in der Dysongleichung enthalten, da in einen ungestörten Bereich $\Delta t = 0$ ist. Das heißt in diesem Gebiet ist nur die Greenfunktion bzw. die Wellenfunktion gestört, aber nicht das Potential. Aus diesem Grund sollte das innerhalb der Dysongleichung behandelte Volumen stets so groß gewählt sein, das die durch den Defekt induzierte Potentialstörung darin abklingen kann.

3.5.4 Die Besetzung von Zuständen in der Bandlücke

Zum Schluß dieses Kapitels wird nun eine Methode erläutert, durch die gezielt bestimmte elektronische Zustände in der Bandlücke besetzt werden können [Set99]. Wir zerlegen nun weiterhin die Matrix $\mathbf{S}$ aus Gleichung (3.112) derart, daß wir die Beiträge $\mathbf{S}_\lambda$ zu den λ -ten Darstellungen folgendermaßen herausprojizieren.

$$\mathbf{S} = \sum_{\lambda} \mathbf{S}_\lambda, \quad (3.119)$$

so daß man Blöcke der strukturellen Greenfunktion zu den irreduziblen Darstellungen λ definieren kann, durch:

$$\mathbf{G}_{\text{Block},\lambda} = \mathbf{S}_\lambda \mathbf{G}_s \mathbf{S}_\lambda^{-1}. \quad (3.120)$$

Die Rücksymmetrisierung wird dann erhalten durch:

$$\mathbf{G}_s = \sum_{\lambda} \mathbf{S}_\lambda^{-1} \mathbf{G}_{\text{Block},\lambda} \mathbf{S}_\lambda \quad (3.121)$$

Es ist damit gelungen, die strukturelle Greenfunktion bezüglich ihrer repräsentativen Darstellungen zu zerlegen. Soll nun ein Zustand in der Bandlücke unbesetzt bleiben, so wird die zugehörige Darstellung S_λ zu Null gesetzt. Dazu zerlegt man die Konturintegration in der komplexen Energieebene in einen Anteil, der alle Valenzbandzustände einschließt, die jeweils voll besetzt sind, und in Konturen in der Bandlücke, wobei die erste auf der reellen Achse an der Valenzbandkante startet, dann einen Bandlückenzustand einschließt und leicht unterhalb des nächsten Zustandes wieder die reelle Achse trifft. Durch Symmetrisierung der strukturellen Greenfunktion können einzelne Bandlückenzustände jeweils durch eine eigene Energiekontur gezielt besetzt oder nicht besetzt werden.

Bisher sind wir nur auf die Lösung des Vielfachstreuanteils mit Hilfe der Gruppentheorie eingegangen. Für die Reduktion der Rechenzeit reicht dies auch aus, da der Einzelstreuanteil von Zuständen in der Bandlücke leicht ohne Symmetrie berechnet werden kann. Aber für variable Besetzungen muß auch dieser Term mittels Gruppentheorie in seine irreduziblen Anteile zerlegt werden. Hierzu sucht man Projektionsoperatoren $\mathbf{P}_\lambda$ bezüglich der unsymmetrisierten Basis. Diese zu finden ist einfach, wenn man die Einheitsmatrix symmetrisiert. Das Ergebnis sind die Einheitsmatrizen $\mathbf{1}_\lambda$ in den entsprechenden irreduziblen Unterräumen. Die Projektionsoperatoren für diese Unterräume ergeben sich dann durch Rücksymmetrisierung der $\mathbf{1}_\lambda$ zu:

$$\mathbf{P}_\lambda = \mathbf{S}_\lambda^{-1} \mathbf{1}_\lambda \mathbf{S}_\lambda \quad (3.122)$$

Durch Anwendung dieser auf den Einzelstreubeitrag können die gewünschten Beiträge selektiert werden.

Kapitel 4

Strukturoptimierung von Defektstrukturen

Die Einbettung von Defekten in den Idealkristall führt im allgemeinen zu einer Relaxation der Kernpositionen. Die Berechnung derartiger Gitterrelaxationen ist in der KKR-Methode ein kompliziertes Problem und soll in diesem Kapitel behandelt werden. Einen Teil der dazu notwendigen Schritte wurde bereits in den Abschnitten (3.4.3) und (3.5.3) erläutert, aber wir haben uns dort ausschließlich auf die Berechnung der strukturellen Greenfunktion für die neuen Atompositionen konzentriert. In diesen Ausführungen wurde noch nicht beschrieben, wodurch die Gleichgewichtspositionen definiert sind und wie man sie berechnen kann. Die Gleichgewichtspositionen sind durch eine Minimierung der Gesamtenergie bestimmt. In numerischen Verfahren wird die Kraft $\vec{F}^n$ auf das Atom n durch die Änderung der Energie infolge einer endlichen Verschiebung $\vec{s}^n = \vec{R}^n - \vec{R}^{0n}$, d.h. durch einen Differenzenquotienten:

$$\vec{F}^n = - \left. \frac{\delta E}{\delta \vec{R}^n} \right|_{\vec{R}^{0n}} \quad (4.1)$$

approximiert. Dies erfordert aber für jedes Atom n und für jede Komponente von $\vec{s}^n$ eine selbstkonsistente Rechnung und eine zusätzliche Rechnung für die unverschobenen Lagen $\vec{s}^n = 0$. Mittels der Hellmann-Feynman Formel ist es jedoch möglich, aus einer einzigen Rechnung für die unverschobene Konfiguration die Kräfte auf alle Atome einschließlich aller ihrer Komponenten zu berechnen. Die Herleitung der Kraftformel nach dem Hellmann Feynman Theorem wird im nächsten Abschnitt durchgeführt und für weitere Details wird auf die folgenden Arbeiten verwiesen: die Berechnung der Kräfte wurde von Abraham implementiert [Abr91], von Papanikolaou erstmals für Relaxationen in Kupfer angewendet

[PZDS97b] [PZDS97a] und von Settels [Set99] bzw. Höhler [H99] für Halbleitermaterialien benutzt.

Sind die Kräfte auf alle Atome bekannt, so stehen verschiedene Möglichkeiten zum Auffinden der Minimumpositionen zur Verfügung. Eine Möglichkeit ist, mittels der Kräfte und Positionen, neue Positionen durch ein Gitterstatikprogramm zu errechnen. Eine andere Möglichkeit, die ausschließlich in dieser Arbeit benutzt wurde, ist die Einbindung eines 'Quasi-Newton-Verfahren' für die Atompositionen in die elektronische Berechnung. Dabei wird das Energiefunktional unter Berücksichtigung der zur Relaxation freigegebenen Atome minimiert. Alle anderen Atome bleiben dabei unberücksichtigt. Dieses Verfahren wird am Ende des Kapitels vorgestellt.

Im Abschnitt 'Zelleinteilungen' wird beschrieben, wie sich aufgrund der Verschiebung der Atome die Zelleinteilung ändern kann bzw. muß. Im Anschluß wird im Abschnitt 'Die Methoden der Gitterverschiebung' die Diskussion zur Bestimmung der Strukturkonstanten auf den nicht Gitterpositionen weitergeführt und verschiedene Näherungsverfahren (U-Transformation und Void-Methode) vorgestellt.

4.1 Das Hellmann-Feynman Theorem

Mit Hilfe des **Hellmann-Feynman-Theorems** kann ein quantenmechanischer Ausdruck für die Kraft auf ein Atom hergeleitet werden. Die Atompositionen werden in dem Energiefunktional der Dichtefunktionaltheorie als freie Parameter behandelt. Man betrachtet jetzt die Wellenfunktion $\Psi(\lambda)$ und Eigenwerte $E(\lambda)$ eines Hamiltonoperators $H(\lambda)$, der von einem äußeren Parameter λ abhängt:

$$H(\lambda)\Psi_\nu(\lambda) = E_\nu(\lambda)\Psi_\nu(\lambda). \quad (4.2)$$

Die Wellenfunktionen $\Psi_\nu(\lambda)$ können orthonormiert angenommen werden:

$$\langle \Psi_\nu(\lambda) | \Psi_{\nu'}(\lambda) \rangle = \delta_{\nu\nu'}. \quad (4.3)$$

Berechnet man die Ableitung der Energie nach dem Parameter λ , so erhält man unter Berücksichtigung der Orthonormalität:

$$\begin{aligned} \frac{dE_\nu}{d\lambda} &= \left\langle \Psi_\nu(\lambda) \left| \frac{dH}{d\lambda} \right| \Psi_\nu(\lambda) \right\rangle + E_\nu(\lambda) \left(\left\langle \frac{d\Psi_\nu(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi_\nu(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi_\nu(\lambda) \left| \frac{d\Psi_\nu(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \right) \\ &= \left\langle \Psi_\nu(\lambda) \left| \frac{dH}{d\lambda} \right| \Psi_\nu(\lambda) \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.4)$$

da der zweite Term wegen der Normierung $\Psi_\nu(\lambda)$ verschwindet. Dieser Ausdruck wird als Hellmann-Feynman-Theorem bezeichnet. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ergibt

sich eine analoge Formulierung, indem man das Energiefunktional $E(n(\vec{r}, \lambda), \lambda)$ nach λ ableitet. Die Abhängigkeit der Dichte vom Parameter λ entsteht durch die Abhängigkeit des Potentials $V_{eff}(\vec{r}, \lambda)$ von λ . Die totale Differenziation ergibt:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{n_0(\vec{r})=const} + \int d\vec{r} \frac{\partial E}{\partial n_0(\vec{r})} \frac{dn_0(\vec{r})}{d\lambda}. \quad (4.5)$$

Die Energie ist nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn stationär bezüglich der Variation um die Grundzustandsdichte, das heißt $\frac{\delta E}{\delta n_0(\vec{r})} = \mu$ (siehe 2.7). Berücksichtigt man zusätzlich Teilchenzahlerhaltung $\frac{d}{d\lambda} \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) = 0$, was für $\lambda = \vec{R}^n$ erfüllt ist, so reduziert sich der Term zu:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{n_0(\vec{r})=const}. \quad (4.6)$$

Entsprechend folgt die Formulierung für die Hellmann-Feynman-Kraft auf einen Atomkern n mit der Ladung Z^n :

$$\vec{F}^n = - \left. \frac{dE(n(\vec{r}, \vec{R}^n), \vec{R}^n)}{d\vec{R}^n} \right|_{n_0(\vec{r})=const} = -Z^n \frac{dV_M(\vec{R}^n)}{d\vec{R}^n}. \quad (4.7)$$

Dabei ist das Potential V_M , das durch alle Elektronen und alle anderen Kerne n' verursacht wird, das verallgemeinerte Madelungpotential $V_M(\vec{r})$ am Kernort $\vec{R}^n$ und ist definiert durch:

$$V_M(\vec{r}) = 2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - 2 \sum_{n' \neq n} \frac{Z^{n'}}{|\vec{r} - \vec{R}^{n'}|}. \quad (4.8)$$

Führt man wiederum zellzentrierte Koordinaten ein und entwickelt anschließend das Madelungpotential $V_M^n(\vec{r})$ in jeder Zelle nach Kugelflächenfunktionen, entsprechend $V_M^n(\vec{r}) \rightarrow \sum_L V_L^n(r) Y_L(\hat{r}) - 2 \sum_{L, n' \neq n} \frac{Z^{n'}}{|\vec{r} - \vec{R}^{n'}|} Y_L(\frac{\vec{r} - \vec{R}^{n'}}{|\vec{r} - \vec{R}^{n'}|})$, so ergibt sich für die Kraft in Richtung der Achse α :

$$\vec{F}_\alpha^n = Z^n \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{V_{1\alpha}^n(r)}{r}. \quad (4.9)$$

Die Formel (4.9) kann weiter vereinfacht werden, in dem die Kraft durch die Ladungsdichte dargestellt wird. Einen geeigneten Zusammenhang liefert die Poissongleichung (4.8). Die Entwicklung von $n(\vec{r}')$ und $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ nach Kugelflächenfunktionen

$$n(\vec{r}) = \sum_L n_L^n(r) Y_L(\hat{r}), \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_L(\hat{r}) \quad (4.11)$$

liefert den folgenden Ausdruck für das Potential:

$$V_L^n(r) = \frac{8\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} n_L^n(r') + r^l \int_r^\infty dr' r'^{-l+1} n_L^n(r') \right\}. \quad (4.12)$$

Das Integral über den unendlichen Raum kann vermieden werden, wenn man den Wert des Potentials an einem Referenzradius R_{Ref} , z.B. dem Muffin-Tin Radius, einführt. Es kann gezeigt werden, daß gilt:

$$\begin{aligned} \frac{V_L^n(r)}{r^l} = & \frac{V_L^n(R_{ref})}{R_{ref}^l} + \\ & \frac{8\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{2l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} n_L^n(r') + \int_r^{R_{ref}} dr' r'^{-l+1} n_L^n(r') \left[1 - \left(\frac{r'}{R_{ref}} \right)^{2l+1} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Wird der Grenzübergang $r \rightarrow 0$ durchgeführt, so lautet die Kraftformel:

$$\vec{F}_\alpha^n = Z^n \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\{ 2 \int_0^{R_{ref}} dr' n_{1\alpha}^n(r') \left[1 - \left(\frac{r'}{R_{ref}} \right)^3 \right] + \frac{3}{4\pi} \frac{V_{1\alpha}^n(R_{ref})}{R_{ref}} \right\}. \quad (4.14)$$

Wir haben in dieser Ableitung vorausgesetzt, daß die Gesamtladungsdichte exakt bestimmt wird. In unseren selbstkonsistenten Rechnungen wird die Valenzladungsdichte $n_V(\vec{r})$ praktisch exakt berechnet, wenn man von den üblichen numerischen Näherungen, wie etwa dem diskreten radialen Netz oder der l_{max} -Abschneidung, absieht. Die Core-Ladungsdichte $n_C(\vec{r})$ wird dagegen aus einer atomaren Rechnung, das heißt mit einer sphärischen Näherung des Potentials gewonnen. Wir teilen daher die Gesamtladungsdichte in einen Valenz- und einen Core-Anteil auf:

$$n(\vec{r}) = n_V(\vec{r}) + n_C(\vec{r}). \quad (4.15)$$

Die sphärische Näherung für $n_C(\vec{r})$ führt dazu, daß die Core-Elektronen keinen Beitrag zur Hellmann-Feynman-Kraft (4.14) liefern, deren anisotrope Abschirmung des Kerns also unberücksichtigt bleibt. Wir berücksichtigen dieses Problem in der Berechnung der Kräfte, indem wir in Gleichung (4.5) den zweiten Term für die Rumpfdichte $n_C(\vec{r})$ explizit mitnehmen:

$$\vec{F}^n = \vec{F}_{HF}^n + \vec{F}_C^n, \quad \text{mit } \tilde{F}_C^n = - \int d\tilde{r} \frac{\partial E}{\partial n_C(\tilde{r})} \frac{dn_C(\tilde{r})}{d\tilde{r}^n}. \quad (4.16)$$

Wie wir im folgenden zeigen, bedeutet das, daß sowohl die Kraft der Valenzelektronen und aller anderen Kerne auf den Kern n als auch die Kraft auf die Core-Elektronen des Kernes n berechnet werden müssen, d.h die Kraft auf das Ion, gebildet durch Kern- und Rumpfladung. Die Addition beider ergibt die **'Ionische Hellmann-Feynman-Kraft'** auf den

Atomkern n . Im Folgenden nehmen wir an, daß $n_C(\vec{r})$ eine Summe von nicht überlappenden Einzelrumpfdichten ist und daß sich diese nur starr verschiebt. Es gilt daher, wenn der Hamilton-Operator des Systems in einen isotropen Anteil H_0 und einen anisotropen Anteil ΔV^{KS} des Kohn-Sham Potentials zerlegt wird:

$$H_0 \Psi_\nu = \epsilon_\nu \Psi_\nu \quad , \quad n_C(r) = \sum_{\nu \in \text{Core}} |\Psi_\nu|^2. \quad (4.17)$$

Damit kann die Corekorrektur auch durch die Einteilchenwellenfunktionen ψ_ν durch Anwendung der verallgemeinerten Form von (4.4) ausgedrückt werden:

$$\vec{F}_C^n = -2\text{Re} \sum_\nu < \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \vec{R}^n} | H^0 - \epsilon_\nu | \psi_\nu > . \quad (4.18)$$

Wird der Störterm ΔV^{KS} nach Kugelflächenfunktionen bezüglich $\vec{r}$ entwickelt, so erhält man:

$$\vec{F}_C^n = \int_0^{R_{ref}} dr' r'^2 \frac{dn_C^n(r)}{dr'} \sum_L \Delta V_L^{\text{KS}}(r') Y_L(\hat{r}') \frac{r_\alpha}{|r|}. \quad (4.19)$$

Eine partielle Integration ergibt:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{C\alpha}^n = & -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{ref}} dr' n_C^n(r') \frac{d}{dr'} \left[r'^2 \Delta V_{1\alpha}^{\text{KS}}(r') \right] \\ & + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n_C^n(R_{ref}) R_{ref}^2 \Delta V_{1\alpha}^{\text{KS}}(R_{ref}). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Der erste Term beschreibt in Analogie zu (4.7) die Kraft auf die Rumpfelektronen $n_C^n(r')$ des Atoms n . Im Gegensatz zur Hellmann-Feynman Kraft enthält dieser Term durch den anisotropen Anteil ΔV^{KS} des Kohn-Sham-Potentials auch eine Austauschkorrelationskraft der Valenzelektronen auf die Rumpfelektronen.

Der zweite Term (4.20) beschreibt die Korrektur zur Kraft, die dann auftritt, wenn die Core-Dichte am Referenzradius nicht verschwindet. Es wurde in Abschnitt (3.2.3) schon erwähnt, daß dieser Referenzradius im Falle von Relaxationen unter Umständen wesentlich kleiner gewählt werden muß, als der eigentliche Muffin-Tin-Radius, an dem die Core-Wellenfunktionen im allgemeinen verschwinden sollten. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Beitrag zur Kraft nicht genau genug ist, weshalb sich in diesen Fällen eine Behandlung von ausgedehnten Semicorezuständen innerhalb einer eigenen 'Semicore'-Kontur anbieten kann. Das heißt, diese Elektronen werden als Valenzelektronen behandelt und gehen deshalb nicht mehr in die Formel (4.20) ein. Insgesamt kann man aber für einfache Verbindungen wie Si oder Ge, ohne stark ausgedehnten Core-Zustände, auf diese Behandlung verzichten. Die Bedingung dafür ist, daß man durch die Relaxationen den einbeschriebenen

Radius der Zelle nicht stark verändern muß. Hier besteht also ein direkter Querverweis auf die Zellkonstruktion, die Gegenstand des nächsten Abschnittes ist. In der vorliegenden Arbeit konnte im Gegensatz zu älteren Arbeiten auf eine Semicore-Behandlung verzichtet werden, da Papanikolaou und Mavropoulos [MP] ein benutzerfreundliches Voronoi-Programm entwickelt haben, das nur noch auf die Ansprüche der Defektrechnungen angepaßt werden mußte. In älteren Rechnungen ist hingegen die Zellform zumeist beibehalten worden, was bei größeren Verschiebungen eine starke Verkleinerung des einbeschriebenen Radius zur Folge hatte. Das neue Programm ermöglicht es, für jede Verschiebung neue Zellen und Formfunktionen für alle Atome im Cluster zu konstruieren und den einbeschriebenen Radius im allgemeinen groß genug und für jedes Atom separat zu wählen. In den Rechnungen dieser Arbeit wurde der einbeschriebene Radius der relaxierenden Atome in der Regel um maximal 16% gegenüber dem Muffin-Tin Radius verkleinert. In älteren Rechnungen für Halbleiter betrug dieser Wert mindestens 30%. Eine detaillierte Darstellung zum Thema Kräfte und Semicore findet man in der Arbeit von Settels [Set99] und Abraham [Abr91].

4.2 Zelleinteilungen

Gegenstand dieses Abschnittes sind die Grundlagen und Möglichkeiten, mit denen sich der Kristall in Zellen zerlegen läßt. Außerdem soll Bezug auf die Freiheiten der Zelleinteilung bei Durchführung von Gitterrelaxationen genommen werden. Wir gehen von der Vorstellung aus, daß wir ein Gebiet des Kristalls in verschiedene (N) Zellen zerlegen, in dessen Zentren $\vec{R}^n$ die Atome positioniert sind. Es kann gezeigt werden, daß eine volumenfüllende Einteilung durch die Definition von Grenzflächen entsprechend:

$$|\vec{r} - \vec{R}^i| + w_i = |\vec{r} - \vec{R}^j| + w_j \quad (4.21)$$

definiert werden kann. Dabei sind $\vec{R}^i, \vec{R}^j$ Kernkoordinaten der Atome i, j und w_i, w_j deren spezifische Gewichtungsfaktoren, die im Falle $w_i > w_j$ die Grenzfläche in Richtung des j -ten Kerns verschiebt. Die Lösungsvektoren $\vec{r}$ bilden die Grenzfläche zwischen den Zellen i und j . Durch die Berücksichtigung der gesamten Umgebung des Atoms i , das heißt von ausreichend vielen Atomen $j \neq i$, kann die Zelle i vollständig bestimmt werden, indem die innersten Schnittlinien bzw. Schnittpunkte zwischen den konstruierten Ebenen die Begrenzungen markieren. Geht man von einem Idealkristall aus und setzt $w_i = w_j$, so ergibt sich für alle Atome die gleiche, sich nur durch eine Translation unterscheidende Zellform entsprechend Abbildung (4.1). Eine entsprechende Zelle für eine bcc-Struktur ist in Abbildung (4.2) dargestellt. Bei den Verbindungshalbleitern in der Zinkblendestruktur, z.B. für

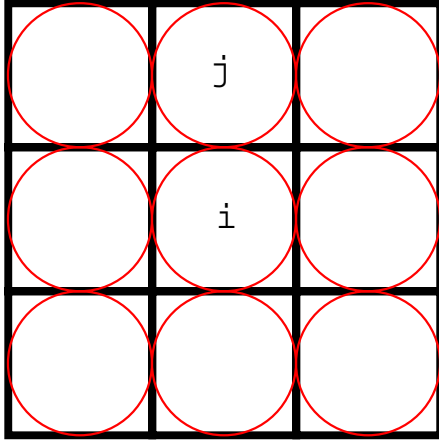


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Zellen (schwarz) in 2 Dimensionen und des eingeschriebenen Radius (rot).

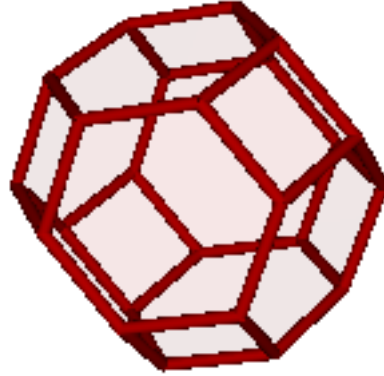


Abbildung 4.2: Dreidimensionale Darstellung einer bcc Zelle.

GaAs, kann es sinnvoll sein, unterschiedliche Gewichtungsfaktoren w_μ , $w_{\mu'}$ für die Zellen der Atomsorten μ , μ' (Ga oder As) zu verwenden. Es ergeben sich unterschiedliche Zellformen, wie in der Abbildung (4.3) gezeichnet. Für die Leerstellen, die wir zur besseren Raumaufteilung eingeführt haben, wird dabei analog vorgegangen und die gleichen Gewichtungsfaktoren eingesetzt. Das heißt, für die 4 Basisatome in (111)-Richtung ergibt sich eine Abfolge von $(w_\mu, w_{\mu'}, w_\mu, w_{\mu'})$ der Gewichtungsfaktoren. Bei der Berechnung von Defekten in Halbleitern kann es auch sinnvoll sein, in der vorgestellten Art und Weise einigen Schalen im Cluster Gewichtungsfaktoren zuzuordnen. Wir haben uns in den vorherigen Abschnitten bereits auf den Fall eines Fremdatoms auf einem 'bond center'-Platz mit 2 benachbarten, verschobenen Leerstellen konzentriert. Um diesem Fremdatom eine Zelle zuordnen zu können, die ausreichend groß ist, ist es notwendig, den verschobenen Leerstellen einen kleineren Gewichtungsfaktor als allen anderen Atomen zuzuordnen. Dieser wird so adaptiert, daß das Zentralatom eine Zelle mit ausreichend großen Muffin-Tin-Radius erhält. Die resultierenden Zellen unter einer solchen Konstruktion sind für das Zentralatom und die benachbarten Leerstellen in Abbildung (4.4) gezeichnet. Es ist in diesem System nicht ausreichend, die Leerstellen nur zu verschieben, sondern diese müssen darüberhinaus noch verkleinert werden. Insgesamt können Zellkonstruktionen sehr kompliziert werden und die Darstellung war bisher noch auf relativ einfache Formen beschränkt. Günstig für die Konvergenz der Drehimpulsentwicklung ist, daß die Zelle möglichst isotrop ist, d.h. die Drehimpulskomponenten θ_L sollten für $l \geq 1$ möglichst klein sein. Um ein Maß für die Anisotropie einer Zelle

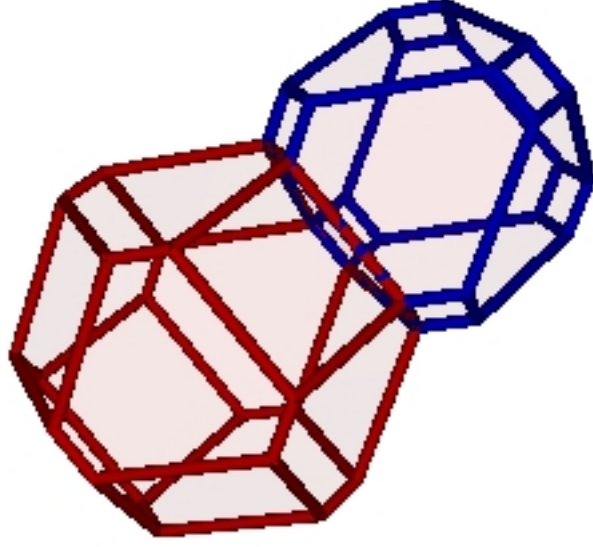


Abbildung 4.3: Darstellung zweier Zellen in einer Zinkblendestruktur mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren $w_1 \neq w_2$.

zu definieren, berechnen wir Zellmomente der folgenden Form:

Die Dipolmomente:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{V_z} \int_{V_z} x \theta(\vec{r}) dV = \frac{1}{V_z} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{ws}} r^3 \theta_{(1,1)}(r) dr \\ \langle y \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{ws}} r^3 \theta_{(1,-1)}(r) dr, \\ \langle z \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{ws}} r^3 \theta_{(1,0)}(r) dr \end{aligned}$$

und analog die Quadrupolmomente für sphärische Koordinaten:

$$\begin{aligned} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{4\pi} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(0,0)}(r) dr|}, \\ \langle xz \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{\frac{4\pi}{15}} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(2,1)}(r) dr|}, \\ \langle x^2 - y^2 \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{\frac{16\pi}{15}} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(2,2)}(r) dr|}, \\ \langle yz \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{\frac{4\pi}{15}} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(2,-1)}(r) dr|}, \\ \langle 3z^2 - r^2 \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{\frac{16\pi}{5}} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(2,0)}(r) dr|}, \\ \langle xy \rangle &= \frac{1}{V_z} \sqrt{|\sqrt{\frac{4\pi}{15}} \int_0^{R_{ws}} r^4 \theta_{(2,-2)}(r) dr|}. \end{aligned}$$

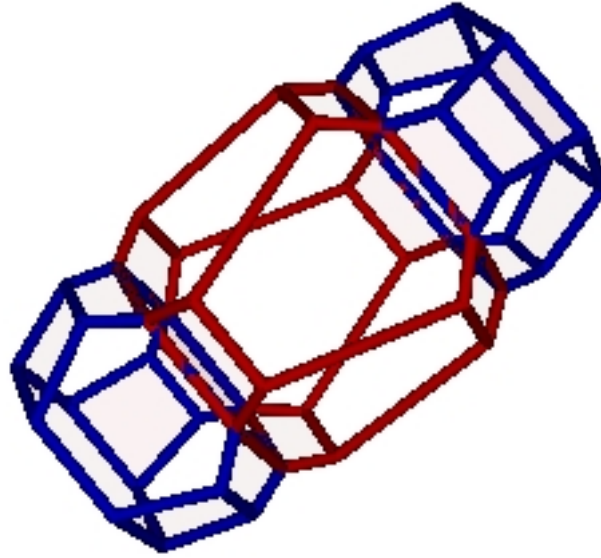


Abbildung 4.4: Darstellung der Zellen des Zentralatoms (rot) und der beiden benachbarten, verschobenen Leerstellen (blau).

Dabei sind $\theta_{l,m}(r)$ die Formfunktionen aus Abschnitt (3.2.3) der entsprechenden Zelle. Die Quadrupolmomente spannen zusammen einen Tensor zweiter Stufe auf, der sich auf Hauptachsen transformieren läßt, d.h. es ist ausreichend als Maß für die Anisotropie der Zelle die Eigenwerte zu betrachten und zur Überprüfung der Symmetrie die Eigenvektoren zu kontrollieren. Die Berechnung der Momente liefert einen Eindruck zur Qualität der Zellkonstruktion und der Konvergenz der Drehimpulsentwicklung. Aus diesem Grund sollten diese Zellmomente möglichst klein sein. In der Regel ist in den Rechnungen dieser Arbeit die Zellkonstruktion so gewählt worden, daß für die meisten Zellen in der ersten strukturellen Iteration alle Dipolmomente verschwinden.

Wir sind bisher noch nicht auf die Verschiebung von weiteren Atomen im Cluster eingegangen. Relaxiert man diese, wird in den Rechnungen die Zellkonstruktion des Clusters zumeist beibehalten. Das bedeutet, daß das Symmetriezentrum dieser Zellen nicht mehr mit der Atomposition zusammenfällt und auf jeden Fall zusätzliche Dipolmomente auftreten. Die Verschiebungen für derartige Plätze sind aber klein und deshalb auch die auftretenden Dipolmomente. Die oben eingeführten Gewichtungsfaktoren w_i dienen neben dem physikalischen Argument hinreichend großer Zellen auch dazu, die auftretenden Momente zu beschränken. In diesem Sinn sind die Gewichtungsfaktoren, im Fall der aufgespaltenen Atom-Leerstelle-Konfiguration, an den Leerstellen und nicht am Zentralatom eingesetzt worden. Ansonsten würden auf den Leerstellenplätzen unnötige Dipolmomente erzeugt, so lange nicht noch weitere Gewichte im Cluster eingeführt werden.

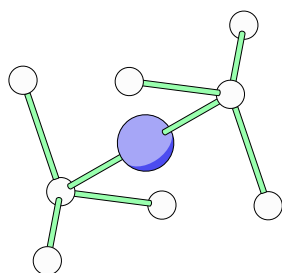


Abbildung 4.5: Darstellung der Zwischengitter Konfiguration.

Es gibt allerdings auch Rechnungen in dieser Arbeit, bei denen die Zellen relativ hohe Zellmomente besitzen. Das sind die Rechnungen für das aufgespaltene Zwischengitteratom, auf die an dieser Stelle noch etwas näher eingegangen werden soll. Dieser Begriff beschreibt eine Konfiguration, in der ein Fremdatom wiederum auf einem 'bond center'-Platz eingebaut ist. Allerdings ist dieses in (111)-Richtung nicht mit 2 halben Leerstellen koordiniert, sondern mit zwei Wirtsgitteratomen, die in Folge ihrer großen Verschiebung in großem Abstand äquidistant zum Fremdatom positioniert sind. Zum besseren Verständnis ist diese Konfiguration in Abbildung (4.5) gezeigt. In dieser Anordnung ist es schwierig, eine Zellkonstruktion ohne große Momente zu finden. Generell besteht das Problem dabei, daß der Abstand Zwischengitteratom-Fremdatom bzw. Zwischengitteratom-Nächster Nachbar in (111)-Richtung nicht gleich ist. Es könnten zusätzliche Leerstellen in (111)-Richtung positioniert werden, die diese Unterschiede ausgleichen. Jedoch gelingt es damit im allgemeinen nicht, für alle Zellen und Richtungen ein kleines Dipolmoment zu konstruieren. Dazu folgen 2 Beispiele: Im ersten Beispiel führen wir eine Zellkonstruktion bzgl. aller bisher definierten Positionen durch. Das Ergebnis ist für bestimmte Zellen in Abbildung (4.6:links) gezeigt. Die rote Zelle ist die Fremdatom-Zelle auf dem 'bond center'-Platz, die grüne Zelle ist die Zelle des Zwischengitteratom und die blaue Zelle die eines übernächsten Nachbarn des Fremdatoms. Als zweites Beispiel bedienen wir uns zusätzlicher Leerstellen in (111)-Richtung (siehe Abbildung (4.6:rechts)), deren Zellgewicht und Position so gewählt ist, daß das Dipolmoment der Zwischengitteratom-Zelle verschwindet. Die resultierenden Dipolmomente der Zellen sind in den Tabellen (4.1) und (4.2) eingetragen. Das Auftreten des kleinen Dipolmomentes der grünen Zelle in Tabelle (4.2) ist dadurch begründet, daß der Gewichtungsfaktor nur mit 5 Stellen Genauigkeit eingegeben worden ist. Man erkennt durch Vergleich beider Konstruktionen, daß eine deutliche Minimierung der Momente durch die Einführung der Leerstellen, insbesondere auf dem Zwischengitterplatz erzielt wurde. Dementsprechend ergeben Elektronenstrukturechnungen für diese Zellkonstruktionen auch erkennbare Unterschiede. Bei der Relaxation der Zwischengitteratome in Si, bei ansonsten gleicher Behandlungsweise, weicht die Endkonfiguration in beiden Fällen

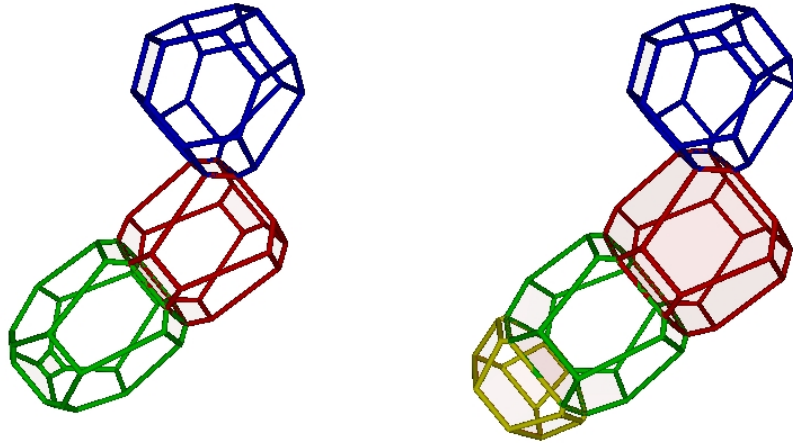


Abbildung 4.6: Darstellung zweier Zwischengitteratom Konfigurationen: links ohne zusätzliche Leerstellen; rechts mit zusätzlichen Leerstellen (gelb).

um etwa 0.5% des nächsten Nachbarabstandes im Wirtskristall (NN) ab. Auch für die übernächsten Nachbarn ergeben sich Unterschiede von 0.5% NN. Der EFG ändert sich dabei allerdings nur um 4MHz. Auf weitere Details der Elektronenstrukturechnungen wird in Abschnitt (6) eingegangen. An dieser Stelle möchten wir noch erwähnen, daß die Quadrupolmomente der Zellen in beiden Zellkonstruktionen in etwa vergleichbare Resultate ergibt, weshalb wir die Daten hier nicht tabellieren. Die Quadrupolmomente aller Zellen sind recht hoch und liegen im Bereich $\{0.13[Alat]\}$.

Zelle	$\langle x \rangle [Alat]$	$\langle y \rangle [Alat]$	$\langle z \rangle [Alat]$	Volumen $[Alat^3]$
Rot	0.000000	0.000000	0.000000	0.065736
Blau	-0.006523	0.002093	-0.006523	0.062958
Grün	-0.010299	-0.010299	-0.010299	0.071560

Tabelle 4.1: Dipolmomente der Zellen; Konfiguration entsprechend Abbildung (4.6:links).

Zelle	$\langle x \rangle [Alat]$	$\langle y \rangle [Alat]$	$\langle z \rangle [Alat]$	Volumen $[Alat^3]$
Rot	0.000000	0.000000	0.000000	0.084488
Blau	-0.003048	0.005077	-0.003048	0.060302
Grün	-0.000126	-0.000126	-0.000126	0.085383
Gelb	-0.004024	-0.004024	-0.004024	0.022306

Tabelle 4.2: Dipolmomente der Zellen; Konfiguration entsprechend Abbildung (4.6:rechts).

4.3 Berechnung von Gitterverschiebungen

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels wurde erläutert, wie die Kräfte berechnet werden und wie die neuen Positionen die Zelleinteilung beeinflussen. Da alle Größen in zellzentrierten Koordinaten angegeben werden, hat eine Verschiebung der Atompositionen aus den Positionen des Wirtsgitters zur Folge, daß alle Größen in dem neuen, verschobenen Koordinatensystem bestimmt werden müssen. Die Formfunktionen und Potentiale im relaxierten Cluster, deren Form in den Ausführungen zur Zellkonstruktion behandelt wurde, bereiten keine Probleme, denn die Lösung der Radialgleichungen in den neuen Koordinaten ist unproblematisch. Man benötigt weiterhin die strukturelle Greenfunktion des Wirtsgitters auf den verschobenen Positionen (siehe Abschnitt (3.4.3)). Es liegt die strukturelle Greenfunktion G des Wirtskristalls für die Idealgitterpositionen inklusive ausgesuchter virtueller und/oder interstitieller Positionen vor. Es ist allerdings darüberhinaus sinnvoll, noch die Gitterrelaxationen zusätzlicher Atome im Cluster zu berücksichtigen, deren Verschiebungen meistens klein sind. Hiefür kann eine lineare Transformation angewendet werden, um die strukturelle Greenfunktion und auch die t -Matrix des Wirtsgitters auf die verschobene Positionen zu transformieren. Diese Methode für kleine Verschiebungen ohne die Einführung virtueller Basisatome ist numerisch sehr effektiv. Die Idee der sogenannten U-Transformation geht auf Stefanou et al. [SBZ⁺87] zurück. Eine äquivalente Formulierung, auch 'Void'-Methode genannt, geht wurde von Dekker et al. [DLvE97] vorgeschlagen und ist von Settels [Set99] in unserem Programm implementiert worden. Deren praktische Anwendung hat den Vorteil, daß die Transformation vom elektronischen Selbstkonsistenzzyklus entkoppelt wird, so daß die Transformation mit höheren Drehimpulsen durchgeführt werden kann, wodurch systematische Fehler durch die l -Abschneidung verringert werden.

4.3.1 Ergänzungen zur Brillouin-Zonen Integration

Diese Methode wurde bereits in Abschnitt (3.4.3) vorgestellt und auch in der Darstellung des Defektproblems (3.5.3) sind die Auswirkungen durch verschobene Atome für die strukturelle Greenfunktion behandelt worden. An dieser Stelle soll eine Ergänzung zum bisherigen Verfahren beschrieben werden. Im Prinzip ist es nicht notwendig, in der strukturellen Greenfunktion mit jeweils zwei Zentren pro verschobenem Atom zu arbeiten. Um nur mit den, in der Defektrechnung mit Atomen besetzten, Zentren zu operieren, muß erneut das Referenzsystem in einem nicht-selbstkonsistenten Schritt gewechselt werden. Dazu wird im Anschluß an die Berechnung der strukturellen Greenfunktion (inklusive virtueller Streuzen-

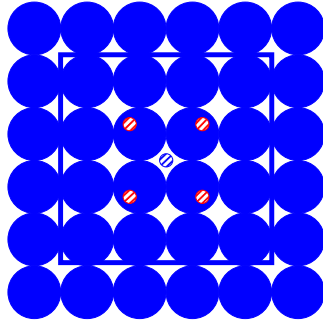


Abbildung 4.7: Darstellung des Idealkristalls mit interstitiellen (blau schraffiert) und virtuellen (rot schraffiert) Positionen.

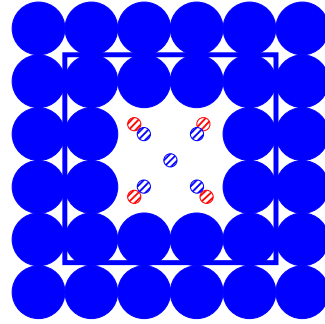


Abbildung 4.8: Darstellung des gewechselten Referenzsystems. Die interstitielle Position (blau schraffiert im Zentrum) und die vier virtuellen Positionen (rot schraffiert) sollen mit Atomen besetzt werden; Für die übrigen blau schraffierten Gitterpositionen wurde die t -Matrix entnommen.

tren) des Wirtskristalls die t -Matrix auf bestimmten Plätzen durch die Anwendung einer Dysongleichung für den Cluster entnommen. Für diese Plätze soll ebenfalls ein virtuelles Streuzentrum vorliegen. Das Ergebnis ist ein Referenzsystem, daß den Idealkristall mit einigen 'entleerten' Plätzen darstellt. Abbildung (4.7) und (4.8) zeigen schematisch beide Systeme vor und nach dem Dysonschrift. Gewährleistet wird dieser Wechsel durch eine Dysongleichung der Form (3.103):

$$\mathbf{G}^{\text{Void}} = \mathbf{G} + \mathbf{G} \mathbf{T}^{\text{Void}} \mathbf{G}, \text{ mit } \mathbf{T}^{\text{Void}} = \Delta \mathbf{t} (1 - \mathbf{G} \Delta \mathbf{t})^{-1}, \quad (4.22)$$

wobei für die $\Delta \mathbf{t}$ -Matrizen gilt:

$$\Delta t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) = \begin{cases} 0 & \text{für nicht zu leerende Plätze} \\ -t_{\mu_L \mu_{L'}}^n(E) & \text{für zu leerende Plätze} \end{cases}. \quad (4.23)$$

Für die Folgeschritte bedeutet das, daß die strukturelle Greenfunktion $\mathbf{G}^{\text{Void}}$ in Gleichung (3.118) anstelle der Greenfunktion des Idealkristalls G als Referenzsystem eingeht und entsprechend die Δt -Matrizen in Gleichung (3.115) für die 'ursprünglich besetzten Zentren' verschwinden. Dadurch müssen diese Zentren in der Dysongleichung nicht mehr berücksichtigt werden, so daß diese Blöcke nach dem 'leeren' der Plätze nicht mehr gebraucht

werden. Dies hat auch Auswirkungen auf die Symmetriesierung der strukturellen Greenfunktion, denn schon hier bilden die nicht berücksichtigten Blöcke keine Schalen mehr und die Rechenzeit reduziert sich deshalb. Da das 'Void'-System keine Translationssymmetrie mehr aufweist, mußte das ursprüngliche Symmetriesierungsprogramm, das als Eingabe eine translationsinvariante strukturelle Greenfunktion erwartet, verallgemeinert werden. Auf Details soll verzichtet werden.

Im Folgenden werden Näherungsverfahren zur Brillouin-Zonen Integration vorgestellt. Es ist sehr zeitaufwendig, zu jeder Verschiebung bis zum Auffinden der Minimumkonfiguration eine neue strukturelle Greenfunktion für die gesamte neue Atomkonfiguration des Clusters zu berechnen. Insbesondere für eine große Anzahl von zu relaxierenden Atomen ist dieses Verfahren aufgrund des Zeitaufwandes nicht praktikabel. In der Regel werden nicht alle Atome durch den Defekt stark verschoben. Wir wollen daher versuchen für kleine Verschiebungen eine andere Formulierung zu finden und ziehen uns auf den Ausgangspunkt der Betrachtungen zurück. Wir gehen erneut von der strukturellen Greenfunktion für den freien Raum nach Gleichung (3.108) aus. Die Basisindizes werden zur Vereinfachung der Darstellung unterdrückt. Das bedeutet:

$$g_{LL'}^{nn'}(E) = (1 - \delta_{nn'})4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}(\sqrt{E}(|\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}|)) Y_{L''}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}). \quad (4.24)$$

Unter der Annahme, daß ein Atom (n) auf $\vec{R}^n \Rightarrow \vec{R}_s^n = \vec{R}^n + \vec{s}^n$ relaxiert, kann man für die strukturelle Greenfunktion für den verschobenen Platz ($n+s$) schreiben:

$$\begin{aligned} g_L^{n+s \ n'}(E) &= (1 - \delta_{nn'})4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}(\sqrt{E}(|\vec{R}_s^n - \vec{R}^{n'}|)) \\ &\quad Y_{L''}(\vec{R}_s^n - \vec{R}^{n'}), \\ &= (1 - \delta_{nn'})4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} \\ &\quad h_{l''}(\sqrt{E}(|\underbrace{\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}}_{=\vec{a}} + \underbrace{\vec{s}^n}_{:=\vec{b}}|)) Y_{L''}(\vec{a} + \vec{b}), \\ &= (1 - \delta_{nn'})4\pi\sqrt{E}i \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}(\sqrt{E}(|\vec{a} + \vec{b}|)) \\ &\quad Y_{L''}(\vec{a} + \vec{b}). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Es gilt das Additionstheorem für die Hankelfunktionen:

$$h_l(|\vec{a} + \vec{b}|) Y_L(\vec{a} + \vec{b}) = 4\pi \sum_{L', L''} i^{l-l'+l''} i^{2l''} C_{LL'L''} h_{l''}(a) j_{l'}(b) Y_{L''}(\vec{a}) Y_{L'}(\vec{b})$$

für $a > b$. (4.26)

Die Anwendung auf Gleichung (4.25) ergibt:

$$\begin{aligned}
g_L^{n+s}{}_{L'}^{n'}(E) &= (1 - \delta_{nn'}) 4\pi \sqrt{E} i \sum_{L'' L''' L''''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} 4\pi i^{l''-l''' + l''''} i^{2l''''} \\
&\quad C_{L'' L''' L''''} h_{l''''}(\sqrt{E} a) j_{l''''}(\sqrt{E} b) Y_{L''''}(\vec{a}) Y_{L''''}(\vec{b}), \\
&= \sum_{L''} \left(4\pi \sum_{L'''} C_{LL'' L'''} i^{l+l''-l'''} i^{2l'''-2l''} j_{l'''}(\sqrt{E} b) Y_{L'''}(\vec{b}) \right) \\
&\quad \left((1 - \delta_{nn'}) 4\pi \sqrt{E} i \sum_{L''''} C_{L'' L' L''''} i^{l''-l'+l''''} i^{-2l''''} h_{l''''}(\sqrt{E} a) Y_{L''''}(\vec{a}) \right).
\end{aligned}$$

Dabei wurden im zweiten Schritt Summationen umgeordnet. Man findet die Identifikation mit der freien Greenfunktion entsprechend Gleichung (4.24) und es verbleibt:

$$g_L^{n+s}{}_{L'}^{n'}(E) = \sum_{L''} \left(4\pi \sum_{L'''} C_{LL'' L'''} i^{l-l''+l'''} j_{l'''}(\sqrt{E} b) Y_{L'''}(\vec{b}) \right) g_{L''}^n{}_{L'}^{n'}(E)$$

Den Term innerhalb der großen Klammer kann man als eine lineare Transformation für die freie strukturelle Greenfunktion auf den Platz $(n+s)$ auffassen. Die sog. **U-Transformation** ist definiert als:

$$U_{LL''}(\vec{b}; E) = 4\pi \sum_{L'''} i^{l-l''+l'''} C_{LL'' L'''} j_{l'''}(\sqrt{E} b) Y_{L'''}(\vec{b}). \quad (4.27)$$

Daraus folgt für die strukturelle Greenfunktion auf dem verschobenen Platz eine Matrixmultiplikation der Form:

$$g_L^{n+s}{}_{L'}^{n'}(E) = \sum_{L''} U_{LL''}(\vec{s}^n; E) g_{L''}^n{}_{L'}^{n'}(E). \quad (4.28)$$

Analog kann für den Ortsindex $n' \Rightarrow n' + s'$ vorgegangen werden und man erhält:

$$g_L^{n+s}{}_{L'}^{n'+s'}(E) = \sum_{L'' L'''} U_{LL''}(\vec{s}^n; E) g_{L''}^n{}_{L'''}^{n'} U_{L''' L'}(\vec{s}^{n'}; E). \quad (4.29)$$

Es wurde mit Gleichung (4.29) eine äquivalente Formulierung für die strukturelle Greenfunktion auf den verschobenen Plätzen in den Zellen (n, n') gefunden, die die explizite Einführung von virtuellen Basisatomen vermeidet, d.h. in diesem Sinne ist:

$$g_{\begin{smallmatrix} n \\ L \end{smallmatrix}}^{\begin{smallmatrix} n \\ s \end{smallmatrix}}{}_{\begin{smallmatrix} n' \\ L' \end{smallmatrix}}^{\begin{smallmatrix} n' \\ s' \end{smallmatrix}} = \sum_{L'' L'''} U_{LL''}(\vec{s}^n; E) g_{L''}^n{}_{L'''}^{n'} U_{L''' L'}(\vec{s}^{n'}; E). \quad (4.30)$$

Dabei wird eine unendliche Summation über Drehimpulsindizes L'', L''' vorausgesetzt. Bei der praktischen Durchführung der Matrixmultiplikationen kann daher die strukturelle Greenfunktion durch ein endliches l_{max} nur näherungsweise berechnet werden.

4.3.2 Die U-Transformation

Die U-Transformation des vorangegangenen Abschnittes angewendet auf die strukturelle Greenfunktion des Idealkristalls beschreibt diese im transformierten Koordinatensystem. Die zugehörige strukturelle, ideale Greenfunktion wird mit $\tilde{\mathbf{G}}$ bezeichnet. Aus (4.27) können direkt einige Eigenschaften abgeleitet werden:

$$U_{LL'}(\vec{s}_N; E) = (-1)^{l+l'} U_{L'L}(\vec{s}_N; E), \quad (4.31)$$

$$U_{LL'}^{-1}(\vec{s}_N; E) = U_{LL'}(-\vec{s}_N; E) = U_{L'L}^{-1}(\vec{s}_N; E). \quad (4.32)$$

Die Greenfunktion des Defektes $\mathbf{G}^{imp}$ für die verschobenen Atompositionen $\vec{s}^n$ ergibt sich durch Einsetzen von (4.27) in (3.118). Das Ergebnis ist:

$$\mathbf{G}^{imp} = \tilde{\mathbf{G}} + \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{t}^{imp} - \tilde{\mathbf{t}})\mathbf{G}^{imp}, \quad (4.33)$$

wobei $\tilde{\mathbf{t}}$ durch

$$\tilde{\mathbf{t}} = \mathbf{U}\mathbf{t}\mathbf{U}^{-1} \quad (4.34)$$

gegeben ist. Analog zu $\tilde{\mathbf{G}}$ beschreibt die Matrix $\tilde{\mathbf{t}}$ [SBZ⁺87], die t -Matrix des Idealkristalls im verschobenen Koordinatensystem.

In (4.33) sind alle Größen bezüglich der neuen Koordinaten berechnet, wobei die Größen, die durch Tilde gekennzeichnet sind, transformiert werden müssen. Analog kann man auch eine Darstellung von (4.33) wählen, die die Greensche Funktion für den Defekt im unverschobenen Koordinatensystem ($\simeq \mathbf{G}^{imp}$) des Idealkristalls ausdrückt:

$$\mathbf{G}^{imp} = \mathbf{G} + \mathbf{G}(\mathbf{t}^{imp} - \mathbf{t})\mathbf{G}^{imp}, \quad (4.35)$$

mit

$$\mathbf{t}^{imp} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{t}^{imp}\mathbf{U} \quad \text{und} \quad \mathbf{G}^{imp} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{G}^{imp}\mathbf{U}. \quad (4.36)$$

Nach Lösung von (4.35) muß die Greensche Funktion $\mathbf{G}^{imp}$ auf das verschobene Koordinatensystem analog zu (4.36) rücktransformiert werden, um eine Integration über das Zellvolumen sinnvoll durchzuführen. Man hat allerdings den Vorteil, daß für die Bestimmung der Ladungsdichte nur die Diagonalelemente $G_{LL'}^{nn}$ der strukturellen Greenfunktion benötigt werden, so daß man sich auf die Transformation dieser Elemente beschränken kann. Da diese Methode weniger Rechenzeit benötigt, sollte man diese vorziehen.

Das Problem bei der Anwendung der U-Transformation auf die Greensche Funktion oder

t -Matrix ist die l -Abschneidung. Dies kann man leicht erkennen, wenn Gleichung (4.27) für kleine Verschiebungen bis zu linearen Gliedern in $\vec{s}_n$ entwickelt wird:

$$U_{LL'}(\vec{s}_n; E) = \delta_{LL'} + i^{l'-l+1} 4\pi \sqrt{E} s_n \sum_{L''} C_{LL'L''} \delta_{l''l} Y_{L''}(\hat{s}_n). \quad (4.37)$$

Aufgrund der Auswahlregeln geben demnach nur die Gauntkoeffizienten in (4.37) für $|l - l'| = 1$ einen Beitrag zu den Nichtdiagonaltermen. Deswegen sollte schon für kleine Verschiebungen stets mit einem l_{max} gerechnet werden, das um 1 höher ist als für eine gute Lösung des unverschobenen Systems erforderlich ist, um systematische Fehler durch die U -Transformation zu vermeiden.

4.3.3 Die Void-Methode

Die bisher vorgestellte Methode der U -Transformation besitzt den Nachteil, daß der Übergang auf die neuen Koordinaten mit dem Selbstkonsistenzzyklus direkt gekoppelt ist. Daher muß man die Selbstkonsistenzrechnung im verschobenen Koordinatensystem mit dem gleichen hohen Drehimpuls, etwa $l_{max} + 1$, wie die Transformation auf die neuen Koordinaten durchführen. Eine mögliche Abhilfe stellt die sog. “Void”-Methode dar, bei der die Transformation auf neue Koordinaten klar getrennt ist vom Selbstkonsistenzzyklus, so daß man die Koordinatentransformation mit einer höheren l_{max} -Abschneidung l_{high} und die nachfolgenden zeitaufwendigen Selbstkonsistenzrechnungen mit einer niederen l -Abschneidung l_{low} durchführen kann.

Dazu führen wir zunächst im idealen Kristall in einer nicht-selbstkonsistenten Impurity-Rechnung einen Hohlraum (“Void”) ein, indem wir die t -Matrizen des idealen Kristalls für die Plätze in diesem Hohlraum wegnehmen. Die zugehörige strukturelle Greenfunktion $\mathbf{G}^v$ ist gegeben durch:

$$\mathbf{G}^v = \mathbf{G} + \mathbf{G}(-\mathbf{t})\mathbf{G}^v, \quad (4.38)$$

wobei $\mathbf{G}$ die strukturelle Greenfunktion und $\mathbf{t}$ die t -Matrizen des idealen Kristalls sind. Für die jetzt nicht mehr besetzten Gitterplätze innerhalb des Hohlraums führen wir dann die U -Transformation auf die verschobenen Gitterpositionen durch:

$$\tilde{\mathbf{G}}^v = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{G}^v \mathbf{U}. \quad (4.39)$$

Da wir die U -Transformation mit einem hohen l -cut-off $l \leq l_{high}$ durchführen möchten, benötigen wir hierfür die “Void”-Greenfunktion $\mathbf{G}^v$ und nach Gleichung (4.38) auch die ideale Greenfunktion für l -Werte bis zu l_{high} , obwohl die selbstkonsistente Rechnung für

den idealen Kristall nur mit einem l -cut-off von $l \leq l_{low}$ durchgeführt wurde und dadurch die t -Matrizen des idealen Kristalls nur Elemente mit $l \leq l_{low}$ enthalten. Die erfordert nur eine nicht-selbstkonsistente Iteration für den idealen Kristall sowie die Lösung der Dysongleichung (4.38), beides aber mit einer l_{high} -Abschneidung. Die resultierende Void-Greenfunktion $\tilde{\mathbf{G}}_{l_{high}}^v$:

$$\tilde{\mathbf{G}}_{l_{high}}^v = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{\mathbf{G}}_{l_{low}}^v & * \\ \hline * & * \end{array} \right) \rightarrow \tilde{\mathbf{G}}_{l_{low}}^v. \quad (4.40)$$

kann dann leicht auf den Unterraum $\tilde{\mathbf{G}}_{l_{low}}^v$ zurückgeschnitten werden. Denn die jetzt folgende selbstkonsistente Berechnung der Impurity-Greenfunktion $\mathbf{G}^{imp}$ mit den Atomen oder Fremdatomen auf den verschobenen Plätzen wird nur mit der l_{low} -Abschneidung durchgeführt:

$$\mathbf{G}^{imp} = \tilde{\mathbf{G}}^v + \tilde{\mathbf{G}}^v \mathbf{t}^{imp} \mathbf{G}^{imp}. \quad (4.41)$$

Dadurch werden die beiden selbstkonsistenten Rechnungen, für den idealen Kristall und für die Fremdatome auf den verschobenen Positionen, mit l_{low} durchgeführt, während alle Schritte, die mit der U-Transformation zusammenhängen, mit der hohen l_{high} -Abschneidung durchgeführt werden und keine selbstkonsistenten Iterationen erfordern. Im Grenzfall $l_{high} \rightarrow \infty$ liefert diese Methode daher die exakte Greenfunktion $\tilde{\mathbf{G}}_{l_{low}}^v$, und ist daher Äquivalent zur Bestimmung der Greenfunktion für virtuelle Plätze mittels Brillouin-Zonen-Integration.

4.3.4 Testrechnungen für Relaxationen

In diesem Abschnitt werden einige Testrechnungen vorgestellt, die die Qualität der Berechnung von Gitterrelaxationen erläutern. Wir betrachten einen idealen Si Kristall und verschieben 2 Nachbaratome gleichermaßen entlang ihrer Verbindungslinie auseinander. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, die drei verschiedenen Methoden (U-Trafo, Void und BZ-Integration) in einfacher Weise zu studieren, da die Endpositionen vorgegeben sind. Für diese unterschiedlichen Methoden erwartet man für kleine Verschiebungen eine gute Übereinstimmung der berechneten Kräfte und Energien und eine Abweichung für größere Verschiebungen. Sowohl die U-Transformation als auch die Void-Methode sind schließlich nur Näherungsverfahren für kleinere Verschiebungen. Wir wählen für das Testsystem ein $l_{max} = 3$ als zentrale Bezugsgröße für die elektronische Selbstkonsistenz. Darüberhinaus

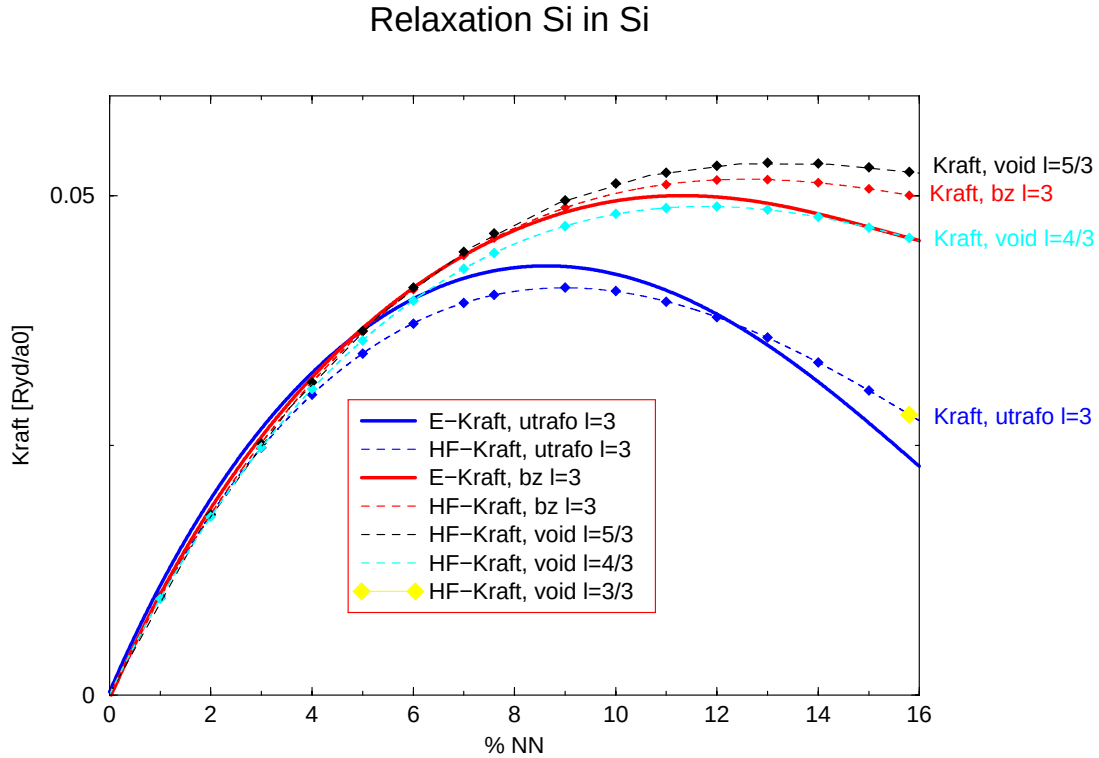


Abbildung 4.9: Auf der Abzisse ist die Verschiebung in % NN eines der beiden Si Atome aufgetragen. Auf der Ordinate befinden sich die Ergebnisse zur Hellmann-Feynman Kraft und die Energieableitung für verschiedene Relaxationsverfahren.

wird die Zelleinteilung und damit die Formfunktionen für jede atomare Konfiguration neu berechnet, ohne irgendeinen Gewichtungsfaktor einzuführen. Der Muffin-Tin Radius wird um 15% verkleinert. In der Rechnung sind 76 gestörte Potentiale berücksichtigt und die zugrundegelegte Punktgruppe ist C_{3v} . Berechnet wird die Struktur ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte und auf der KKR-FP Gitterkonstante von Si ($10.21a_0$). Die Ergebnisse sind in der Abbildung (4.9) zusammengestellt. Fokussiert wird der Blick auf die berechneten Hellmann-Feynman Kräfte und Energieableitungen. Zunächst sind Referenzwerte mit der U-Transformation mit $l_{max} = 3$ im Bereich 1%-16% NN berechnet worden. Die resultierenden Kräfte und Energieableitungen sind in blau gegenüber der Verschiebung eines Atoms aufgetragen. Auf beide Atome wirken aus Symmetriegründen die gleichen Kräfte in (111)-Richtung, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Aus diesem Grund wird nur 1 Atom in der Abbildung (4.9) betrachtet. Die berechneten Energiewerte für verschiedene Relaxationen werden durch ein Polynom 6. Ordnung interpoliert und die Kräfte durch Ableitung des Polynomfits bestimmt (E-Kraft). Anschließend werden gleiche Ver-

schiebungen mit dem Konzept der Einführung virtueller Basisatome berechnet. Die Kräfte und Energieableitungen sind in rot eingezeichnet und durch den Index *bz* gekennzeichnet. Um zu überprüfen, ob beide Verfahren in sich konsistent sind, dienen Rechnungen mit der Void-Methode, die eine U-Transformation mit höherem l_{max} ermöglichen. Die elektronische Selbstkonsistenz wird dabei weiterhin in $l_{max} = 3$ beschrieben. Zunächst wird die Funktionsweise der Void-Methode getestet und die U-Transformation des geleerten Clusters ohne höheren Drehimpuls für die größte Verschiebung durchgeführt. Das Ergebnis für die Kraft ist in gelb gezeigt. Weiterhin werden folgende Void-Schritte berücksichtigt:

- von $l_{high} = 4$, $l_{low} = 3$, in türkis
- von $l_{high} = 5$, $l_{low} = 3$, in schwarz

Als Ergebnis dieser Analysen wird festgehalten, daß alle Verfahren bis ca 4% Verschiebung (in Einheiten des nächsten Nachbarabstandes = NN) nahezu identische Resultate ergeben. Danach werden allerdings Unterschiede deutlich. Im Prinzip stellt dieser Testfall schon einen methodischen Extremfall dar, da die U-Transformation bei einer Relaxation von 4% für die strukturelle Greenfunktion zwischen beiden Atomen eine relative Verschiebung von 8% NN beschreiben muß. Ein einzelnes verschobenes Si Atom sollte daher noch bis ca 8% mit der U-Transformation und $l_{max} = 3$ gut zu beschreiben sein. Die Hellmann-Feynman Kräfte und die Energieableitung für die U-Transformation liefern nur bis 4% übereinstimmende Ergebnisse. Das deutet insgesamt darauf hin, daß man mit der U-Transformation in diesem Fall nur sehr kleine Verschiebungen behandeln kann und daß Kräfte und Energieableitungen darüberhinaus ungenau werden. Zwar verhält sich die Energieableitung zwischen 4% und 6% wie die besseren Behandlungen der Gitterrelaxationen, allerdings ist es von wenig praktischen Nutzen, wenn man hier feststellt, daß sich die Einflüsse der Näherung für diese Rechnung auf die Energie weniger drastisch auswirken. Dagegen liefert bis ca 10% NN die Brillouin-Zonen-Integration eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen der Hellmann-Feynman Kraft und der Energieableitung. Danach werden auch hier Unterschiede sichtbar, allerdings kann man bis 12% NN noch eine gute Übereinstimmung feststellen. Über den darüberhinaus gehenden Bereich ($> 12\%$ NN) der Verschiebungen werden mit Sicherheit auch andere Faktoren, wie die komplizierter werdende Zelleinteilung direkten Einfluß auf die Ergebnisse nehmen. Auch für die Berechnungen mit der Void-Methode findet man eine sehr gute Übereinstimmung mit der BZ-Methode bis ca 10% mit leichten Vorteilen für das höhere l_{high} , wie es auch sein sollte. Für den gesamten Relaxationsbereich scheinen die Kräfte berechnet mit der Void-Methode mit steigendem l_{high} gegen die Kraftrechnungen aus der BZ-Methode zu konvergieren. Dies muß als wichtiges Ergebnis

festgehalten werden und man kann behaupten eine konsistente Beschreibung der Kräfte über den ganzen Relaxationsbereich mit der BZ-Methode, sowie der void $l = 5/3$ Methode erhalten zu haben. Das bedeutet, das wir den zunehmenden systematischen Fehler zwischen Kraft und Energieableitung bei Relaxationen über 10% nicht dem BZ-Relaxationsverfahren zuschreiben, da die Void-Methode das gleiche Verhalten für die Kräfte zeigt. Das die Void-Methode für $l_{max} = 4$ eine gute Übereinstimmung mit der Energieableitung für Verschiebungen $> 12\%$ NN zeigt, ist wahrscheinlich zufällig. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß in diesem System Gitterverschiebungen über 12% NN hinaus in einer sehr guten Näherung nicht beschrieben werden können, was mit speziellen Schwierigkeiten der Zellkonstruktion für dieses System, zusammenhängen sollte. Für große Verschiebungen ist in diesem Testfall die Zellkonstruktion stark anisotrop, da die Abstände zwischen den Atomen sich stark von den Gleichgewichtsabständen unterscheiden. Etwas untypisch für dieses Testsystem ist, daß der Bereich mit hohen Gitterrelaxationen vom mehr als 12% NN extrem weit von der Gleichgewichtskonfiguration entfernt ist. Das bedeutet, daß normalerweise die Zellkonstruktion am Ende der Relaxation symmetriangepaßt ist und somit die beste Konvergenz gewährleistet. In unserem Beispiel ist es genau umgekehrt, denn es soll ein gutes Ergebnis für große Verschiebungen erzielt werden, aber die zugehörige Zellkonstruktion entfernt sich immer mehr von der letztendlich Anzunehmenden und macht nicht zuletzt eine $l_{max} = 3$ Beschreibung immer schwieriger.

Als nächstes soll die Stabilität der Kräfte und Energien untersucht werden, wenn eine zusätzliche Zelle auf dem 'Bond Center' eingebaut wird. Wir betrachten dazu in gleicher Weise wie zuvor 2 Si Nachbarn in Si, die um 10% entlang der (111)-Richtung verschoben sind. Die strukturelle Greenfunktion für die verschobenen Positionen und die zusätzliche, unbesetzte Position im Bindungszentrum werden mit der BZ-Methode bestimmt. In den Folgerechnungen wird dem Bindungszentrum eine Zelle mit ansteigendem Volumen zugeordnet. Der Grund für die Verschiebung der beiden Si-Atome ist, daß diese Zelle möglichst groß gewählt werden kann, ohne die Muffin-Tin-Radien erneut zu verkleinern. In Abbildung (4.10) sind die Ergebnisse die Energie und die Kräfte betreffend gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, daß sich die Hellmann-Feynman Kräfte bezüglich extremer Veränderungen der Zelleinteilung hinreichend stabil verhalten, während hingegen die Gesamtenergie Veränderungen zeigt, die für eine sehr genaue Bestimmung der Energie im Gesamtsystem aus 77 Positionen nicht vernachlässigbar sind. Diese Änderung beträgt immerhin ca 0.012 Ryd = 0.162 eV. Wir wollen daraus schließen, das sich die Kräfte, auf die es in unseren Rechnungen weitestgehend ankommt, unempfindlicher gegenüber extremen Veränderungen der Zelleinteilung verhalten, als die Gesamtenergie. Wir stellen noch einen weiteren Test vor, der vom Standpunkt der elektronischen Konvergenz etwas einfacher und auch physikalisch

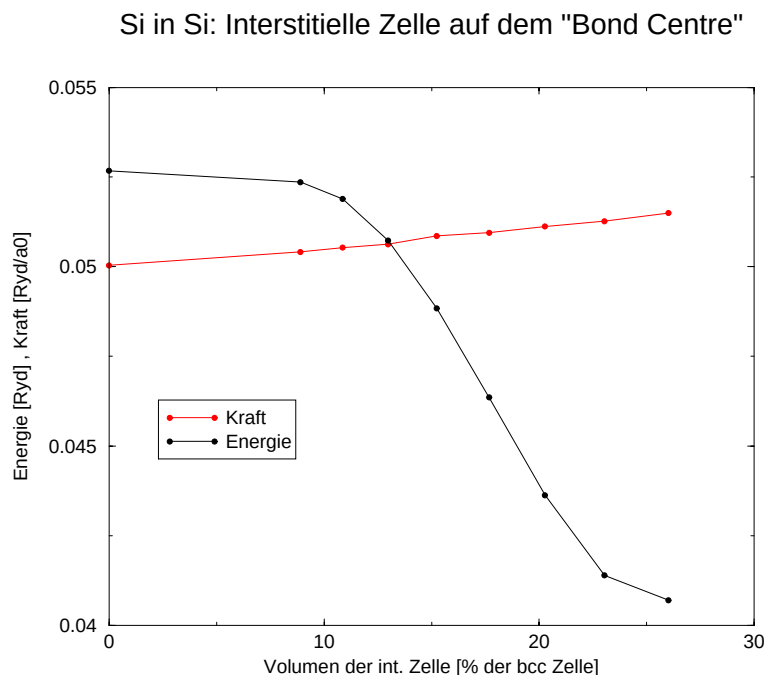


Abbildung 4.10: Auf der Abzisse ist das Volumen der zusätzlichen Zelle in % einer normalen bcc-Zelle in Si gezeigt. Auf der Ordinate befinden sich die Ergebnisse zur Hellmann-Feynman Kraft und die Änderung der Energie im Vergleich zum Idealkristall.

sein sollte. Dazu wird in fcc Cu eine zusätzliche Position auf einem Oktaederplatz eingebracht, der durch ein Kohlenstoff Atom besetzt wird. Wir betrachten dazu einen Cluster aus 79 gestörten Potentials und ein $l_{max} = 4$ für die elektronische Selbstkonsistenz. Die Verschiebungen der nächsten Cu-Wirtsatome werden mit der U-Transformation vollzogen und die Gitterkonstante beträgt $6.7071a_0$. Die Muffin-Tin-Radien der Cu-Atome sind um 11% verkleinert und werden darüberhinaus in den Rechnungen nicht weiter eingeschränkt. Die Zellform der interstitiellen Zelle ist aufgrund der Position würfelförmig und die Zellen werden für jede Verschiebung neu berechnet. Der Fit für die Energie Kurve (in rot) ist 2ter Ordnung, was für kleine Verschiebungen gerechtfertigt ist, so daß sich die Energieableitung als linear (blau und durchgezogen) ergeben muß. Die Hellmann-Feynman Kräfte sind in blau-gestrichelt gezeichnet. Obwohl beide Formen für die Kräfte in das gleiche Minimum für die nächsten Nachbarn bei 4% Verschiebung der Cu-Atome nach außen führen, ist auch hier die Übereinstimmung zwischen Energieableitung und Kraft weniger gut als für einfache Punktdefekte auf rein substitutionellen Plätzen. Allerdings reicht die erhaltene Genauigkeit aus, um zuverlässige Aussagen zur Minimumkonfiguration zu treffen.

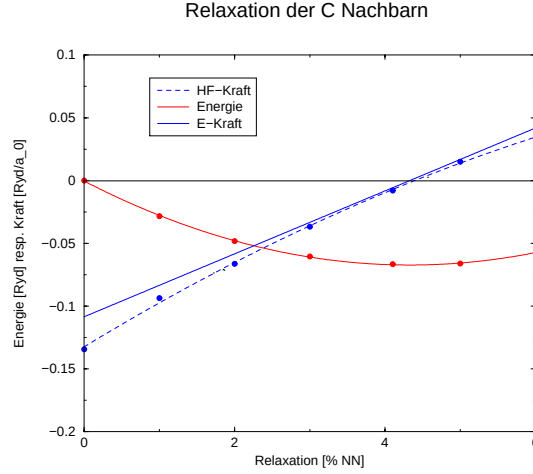


Abbildung 4.11: Auf der Abzisse ist die Verschiebung der nächsten Cu Nachbarn des C gezeigt. Auf der Ordinate befinden sich die Ergebnisse zur Hellmann-Feynman Kraft, die Ableitung der Energie und die Gesamtenergie.

4.4 Das Quasi-Newton Verfahren

Das Prinzip zum Auffinden eines Minimums eines gegebenen Funktionals ist ein altes, immer wiederkehrendes Problem. Deshalb haben die Formeln, die im weiteren abgeleitet werden, einen allgemeingültigen Charakter. Die Fragestellung ist gleichbedeutend mit der Auffindung der Nullstellen der Hellmann-Feynman-Kräfte $\vec{\mathbf{F}}$ (siehe Abschnitt (4.1)):

$$\vec{\mathbf{F}}(\vec{R}) = -\frac{d}{d\vec{R}}E_0(\vec{R}) \text{ und } \vec{\mathbf{F}}(\vec{R}_0) = 0. \quad (4.42)$$

Dabei ist $\vec{R}$ die Gesamtheit aller Kernkoordinaten ($\vec{R}^1, \vec{R}^2, \dots, \vec{R}^N$) und $\vec{R}_0$ demzufolge der 'Supervektor' für die Minimum-Positionen. Somit sind die Nullstellen $\vec{R}_0^i (i = 1, \dots, N)$ einer hochdimensionalen, nichtlinearen Abbildung $\vec{\mathbf{F}}(\vec{R})$ zu finden. Die Dimension dieses Funktionals ist $3N$. Funktional und Fixpunkt werden im Folgenden durch $F(x)$, bzw x_0 , die Dimension des Gleichungssystems mit N_x , gekennzeichnet. Wir definieren ein neues Funktional $\mathbf{F}(x)$, das sich als handlicher herausstellen wird:

$$\mathbf{F}(x) = F(x) - x, \quad (4.43)$$

und somit soll gelten

$$\mathbf{F}(x_0) = F(x_0) - x_0 = 0. \quad (4.44)$$

Das einfachste numerische, iterative Verfahren zur Lösung eines solchen Nullstellenproblems ist das 'simple mixing', ein stabiles, aber langsames Verfahren, da es nur linear

konvergiert. Ist man in der Lage die Jakobi-Matrix $J(x) = \frac{d}{dx}\mathbf{F}(x)$, bzw. die Inverse Jakobi-Matrix $J(x)^{-1} : \Delta x = J(x)^{-1}\Delta\mathbf{F}(x)$ zu berechnen, so bietet sich die Methode nach Newton-Raphson an, deren großer Vorteil ihre quadratische Konvergenz ist. Nachteilig ist der geringe Konvergenzradius und die Tatsache, daß der Jacobian J invertiert werden muß. Der dafür benötigte Aufwand skaliert mit N_x^3 . In unserem Fall ist es nicht möglich, die Jacobi-Matrix bzw. die inverse Jacobi-Matrix mit vertretbarem numerischen Aufwand zu berechnen, da die Dimension selbst für kleine Cluster schnell in der Größenordnung von 10^2 liegt. (Die Gruppentheorie ist bei der Implementierung nicht direkt berücksichtigt worden). Es bieten sich Quasi-Newton-Verfahren an, welche die Nullstelle x_0 und den inversen Jacobian J^{-1} simultan iterativ bestimmen. Quasi-Newton-Verfahren konvergieren superlinear mit der Anzahl der Freiheitsgrade, haben im allgemeinen einen größeren Konvergenzradius als die Newton-Raphson Methode und vermeiden die Invertierung der Jacobi-Matrix J .

Einen guten Überblick über verschiedene Optimierungsmethoden findet sich in [Fle87]. In der vorliegenden Arbeit ist das Broyden Verfahren nach Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno angewendet worden, d.h. die inverse Jacobi-Matrix der Iterationstiefe m wird wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
(J^m)^{-1} &= -\alpha \mathbf{1} + \sum_{i=2}^m \{ |u^i\rangle\langle v^i| - |y^i\rangle\langle w^i| - |w^i\rangle\langle y^i| \}, \\
\text{wobei } |u^i\rangle &= |\Delta x^i\rangle, \\
|y^i\rangle &= \frac{|\Delta x^i\rangle}{\langle \Delta x^i | \Delta \mathbf{F}^i \rangle}, \\
|w^i\rangle &= (J^{i-1})^{-1} |\Delta \mathbf{F}^i\rangle \\
&= -\alpha |\Delta \mathbf{F}^i\rangle + \sum_{j=2}^{i-1} |u^j\rangle\langle v^j| \Delta \mathbf{F}^i \\
&\quad - \sum_{j=2}^{i-1} |y^j\rangle\langle w^j| \Delta \mathbf{F}^i - \sum_{j=2}^{i-1} |w^j\rangle\langle y^j| \Delta \mathbf{F}^i, \\
\text{und } |v^i\rangle &= |\Delta y^i\rangle \left(1 + \frac{\langle \Delta \mathbf{F}^i | \Delta w^i \rangle}{\langle \Delta x^i | \Delta \mathbf{F}^i \rangle} \right). \tag{4.45}
\end{aligned}$$

Im Falle der atomaren Strukturrelaxation sind drei Dinge für die Konvergenz entscheidend:

1. Die Wahl der Schrittweite α für den ersten Schritt.
2. Die separable Jacobi-Matrix muß immer negativ definit sein.
3. Die elektronische HF-Kraft muß hinreichend auskonvergiert sein.

Die Schrittweite für den ersten Schritt wird durch die Start-Jacobi-Matrix festgelegt. Diese wird durch den Mischungsparameter α bestimmt:

$$\vec{R}_2^\mu = \vec{R}_1^\mu + \underbrace{\alpha \vec{F}_1^\mu}_{\Delta \vec{R}_2^\mu} \quad (4.46)$$

Optimale Mischungsparameter unterscheiden sich stark für verschiedene Systeme. Auf den ersten Blick ist keine Systematik zu erkennen.

Nach einem Vorschlag von Weinert wird die experimentell bestimmte Debye-Temperatur θ_D benutzt, um den Mischungsparameter festzulegen. θ_D legt die maximale Debeyefrequenz ω_D fest. So kann man einen harmonischen Einstein-Oszillator definieren, der mit der Phononfrequenz ω_D schwingt und diagonal in den Koordinaten $\Delta \vec{R}^\mu$ ist, das heißt:

$$\hbar \omega_D = k_B \theta_D, \quad (4.47)$$

$$E(..., \vec{R}^\mu, ...) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \langle \Delta \vec{R}^\mu | M^\mu \omega_D^2 | \Delta \vec{R}^\mu \rangle, \quad (4.48)$$

$$\Rightarrow \vec{F}^\mu = M^\mu \omega_D^2 \Delta \vec{R}^\mu = \frac{M^\mu k_B^2 \theta_D^2}{\hbar^2} \Delta \vec{R}^\mu. \quad (4.49)$$

k_B ist die Boltzmannkonstante. Man versucht nun, im ersten Schritt ins Energieminimum dieses Oszillators zu springen. Daraus folgt:

$$\Delta \vec{R}^\mu = \frac{\hbar^2}{M^\mu k_B^2 \omega_D^2} \vec{F}^\mu. \quad (4.50)$$

Für die Wahl eines Mischungsparameters wird die größte vorkommende Atommasse $M = \max_{\mu} M^\mu$ gewählt. Außerdem wird die Schlittlänge $\Delta \vec{R}^\mu$ nach oben begrenzt. In den Rechnungen der vorliegenden Arbeit wurde dazu typischerweise eine maximale Relaxation in Bohrschen Radien für ΔR_{max} eingesetzt. Es ergibt sich:

$$\alpha = \min_{\mu} \left\{ \frac{\Delta R_{max}}{\|\vec{F}^\mu\|}, \frac{\hbar^2}{M k_B^2 \theta_D^2} \right\}. \quad (4.51)$$

Bei der Minimumsuche muß die separable inverse Jacobi-Matrix in jeder Iteration negativ definit sein. Dies wird durch folgende Bedingung gesichert:

$$\langle \Delta x_i | \Delta \mathbf{F}_i \rangle = \sum_{\mu} \langle \Delta \vec{R}_i^\mu | \Delta \vec{F}_i^\mu \rangle < 0 \quad (4.52)$$

Damit wird sichergestellt, das die Verschiebung in Richtung der Kraft verläuft, was physikalisch der einzig sinnvolle Weg ist. Ist die Bedingung (4.52) nicht gewährleistet, wird mit

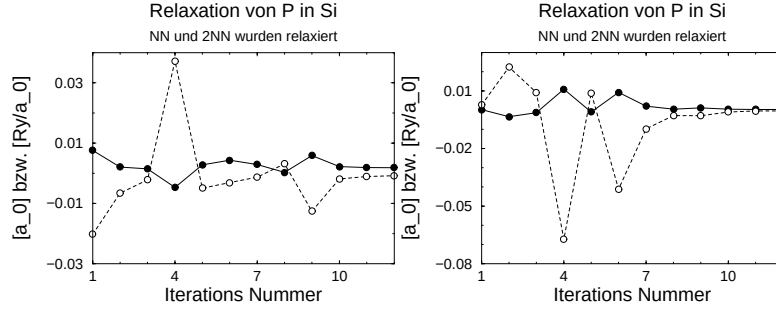


Abbildung 4.12: Auf der Abzisse ist die Tiefe der Iteration gegenüber der Auslenkung aus den Idealpositionen (durchgezogen) und den Kräften (gestrichelt) auf der Ordinate aufgetragen. Es sind nur die Änderungen der X-Komponenten der Koordinaten der repräsentativen Atome in Einheiten von Bohrschen Radien a_0 bzw. die X-Komponenten der Kräfte im Plot berücksichtigt worden. In dieser Rechnung wurde die Relaxation der nächsten (linkes Bild) und übernächsten Nachbarn (rechtes Bild) zugelassen. Diese bilden in T_d -Symmetrie jeweils eine Schale.

einem Gradientenschritt von den aktuellen Koordinaten und Kräften neu gestartet.

Eine weitere plausible Voraussetzung für die Konvergenz ist eine hinreichend gute Konvergenz der Elektronenstruktur, um die Kräfte genau genug berechnen zu können. In der Regel reicht dazu ein RMS-Error von 10^{-5} aus.

Es sollen Testrechnungen zur Relaxation mittels des Quasi-Newton-Verfahrens vorgestellt werden. Dafür wurde ein Phosphor-Atom in einen Siliziumkristall eingebettet. Es sind keine großen Verschiebungen der Nachbaratome zu erwarten, da Phosphor aufgrund des geringen Größenunterschieds zu Si keine große Störung darstellt.

Für die Rechnung wurden 59 gestörte Potentiale, das entspricht 29 Atomen, berücksichtigt, und es wurde ein $l_{max} = 3$ gewählt. Als Gitterkonstante von Si wurde die KKR-FP Gitterkonstante von $a = 5.105\text{\AA}$ angenommen. Die Punktgruppe ist die T_d -Gruppe, da kein Zustand in der Bandlücke besetzt wurde und sich deshalb kein Jahn-Teller-Effekt ergeben kann. Der Muffin-Tin-Radius wurde um 30% verkleinert und die Zelleinteilung blieb in den Rechnungen unverändert. Die Relaxationen wurden mit der U-Transformation durchgeführt. Es wird gezeigt, wie lange das Verfahren ausgehend von bereits relaxierten nächsten Nachbarn braucht, um Minima für weitere Atomschalen zu finden. Dafür ist ausgehend von den gefundenen Minima für die nächsten Nachbarn das Verfahren neu gestartet worden, wobei jetzt zusätzlich die übernächsten Nachbarn zur Relaxation zugelassen werden. Durch diese Relaxation werden die Positionen für die nächsten Nachbarn modifiziert. In T_d -Symmetrie entspricht dies einer Relaxation von 2 Schalen. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß bei Erreichen der Konvergenz der Abstand des repräsentativen nächsten

Nachbaratoms zum Phosphor in X-Richtung $-0.248180[a_0]$ anstatt $-0.25[a_0]$ auf den Idealpositionen beträgt. In Abbildung 4.12 sind nur die Auslenkungen aus den Idealpositionen Δx aufgetragen. Die Relaxation in Einheiten des nächsten Nachbarabstandes ist -0.728% . Die Restkraft in diese Richtung beträgt noch $-0.8042 \frac{mRy}{a_B}$. Für die übernächsten Nachbarn ergibt sich analog (nur für die X-Richtung) eine Relaxation von -0.156% und eine Restkraft von $-0.3870 \frac{mRy}{a_B}$. Die X-Positionen des repräsentativen übernächsten Nachbaratoms wurde bestimmt zu: $-0.4996100[a_0]$ vs. $-0.5[a_0]$. Allgemein wird für alle Rechnungen angenommen, daß Kräfte hinreichend konvergiert sind, wenn die kartesischen Komponenten kleiner $1 \frac{mRy}{a_B}$ sind. Insgesamt ist an diesem Beispiel erkennbar, daß die Funktionsweise des Verfahrens gewährleistet ist, aber die Konvergenz leider auch mit einem hohen Rechenaufwand verbunden ist. Detailliertere Testrechnungen finden sich in [H99].

Kapitel 5

Die Hyperfeinwechselwirkungen

Dieses Kapitel ist der Beschreibung von Isomerieverschiebungen, Hyperfeinfeldern und elektrischen Feldgradienten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gewidmet. Diese Größen sind experimentell zugängliche Observable, die mit kernphysikalischen Methoden gemessen werden können und über die Hyperfeinwechselwirkung Auskunft über die elektronische Struktur des Gesamtzustandes liefern, die wiederum mit Ergebnissen von *ab initio* Rechnungen verglichen werden können.

Im weiteren wird von einer Beschreibung im Eielektronen-Bild ausgegangen, das heißt die im Folgenden aufgeführte Wellenfunktion $|\Psi^0\rangle$ ist eine Slaterdeterminante aus Einteilchenlösungen der Kohn-Sham Gleichungen des elektronischen Systems. Generell basiert die Hyperfeinwechselwirkung (*HFS*) für Atome, Moleküle oder Festkörper auf der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomkernen, die über die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit einem punktförmigen Kern hinausgeht. Der Hamiltonoperator dieser Wechselwirkung kann nach Schwartz [Sch55] durch eine Entwicklung nach Multipolen der Ordnung k ausgedrückt werden:

$$H_{HFS} = \sum_{k=0}^{k_{max}} T_n^k \otimes T_e^k, \quad (5.1)$$

wobei T_n^k und T_e^k sphärische Tensoroperatoren vom Rang k sind, die nur im elektronischen (e) und nuklearen (n) Unterraum wirken. Zudem beschreiben gerade k -Werte nur die Beiträge durch elektrische Multipole, wohingegen ungerade k magnetische Multipole beschreiben. Dies folgt aus dem Sachverhalt, daß Kernwellenfunktionen entweder rein gerade oder rein ungerade in Bezug auf die Inversionssymmetrie sind. In der Festkörperphysik sind meistens nur Terme von (5.1) bis $k_{max} = 2$ von Interesse. In der Regel reicht es aus, den Wechselwirkungsterm H_{HFS} in erster Ordnung Störungstheorie zu behandeln, da dieser sehr klein ist.

5.1 Die Isomerieverschiebung

Der Term $k = 0$ wird als Isomerieverschiebung bezeichnet. Diese beschreibt die elektrische Wechselwirkung der Elektronen mit dem Coulombpotential des Kerns $V_N(\vec{r})$, unter Berücksichtigung einer endlichen Kerngröße. Deshalb wird diese Wechselwirkung auch als Isotopieverschiebung oder chemische Verschiebung bezeichnet. Die Energiedifferenz berechnet sich zu [AAB⁺90]:

$$\Delta E_{IS} = \langle \Psi^0 | V_n + \frac{2Z}{r} | \Psi^0 \rangle \quad (5.2)$$

$$= \langle T_n^0 \rangle \langle \Psi^0 | \delta(r - r_n) | \Psi^0 \rangle \quad (5.3)$$

$$= \alpha n(r_n). \quad (5.4)$$

Dabei ist r_n der Kernradius des Kerns n , $n(r_n)$ die Ladungsdichte des Elektrons am Orte r_n , Z die Kernladungszahl des berücksichtigten Kernes und V_n enthält Informationen über das Potential bei Berücksichtigung eines endlichen Kernradius. In der Regel werden gute Ergebnisse in theoretischen Rechnungen erzielt, wenn man für nicht-relativistische Methoden r_n mit $r_n = 0$ identifiziert. Die Kalibrierungskonstante α enthält alle Informationen über das Potential des entsprechenden Kerns und wird in der Regel experimentell bestimmt. Eine Methode, mit der dieser Wert zugänglich ist, ist die **Mössbauerspektroskopie**.

5.2 Das Hyperfeinfeld

Der Term $k = 1$ steht für die Wechselwirkung des nuklearen, magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}_N = - \langle T_n^1 \rangle$ mit dem magnetischen Hyperfeinfeld $\vec{H}_{HF} = \langle T_e^1 \rangle$, das durch das Elektron am Kernort hervorgerufen wird. Das magnetische Dipolmoment (μ_N) des Kerns n verursacht ein nukleares Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{\mu}_N \times \frac{\vec{r}}{r^3} = \nabla_{\vec{r}} \times \frac{\vec{\mu}_N}{r}$. Daraus kann man leicht den Ausdruck für die Energiedifferenz ΔE_{HF} ableiten [AAB⁺90]:

$$\Delta E_{HF} = \langle \Psi^0 | (\vec{p} - \frac{\sqrt{2}}{c} \vec{A})^2 - p^2 + \mu_B \vec{\sigma} \nabla_{\vec{r}} \times \vec{A} | \Psi^0 \rangle \quad (5.5)$$

$$= -\frac{\sqrt{2}}{c} \langle \Psi^0 | \vec{p} \vec{A} + \vec{A} \vec{p} - \frac{\sqrt{2}}{c} A^2 + \mu_B \vec{\sigma} \nabla_{\vec{r}} \times \vec{A} | \Psi^0 \rangle. \quad (5.6)$$

Nach einigen algebraischen Umformungen und Definition des Bohrschen Magnetons $\mu_B = \frac{e}{m_e c}$ erhält man daraus drei Terme, die als Fermi-Kontakt-Term (ΔE_{HF}^1) [DEZD89][EDZD92], als dipolarer Term (ΔE_{HF}^2) [EDZD92] und als orbitaler Term (ΔE_{HF}^3) [AAB⁺90] bekannt

sind:

$$\Delta E_{HF}^1 = -\vec{\mu}_N \frac{8\pi}{3} \mu_B < \Psi^0 | \delta(\vec{r}) \vec{\sigma} | \Psi^0 > \quad (5.7)$$

$$\Delta E_{HF}^2 = \mu_B < \Psi^0 | \frac{1}{r^3} [\vec{\sigma} \vec{\mu}_N - 3(\vec{\sigma} \hat{r})(\vec{\mu}_N \hat{r})] | \Psi^0 > \quad (5.8)$$

$$\Delta E_{HF}^3 = -\vec{\mu}_N \frac{\sqrt{2}}{c} < \Psi^0 | \frac{1}{r^3} \vec{L} | \Psi^0 > . \quad (5.9)$$

Hierbei sind $\vec{\sigma}$ die Pauli-Matrizen und $\vec{L}$ ist der Drehimpulsoperator. In weiteren Betrachtungen wird der orbitale Term ΔE_{HF}^3 stets vernachlässigt, da dieser Beitrag klein ist. Außerdem wird ersichtlich, daß im Falle kubischer Symmetrie, der dipolare Anteil verschwindet. Unter diesen Voraussetzungen und wenn wir die z -Achse in Richtung des äußeren Magnetfeldes wählen, ergibt sich ΔE_{HF} [DEZD89] [EDZD92] bei Unterdrückung von μ_N zu:

$$\Delta E_{HF} = \Delta E_{HF}^1 = \frac{8\pi}{3} \mu_B m(0). \quad (5.10)$$

Das bedeutet, daß bis auf einen Vorfaktor von $\frac{8\pi}{3} \mu_B$ der Fermi-Kontakt-Term durch die Magnetisierung der Elektronen am Kernort $\vec{r}_n = 0$ gegeben ist. Hat das System keine kubische Symmetrie verschwindet der dipolare Term im allgemeinen nicht, sondern die Hyperfeinwechselwirkung ist dann ein richtungsabhängiger Tensor 2. Stufe, den man auf Diagonalform bringen kann. Im Experiment kann durch die Auszeichnung der Hauptachsen, der dipolare Term, der nach wie vor einen Beitrag zu den Diagonalelementen liefert, gesondert bestimmt werden. Der Fermi-Kontakt-Term dominiert jedoch im allgemeinen und reicht meist zur Beschreibung des Hyperfeinfeldes aus.

5.3 Der elektrische Feldgradient

Der Term $k = 2$ der Elektronen beschreibt die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten $\mathbf{V} = < T_e^2 >$ mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment $\mathbf{Q} = < T_n^2 >$, welches durch die Ladungsverteilung im Kern bestimmt ist. Der elektrische Feldgradient $\mathbf{V}$ ist ein Tensor aus zweiten Ortsableitungen des Coulombpotentials $V(\vec{r})$ der Elektronen am betrachteten Kernort $\vec{r} = 0$ und wie folgt definiert [Her85], [BSH85]:

$$V_{\alpha\beta} = \left\{ \frac{\partial V_{coul}}{\partial \alpha \partial \beta} - \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} \right\} \bigg|_{\vec{r}=0} \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (5.11)$$

Dieser Tensor ist symmetrisch und spurfrei, das heißt:

$$V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0 \quad (5.12)$$

Daraus folgt, daß 5 Parameter zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten ausreichen. Davon stellen drei die Eulerschen Winkel im kartesischen Koordinatensystem dar. Durch eine Hauptachsentransformation wird daher die Zahl der unabhängigen Parameter auf zwei reduziert, da der Tensor spurfrei ist. Es wird zur Charakterisierung der größte Eigenwert $V_{zz}(|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|)$ und der Asymmetrieparameter [WAMS92]

$$\eta = \left| \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \right| \quad (5.13)$$

benutzt, wobei x, y, z Hauptachsenrichtungen bezeichnen. Bei Punktdefekte auf substitutionellen Plätzen in Kristallen mit kubischer Symmetrie verschwindet in der Regel der elektrische Feldgradient aus Symmetriegründen. Eine Ausnahme bilden zum Beispiel Jahn-Teller-Verzerrungen, die durch die Aufhebung der Entartung von elektronischen Zuständen entstehen und lokal die Symmetrie erniedrigen. Für die Berechnung des elektrischen Feldgradienten nach Gleichung (5.11) geht man von der Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen (siehe 3.27) aus. Aus der Darstellung nach Gleichung (4.13) für die Entwicklungskoeffizienten $V_L(r)$ folgt, daß für $\vec{r} \rightarrow 0$, $V_L(r)$ wie r^l gegen 0 strebt, da sich für kleine r die Ladungsdichte $n_L(r)$ wie r^l verhält. Daraus folgt, daß sich der elektrische Feldgradient (EFG) aus einer Linearkombination der $l = 2$ Komponenten ($\tilde{V}_{2,m}$) des Coulombpotentials am Kernort ergibt, das heißt:

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{m=-2}^2 \tilde{V}_{2,m}(0) \partial_\alpha \partial_\beta (r^2 Y_{2,m}(\hat{r})), \quad (5.14)$$

wobei

$$\tilde{V}_{2,m}(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{V_{2,m}(r)}{r^2}. \quad (5.15)$$

Die noch zu bestimmenden Koeffizienten $\tilde{V}_{2,m}(0)$ berechnen sich durch Gleichung (5.15) und (4.13) aus einer Integration über die Quadrupolladungsdichte $n_{2,m}(r)$ bis zu einem Referenzradius R_{ref} und der Auswertung der Quadrupolkomponente des Coulomb-Potentials an diesem Radius [Dri91]:

$$\tilde{V}_{2,m}(0) = I_1 + I_2, \quad (5.16)$$

$$I_1 = \frac{8\pi}{5} \int_0^{R_{ref}} r'^2 dr' \frac{n_{2,m}(r')}{r'^3}, \quad (5.17)$$

$$I_2 = \frac{V_{2,m}(R_{ref})}{R_{ref}^2} - \frac{8\pi}{5} \int_0^{R_{ref}} r'^2 dr' \frac{r'^2}{R_{ref}^5} n_{2,m}(r'). \quad (5.18)$$

Der Referenzradius wird typischer Weise mit dem einbeschriebenen Radius der Zelle identifiziert. Der erste Term I_1 wird intra-atomarer Beitrag genannt und der Integrand $\frac{n_{2,m}(r')}{r'^3} \simeq$

$\frac{1}{r'}$ liefert sehr hohe Beiträge für die kernnahen Abstände, wobei in der Regel der Bereich der ersten Rumpfoszillation der Wellenfunktionen entscheidend ist. Wird die radiale Greensche Funktion definiert:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{LL'}^n(r, r'; E) = & \sqrt{E} \delta_{LL'} \sum_{L''} R_{LL''}^n(r_{<}; E) H_{L'L''}^n(r_{>}; E) \\ & + \sum_{L''L'''} R_{LL''}^n(r; E) G_{L''L'''}^{nn'}(E) R_{L'L'''}^{n'}(r'; E), \end{aligned} \quad (5.19)$$

mit $r_{<} = \min(r, r')$ und $r_{>} = \max(r, r')$, so erhält man eine Beziehung für die Ladungsdichtekoeffizienten $n_L(r)$:

$$n_L(r) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_0^{E_f} dE \sum_{L'L''} \tilde{G}_{LL'}^n(r, r; E) C_{LL'L''}. \quad (5.20)$$

Erkennbar an Gleichung (5.20) sind Auswahlregeln für Drehimpulskopplungen in der Summation in Folge der Gauntkoeffizienten. Für $l_{max} = 3$ dürfen nur (p-p)-, (d-d)-, (f-f)-, (s-d)- und (p-f)-Beiträge der radialen Greenschen Funktion $\tilde{G}_{LL'}^n(r, r'; E)$ zur $l = 2$ Ladungsdichte $n_{2,m}(r)$ beitragen. Die gemischten Terme sind dabei im Allgemeinen sehr klein. Der extra-atomare Beitrag I_2 aus Gleichung (5.16) liefert nur für solche Elemente einen für den EFG entscheidenden Beitrag, die keine Rumpfoszillationen der Valenzwellenfunktionen zeigt. Ein Beispiel ist Be, dessen $2p$ -Wellenfunktionen knotenfrei sind. Experimentell zugänglich ist die Quadrupolkopplungskonstante ν , die proportional zum größten Tensor element $\mathbf{V}_{zz}$ des auf Hauptachsen transformierten elektrischen Feldgradienten $\mathbf{V}_{\alpha\alpha}$, ist:

$$\nu = \frac{eQ\mathbf{V}_{zz}}{h}, \quad (5.21)$$

wobei Q das Kernquadrupolmoment bezeichnet. Dieses ist eine reine Kerngröße und gibt die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelgestalt an.

Betrachtet man ein Defektpaar in einem Halbleiter entlang der (111)-Richtung im Zinkblendegitter und bezeichnet diese als z -Richtung, kann abgeleitet werden, daß der Beitrag I_1 zum elektrischen Feldgradienten proportional zur Anisotropieladung ΔN ist [BSD88]. Dominiert die p-Anisotropie (ΔN_p), bedeutet das beispielsweise:

$$\mathbf{V}_{zz} \simeq \Delta N_p(E_F) = \int_0^{E_F} dE' \frac{1}{2} (n_{p_x}(E') + n_{p_y}(E')) - n_{p_z}(E') \quad (5.22)$$

$$= \frac{1}{2} (N_{p_x}(E_F) + N_{p_y}(E_F)) - N_{p_z}(E_F), \quad (5.23)$$

wobei die Integration über die Energie E' bis zum höchsten besetzten Zustand E_F geht. Eine analoge Formulierung kann im Fall einer dominierenden d-Anisotropie (ΔN_d) gefunden

werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{zz} \simeq \Delta N_d(E_F) &= \int_0^{E_F} dE' n_{d_{x^2-y^2}}(E') + n_{d_{xy}}(E') \\ &\quad - \frac{1}{2}(n_{d_{xz}}(E') + n_{d_{yz}}(E')) - n_{d_{z^2}}(E') \end{aligned} \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} &= N_{d_{x^2-y^2}}(E_F) + N_{d_{xy}}(E_F) \\ &\quad - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}}(E_F) + N_{d_{yz}}(E_F)) - N_{d_{z^2}}(E_F). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Die entsprechenden Projektionen der Zustandsdichten $n_{p_\alpha}(E')$, $\alpha = x, y, z$ bzw. $n_{d_\beta}(E')$, $\beta = x^2 - z^2, xy, xz, yz, z^2$ entlang der betrachteten Achsen müssen im Vielfachstreubeitrag und im Einzelstreubeitrag durchgeführt werden. Die Einzelstreubeiträge zu den Zustandsdichten können mit Hilfe der Projektionsoperatoren in die irreduziblen Darstellungen (siehe Abschnitt (3.5.4)) berechnet werden, die Vielfachstreubeiträge in ähnlicher Weise, indem in der strukturellen Greenfunktion für jede Energie nur die Blöcke mit den entsprechenden irreduziblen Darstellungen berücksichtigt werden. Das bedeutet, da zum Beispiel in der C_{3v} -Punktgruppe nur Projektionen in den A_1 und E Unterräumen Beiträge zur Zustandsdichte liefern, daß durch Ausblenden zum Beispiel des E -Unterraumes, nur s , p_z und d_{z^2} -Anteile zur Zustandsdichte beitragen. Auf diese Art und Weise kann eine Zerlegung der Zustandsdichte in (lm) -Komponenten erreicht werden. Müssen beide Beiträge berücksichtigt werden, so bedeutet dies: $\mathbf{V}_{zz} = a \times \Delta N_p(E) + b \times \Delta N_d(E)$. Die Proportionalitätsfaktoren a, b sind durch Radialintegrale über Funktionen in Abhängigkeit der radialen Ladungsdichte $n_L(r)$ gegeben. Die Proportionalität des EFG zur Anisotropieladung kann durch einen LCAO Ansatz verstanden werden. Dazu werden unter der Annahme eines Zentralpotentials die Wellenfunktionen $|\psi_E\rangle$ nach lokalen energieunabhängigen, normierten Basisfunktionen $|\phi_{m,\vec{R}}\rangle$ entwickelt, wobei m das Orbital ($m = 0, 1, 2 \simeq s, p, d$) und $\vec{R}$ den zugehörigen Platz kennzeichnet:

$$|\psi_E\rangle = \sum_{\vec{R},m} a_{\vec{R},m}(E) |\phi_{m,\vec{R}}\rangle. \quad (5.26)$$

Zur Berechnung des Feldgradiententensors $\mathbf{V}_{\alpha\beta}$ werden nur lokale Beiträge am Platz $\vec{R}$ berücksichtigt, so daß:

$$\mathbf{V}_{\alpha\beta} = 2 \sum_m \sum_{m'} n_{mm'} \langle \phi_{\vec{R}m} | \frac{\partial^2 V(r)}{\partial \alpha \partial \beta} | \phi_{\vec{R}m'} \rangle, \quad (5.27)$$

mit der Orbitalbesetzung

$$n_{mm'} = \int^{E_f} dE a_{\vec{R},m}^*(E) a_{\vec{R},m'}(E) \quad (5.28)$$

ist [FFP95], [PFP90]. Unter Ausnutzung von Gleichung (5.15) und der Normierung $\phi_{m,\vec{R}}$ läßt sich das Skalarprodukt (5.28) durch energieunabhängige Radialintegrale $I_{ll'}$ ausdrücken:

$$I_{ll} = \int_0^{R_{WS}} r^2 \frac{|\phi_l(r)|^2}{r^3} dr, \quad (5.29)$$

die im wesentlichen atomaren Charakter besitzen und unabhängig von der Umgebung des Atoms sind. Damit ist der elektrische Feldgradient für ein vorgegebenes Sondenatom proportional zum Integral über die Orbitalbesetzung:

$$\mathbf{V}_{\alpha\beta} \simeq \sum_m \int^{E_f} dE |a_{\vec{R},m}^*(E)|^2. \quad (5.30)$$

Damit wird der elektrische Feldgradient durch verschiedene Prozesse beeinflusst. Eine Hybridisierung der Valenzzustände der Sonde mit den Wellenfunktionen der Nachbaratome führt zu einer Anisotropie der Ladungsverteilung. Die elektronischen Zustände der Sonde werden infolge zu höheren oder niedrigeren Energien verschoben. Dieser Effekt der Populationänderung ist besonders wichtig, wenn dabei besetzte Zustände teilweise entleert oder unbesetzte Zustände teilweise besetzt werden. Der Effekt ist in der Regel richtungsabhängig, so daß sich eine Anisotropie der Ladungsverteilung ergibt. Ein zweiter Mechanismus, der zur Anisotropie beiträgt, ist die Polarisierung der Rump fzustände ohne daß sich dabei die Besetzungszahlen der Zustände merklich ändern. Der Überlapp der Rumpfwellenfunktionen ist selbstverständlich für diese, am Kern lokalisierten elektronischen Zustände nicht gegeben und deshalb ist nur der Effekt der Polarisierung für Rump fzustände von Bedeutung. Die Populationen können hingegen direkt durch Hybridisierungen geändert werden. Für die Valenzzustände dominiert dadurch der Anteil durch die Änderung der Population.

Kapitel 6

Cd-Komplexe in Si und Ge

In diesem Kapitel werden Rechnungen zu verschiedenen Komplexen mit der PAC-Sonde Cd in Silizium und Germanium vorgestellt.

Die Motivation solche Strukturen zu untersuchen, geht von dem experimentellen Befund aus, daß es widersprüchliche Interpretationen der elektrischen Feldgradienten für Cd-Komplexe in Ge gibt [Sie98] [HSZ98] [ZSH⁺97] [FVP90], so daß Dichtefunktionalrechnungen einen wichtigen Beitrag zur Klärung der Verhältnisse leisten können. Die Art der Experimente und die damit erzielten Aussagen über die Defektkomplexe sind sehr unterschiedlich, so daß wir hier kurz die angewandten Methoden diskutieren. Prinzipiell können verschiedene Meßmethoden darauf abzielen, die Mechanismen der Defektbildung zu studieren. Die einfachste Form von Defekten, an denen keine Fremdatome beteiligt sind, werden als intrinsisch bezeichnet. Kernphysikalische Methoden zu intrinsischen Defekten bedingen in den meisten Fällen die Implantation von geeigneten Sonden. Da es aber durch die Implantation zur Zerstörung der Kristallstruktur kommt, sind aufbauend Ausheilverfahren notwendig. Es kann dabei zur Bildung von Komplexen zwischen dem Sondenatom und intrinsischen Störstellen kommen. Eine implantierte Sonde ist selten isoelektronisch und stellt in der Regel eine Akzeptor oder Donator-Störstelle im Halbleiter dar. Somit ist, durch Coulombanziehung, die Anlagerung einer im Kristall bereits vorhandenen, geladenen Störstelle, die intrinsischer Natur sein kann, energetisch begünstigt. Die oben aufgeführten experimentellen Arbeiten beinhalten alle kernphysikalische Messungen auf Grundlage der gestörten Winkelkorrelation (PAC) mit der ^{111}In Sonde. In diesen Messungen ist die Implantation des radioaktiven Mutter-Isotops ^{111}In gewählt worden. Das Zerfallsschema von ^{111}In und das Prinzip der PAC-Messung ist in der Abbildung (6.1) veranschaulicht. Der “Electron Capture” (EC) Prozeß wandelt den ^{111}In Kern in einen angeregten ^{111}Cd -Tochterkern um. Befindet sich dieser in nicht kubischer Umgebung, was beispielsweise bei

Komplexbildung der Fall sein kann, so kommt es zu einer nicht-verschwindenden Energieaufspaltung durch Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment (Q) und dem elektrischen Feldgradienten (EFG). Notwendig für die Möglichkeit der Messung des EFG ist, daß das Sondenatom über eine $\gamma - \gamma$ -Kaskade zerfällt und das Zwischenniveau dieser Kaskade zum einen ein genügend großes Quadrupolmoment Q besitzt, und zum anderen eine ausreichend lange Halbwertszeit $T_{\frac{1}{2}}$ aufweist. Nach der Emission des ersten Quants γ_1 befindet sich der Kern des Sondenatoms im Zwischenzustand der Kaskade. Nun gibt es aus Gründen der Spinerhaltung bzgl. der Emissionsrichtung des ersten γ -Quants eine räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Emissionsrichtung des zweiten γ -Quants (γ_2). Für verschiedene Winkel zwischen den Emissionsrichtungen von γ_1 zu γ_2 gibt es also verschiedene Wahrscheinlichkeiten. Daher spricht man von Winkelkorrelation. Anschaulich kann man sich die Emissionswahrscheinlichkeit des γ_2 bzgl. γ_1 im einfachsten nichttrivialen Fall als eine Keule vorstellen, die sogenannte Emissionskeule (siehe Abbildung (6.2)). Wirkt auf den Spin des Sondenatoms, während es sich im Zwischenzustand befindet, kein EFG ein, bleibt diese Emissionskeule mit der Zeit stabil. In diesem Fall handelt es sich um eine ungestörte Winkelkorrelation. Mit zwei γ -Detektoren, von denen der eine nur γ_1 und der andere nur γ_2 -Teilchen meldet, und die an eine Koinzidenzschaltung gekoppelt sind, die auch noch die Zeit zwischen dem Ansprechen des ersten und des zweiten Detektors aufnimmt, kann man dann die exponentiell abfallende Lebensdauerkurve $N(t)$ des Zwischenniveaus aufnehmen. Nun wirkt jedoch auf den Spin des Sondenatoms, während es sich im Zwischenzustand befindet, ein EFG ein. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem EFG und dem Quadrupolmoment Q kommt es zu einer Präzession des Kernspins im Zwischenniveau und somit wird auch die Emissionskeule mit der Zeit gedreht, sie kreiselt. In diesem Fall handelt es sich um die gestörte Winkelkorrelation, oder eben PAC. Bei Verwendung derselben Detektorkombination wie oben sieht man dann diese Kreiselbewegung

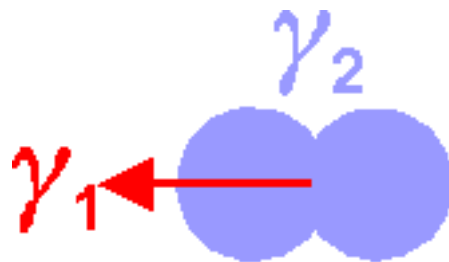


Abbildung 6.2: Darstellung der Emissionskeule. Zu sehen ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Emissionsrichtung von γ_2 bei Emission von γ_1 in Richtung des roten Pfeils.

als eine Modulation der Lebensdauerkurve mit eben der Kreiselfrequenz. Diese Modulation wird aus der Lebensdauerkurve $N(t)$ extrahiert und als PAC-Zeitspektrum $R(t)$ bezeichnet. Dies geschieht, in dem der exponentielle Abfall und die Einflüsse der Detektorgeometrie eliminiert werden. Das PAC-Zeitspektrum $R(t)$ für einen einzelnen EFG hat die Form:

$$R(t) = s_0 + \sum_{n=1}^3 s_n \sin \omega_n t \quad (6.1)$$

Die Frequenzen ω_n können somit durch Fourieranalyse $F(\omega)$ erhalten werden. Da die Kreiselfrequenz¹ $\omega_3 = h\nu$ proportional zur Quadrupolkopplungskonstante ist, kann man (bei bekanntem Quadrupolmoment Q) aus der Messung der Frequenz ω_3 den EFG (V_{zz}) und aus der Winkelkorrelation den Asymmetrieparameter (η) bestimmen.

Nach der Implantation und Ausheilung kann man aus "reinen" PAC-Messungen keine weitergehende, Strukturinformationen über den Komplex erhalten und man ist auf ergänzende Untersuchungen angewiesen. Die Kombinationen von "Neutrino-Rückstoß-Experimenten" mit "Perturbed Angular Correlation" (PAC) Experimenten und "trapping"-Methoden ist ein geeignetes, umfangreiches Instrumentarium um detailliertere Aussagen zur Struktur und Bildung derartiger Komplexe zu erhalten. Einen guten Anhaltspunkt bieten die Untersuchungen durch die Implantation von Mössbauer-Kernen, wie ^{111}Sn . Die Rückstoßenergie von 29eV verlangt, daß sich das gebildete Frenkelpaar zunächst in unmittelbarer Umgebung der Sonde aufhält und sich ein Teil des Paares an den Tochterkern, je nach Temperatur und/oder Mobilität, anlagern kann. Ob jedoch die gebildeten Komplexe weiteren Relaxationsmechanismen unterworfen sind, kann auch aus diesen Messungen nur gefolgert werden, sofern sich der Asymmetrieparameter und/oder die Quadrupolkopplungskonstante in der PAC-Meßzeit ändert. Verläuft daher die Relaxation sehr schnell oder bevor die eigentliche PAC-Messung stattfindet, so kann keine weitere Information erhalten werden.

Letztendlich kann durch Aufheizen und Tempern der Probe ein temperaturabhängiges Auftreten des EFG erhalten werden. Da Komplexe unterschiedlich stabil und deren Komponenten unterschiedlich mobil sind, kann daraus auf die Zusammensetzung des Komplexes geschlossen werden.

Die ältesten PAC Messungen, die behaupten den elektrischen Feldgradienten des Cd-Leerstelle-Komplex in Ge identifiziert zu haben, sind von Feuser *et. al.* [FVP90]. In dieser Arbeit werden die temperaturabhängigen PAC-Experimente nach der Implantation der ^{111}In -Sonde und Ausheilung in n bzw. p vordotiertem Ge beschrieben. Das Ergebnis ist, so glauben die Autoren, ein vorliegender Defekt aus einem Cd-Atom und einer Leerstelle auf benachbarten, substitutionellen Plätzen, der eine Quadrupolkopplungskonstante

¹siehe Abbildung (6.1)

von $\nu = 415\text{MHz}$ erzeugt und demzufolge einen verschwindenden Asymmetrieparameter η hat. Darüberhinaus ist in dieser Arbeit ein zweiter EFG gemessen worden, der nicht eindeutig interpretiert werden konnte. Der zugehörige Komplex soll sich ebenfalls aus einem Cd-Atom, koordiniert mit einer Leerstelle, zusammensetzen. Das Cd-Atom soll auf einem interstitiellen Tetraederplatz in den Ge Kristall eingebaut, und mit einer Leerstelle auf einem benachbarten, substitutionellen-Platz koordiniert sein. Der Asymmetrieparameter η verschwindet für diesen Komplex ebenfalls und die Quadrupolkopplungskonstante ist $\nu = 52\text{MHz}$.

In Folgearbeiten haben Sielemann *et. al.* [Sie98] [HSZ98] [ZSH⁺97] in einer Kombination aus Mössbauerspektroskopie und PAC-Messung gezeigt, daß es unter Einbau des ^{111}Sn Isotops und nachfolgendem Zerfall zu ^{111}In , zu einer Frenkelpaarbildung kommt, die unter den gegebenen Umständen intrinsischer Natur in dotiertem Ge sein muß. Die Interpretation der zudem temperaturabhängigen Messungen läßt in dieser Arbeit die Bildung einer Leerstelle und eines Zwischengitteratoms als Frenkel-Paar zu. Die Eigenschaften und Form der anschließenden Koordination der Bestandteile des Paares mit der ^{111}In -Sonde kann in Abhängigkeit von der Temperatur des Kristalls und vom Ausheilverfahren mit gleichzeitiger Messung des EFG durch den weiteren Zerfall zum ^{111}Cd erhalten werden. Das erhaltene Ergebnis ist nicht mit den älteren Messungen von Feuser *et. al.* in Einklang zu bringen, denn es wurden nahezu gleiche Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparameter gemessen, aber die strukturelle Konfiguration mußte anders interpretiert werden. So wurde der niedrige elektrische Felgradient entsprechend ($\nu = 52\text{MHz}$) einem substitutionellen Komplex aus benachbartem Cd und Leerstelle zugeordnet. Die hohe Quadrupolkopplungskonstante hingegen einem Komplex, gebildet aus der Cd-Sonde auf einem substitutionellen Platz und einem Ge Zwischengitteratom in Nachbarschaft des Cd in (111)-Richtung. Die aufgeführten Experimente können zwar aufgrund der Temperaturabhängigkeit der EFG-Messung und der Verwendung von vordotierten Ge-Kristallen Aussagen über die elektronische Natur dieser Defekte treffen, jedoch ist der direkte Versuch, eventuelle Ladungszustände durch die Besetzung von Zuständen in der Bandlücke nachzuweisen, bisher nicht gelungen. Für ungepaarte Elektronen sind dazu prinzipiell Methoden, aufbauend auf der “Elektronen Spin Resonanz” (EPR) geeignet, die allerdings in Ge schwierig durchzuführen sind. Eine indirekte Möglichkeit ist eine Kombination aus PAC-Messung und “Deep Level Transient Spectroscopy” (DLTS) Untersuchungen, die durchgeführt worden ist [ZSH⁺97]. Diese Ergebnisse versuchen auf der einen Seite die These der Bildung eines substitutionellen Cd-Leerstelle Paares und auf der anderen Seite die Bildung eines Cd-Zwischengitteratoms zu unterstützen.

Im Falle des Si-Wirtskristalls sind die erhaltenen Meßergebnisse [DGR⁺87] [FMW⁺87]

[WDG⁺89] zu korrespondierenden Defekten weniger kontrovers, dafür aber auch etwas ungenauer. Diese Sachlage haben wir zum Anlaß genommen in gleicher Weise wie die Rechnungen in Ge auch Rechnungen für diese Defekte in Si durchzuführen. Die vorliegenden experimentellen Arbeiten zum elektrischen Feldgradienten von Defekten in Si sind älteren Datums und gemessen wurden unter anderem 2 verschiedene Quadrupolkopplungskonstanten $\nu_1 = 29\text{MHz}$, $\nu_2 = 451\text{MHz}$ mit Asymmetrieparameter $\eta = 0$. Die Interpretation von ν_2 ist dahingehend geführt, daß eine substitutionelle Struktur aus Cd und Leerstelle vorliegt. Für den zweiten Meßwert ν_1 ist allerdings sowohl eine Interpretation des *Cd*-Atoms mit einem Cluster aus Leerstellen [DGR⁺87], als auch ein Komplex gebildet aus Leerstelle und Cd-Atom unter Einwirkung von Sauerstoff ($\nu_1 = 28\text{MHz}$) [FMW⁺87] zu finden.

Aufgrund dieser experimentellen Widersprüche und Unsicherheiten ist die Berechnung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Cd-Komplexen in Silizium und Germanium von besonderem Interesse. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die lokal-relaxierte Struktur und die korrespondierende elektronische Konfiguration am Cd-Fremdatom gerichtet. Diese lokalen Eigenschaften bestimmen letztendlich den elektrischen Feldgradienten, der berechnet wird. In manchen Fällen induziert der Komplex elektronische Zustände in der Bandlücke von Si und Ge. Werden diese besetzt, so kann sich die lokale Gitterstruktur und damit der elektrische Feldgradient empfindlich ändern. Auch diese unterschiedlichen Besetzungsmöglichkeiten werden, sofern sie auftreten, untersucht. Da man durch aufwendige Rechnungen, die zur Klärung der Zuordnung weitere Informationen leisten können, zeitlich beschränkt ist, können wir nicht alle vorgeschlagenen Konfigurationen berechnen, sondern konzentrieren uns im folgenden auf die Wichtigsten. Das sind zum einen Rechnungen zum substitutionellen Cd-Leerstelle Komplex und zum anderen Untersuchungen zum Zwischengitteratom-Cd Komplex. Darüberhinaus soll ein weiterer Kandidat berechnet werden, der in den aufgeführten experimentellen Arbeiten bisher nicht erwähnt wurde, aber im Prinzip auch für möglich gehalten wird. Dieser Komplex wird gebildet aus einer Leerstelle und einem *Cd*-Atom, allerdings befindet sich die Sonde auf einem 'bond center'-Platz in direkter Koordination zu 2 "halben"-Leerstellen zu beiden Seiten des Cd in (111)-Richtung. Die in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen sind im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (LDA) durchgeführt worden. Die maximale Drehimpulsabschneidung beträgt $l_{max} = 4$. Relativistische Effekte bleiben unberücksichtigt, da dadurch in Ge die Bandlücke zu klein wird, um Bandlückenzustände in guter Näherung beschreiben zu können. Die Fermienergie des Wirtskristalls befindet sich, sofern nicht anders angegeben, am Valenzbandmaximum. Die falsche Lage der Fermienergie, die eine Folge der Drehimpulsabschneidung ist, wird durch eine Verschiebung und einen Normierungsfaktor für die Ladung ausgeglichen. Die Gitterkonstanten, die für die Idealkristalle zugrunde liegen, sind

aus 'KKR-full potential- $l_{max} = 4$ -LDA' Rechnungen [ASH⁺99] gewonnen. Das bedeutet für Si eine Gitterkonstante von $10.21a_0$ und für Ge $10.53a_0$. Der Muffin-Tin-Radius für die Zellen des Wirtskristalls wurde um etwa 16% für Si und 12% in Ge verkleinert. Für Ge wurden die Valenz d-Zustände exakt berücksichtigt, obwohl deren sphärische Näherung im Rahmen der 'Core'-Behandlung zu rechtfertigen ist. Dies ergibt aber hohe "Core"-Korrekturen zur Hellmann-Feynman Kraft (siehe Gleichung (4.20)), so daß davon Abstand genommen wurde. Das bedeutet, daß auch die Cd d-Zustände als echte Valenzzustände in Ge, aber auch in Si, behandelt sind. Das heißt, daß in der Regel mindestens 60 Energiepunkte mit einem maximalen Imaginärteil von 60 mRyd für die Valenzkontur in die Rechnungen eingehen, da diese bei $-1.7Ryd$ für Ge und bei $-1.2Ryd$ für Si gestartet wird. Die Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte in den Rechnungen zum Wirtskristall beträgt 30^3 für die volle Brillouinzone. Die Methode zur Durchführung der Gitterrelaxationen ist für jedes untersuchte System nach angepaßten Kriterien ausgewählt worden und darauf wird in den Unterabschnitten des Kapitels erneut im Detail eingegangen. Allerdings werden in der Regel interstitielle Positionen mit dem Verfahren der Brillouin-Zonen Integration berechnet und substitutionelle Defekte mit kleineren Verschiebungen mit der U-Transformation. Die Anzahl der Positionen im Cluster des Wirtskristall beträgt 76. Sind zusätzliche Positionen berücksichtigt, kann sich diese Zahl entsprechend erhöhen. Die zugrundeliegende Punktgruppe ist C_{3v} , da Defekt-Komplexe, die in (111)-Richtung orientiert sind, untersucht werden.

6.1 Die Doppel-Leerstelle in Si und Ge

Im Laufe der Untersuchung von Cd-Leerstelle Komplexen haben wir gefunden, daß die entsprechende elektronische Struktur eng mit dem Verständnis der elektronischen Niveaus der Doppel-Leerstelle verknüpft ist. Aus diesem Grund stellen wir im Vorgriff zu den Defektkomplexen einige elementare Eigenschaften der Doppel-Leerstelle in Si und Ge dar. Ein einfaches Molekül-Orbitalmodell wurde von Watkins *et. al.* [WC65] für die Doppel-Leerstelle vorgeschlagen. Wird ein Atompaar aus dem Idealkristall entnommen, so kann man sich die dadurch entstehenden aufgebrochenen sp_3 -Bindungen als "dangling bond"-artige Orbitale und die beteiligten Atome als ein Molekül vorstellen (siehe Abbildung (6.3)). In dem betrachteten Fall sind dies jeweils mit einem Elektron besetzte sp_3 -Zustände von 6 Wirtskristallatomen. Da durch das Entfernen der Atome gleichzeitig die Symmetrie des Systems erniedrigt wird, werden im zweiten Schritt aus den "dangling bonds" neue Linearkombinationen durch Hybridisierung der "dangling bonds" untereinander geformt, die symmetrieangepaßt sind und die wir in späteren Abschnitten dieser Arbeit als Ligandenor-

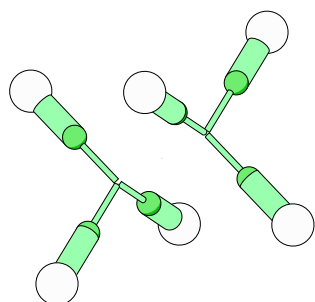


Abbildung 6.3: Die Doppel-Leerstelle und die Darstellung der aufgebrochenen sp_3 -Bindungen.

bitale bezeichnen wollen. Die Punktgruppe der Doppel-Leerstelle ist D_{3d} mit ausgezeichneter (111)-Richtung als z -Achse. Es muß eine neue Basis aus Orbitalfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der D_{3d} -Punktgruppe gefunden werden und diese kann aus Linearkombinationen aus der "alten" T_d -Basis für die Wirtsgitteratome erhalten werden. Die möglichen Linearkombinationen aus sp_3 -Wellenfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen sind durch die Symmetrieeoperationen ($E, 2C_3, 3C_2, I, 5S_6, 3\sigma_d$) der D_{3d} -Punktgruppe festgelegt. Zur weiteren Orientierung dient die Charaktertafel (6.1) der D_{3d} -Punktgruppe.

D_{3d}	E	C_3, C_3^2	$3C_2$	I	S_6, S_6^5	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	-2	1	0

Tabelle 6.1: Charaktertafel der D_{3d} -Punktgruppe.

Die Zustände für die irreduziblen Darstellungen bedeutet beispielsweise für die entsprechenden Wellenfunktionen:

1. A_{1g} : die Wellenfunktionen der Elektronen haben die volle Symmetrie der Doppel-Leerstelle.
2. A_{2u} : die Wellenfunktionen verhalten sich bezüglich den C_3 -Drehungen symmetrisch, aber bzgl. den C_2 -Drehungen (Index 2) und der Inversion (Index u) antisymmetrisch.
3. E_u : die Wellenfunktionen bilden zweifach entartete Zustände (E , ohne Spinentartung) und verhalten sich bezüglich der Inversion antisymmetrisch (Index u).

4. E_g : die Wellenfunktionen bilden zweifach entartete Zustände (E , ohne Spinentartung) und verhalten sich bezüglich der Inversion symmetrisch (= Index g).

Dazu sind in Abbildung (6.4), die aus den 'dangling bonds' D_{3d} -angepaßten Zustände, schematisch dargestellt. In dieser Abbildung sind die 'dangling bonds' mit sp_3 Charakter in die xy -Ebenen projiziert. Diese Ebenen verlaufen jeweils durch einen "3er Ring" von Atomen und sind mit $z > 0$ bzw. $z < 0$ gekennzeichnet. Zu beachten ist weiterhin, daß aus Symmetriegründen die Wellenfunktionen für einen "3er-Ring" bei $+z$ in der xy -Ebene um 60 Grad gegen die Andere (bei $-z$) gedreht sind. Wir betrachten, um die energetisch niedrigsten Zustände zu erhalten, Linearkombinationen mit bindendem Charakter. Aus Symmetrieüberlegungen folgt ferner, daß nur A_{1g} , A_{2u} , E_u und E_g -Zustände angemessene Kandidaten sind. Alle anderen Möglichkeiten haben stark antibindenden Charakter.

Der A_{1g} -Zustand als Zustand mit voller Symmetrie stellt eine Linearkombination aus sp_3 'dangling bonds' dar, wobei alle Wellenfunktionen gleiches Vorzeichen haben. Dieser Zustand ist zweifach entartet, wenn die Spinentartung berücksichtigt wird und muß der energetisch niedrigste Zustand sein. Dieser ist in der 1. Zeile von Abbildung (6.4) gezeichnet. Der A_{2u} -Zustand hingegen muß einen Vorzeichenwechsel der Wellenfunktionen unter Inversion und C_2 -Drehung aufweisen und erfordert somit, daß sich die Vorzeichen bei $z > 0$ von $z < 0$ unterscheiden. Dieser Zustand hat überwiegend bindenden Charakter, da die antibindenden Anteile über das Inversionszentrum hinweg nicht sehr groß sein sollten. Wie A_{1g} ist auch A_{2u} unter Berücksichtigung des Spins der Elektronen ein zweifach entarteter Zustand, aber mit einer etwas höheren Energie. Der folgende ist ein E_u Zustand. Ein einzelner Bestandteil zur E_u -Basis besitzt, wie in der 3. Zeile der Abbildung (6.4), nicht die volle Symmetrie. Die Mullikenbezeichnung E_u bedeutet, daß die Basis zur irreduziblen Darstellung zweidimensional (E) ist und sich diese antisymmetrisch bezüglich der Inversion (u) verhält. Der zweite Bestandteil der Basis ist eine (nicht gezeigte) weitere Permutation des Vorzeichens in der xy -Ebene. Die fehlende dritte Permutation kann mit Hilfe der für die E -Basis verbleibenden Symmetrioperationen aus den beiden ersten Permutationen gewonnen werden. Zusammengenommen ergibt sich wieder die volle Symmetrie des Systems. Insgesamt ergibt sich unter Berücksichtigung der Spinentartung ein vierfach entarteter Zustand. In analoger Weise erhält man den E_g -Zustand, der in der 4. Zeile dargestellt ist, indem man das unter Inversion gerade Verhalten berücksichtigt. Alle E -Zustände haben überwiegend bindenden Charakter, wobei der E_u -Zustand besser über das Clusterzentrum hinweg binden sollte und somit energetisch tiefer als der E_g -Zustand anzusetzen ist. Es ist für quantitative Aussagen hilfreich die lokale Zustandsdichte bzgl. eines Leerstellen-Platzes der Doppel-Leerstelle in Si zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung (6.5) gezeigt.

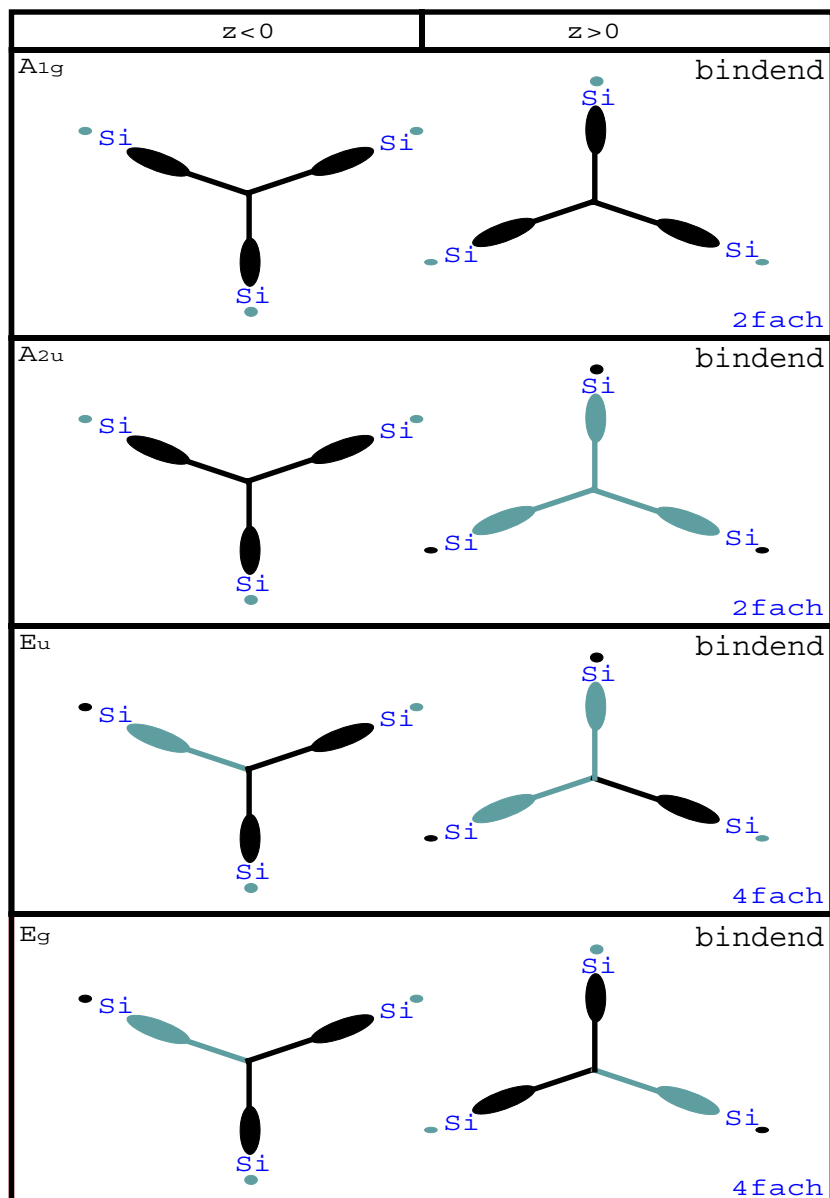


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der elektronischen A_{1g} , A_{2u} , E_u und E_g -Zustände für den Doppel-Leerstelle Komplex nach Abbildung (6.3), gebildet aus den sp_3 -'dangling bonds' der Wirtskristallatome. Unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Vorzeichen der Wellenfunktionen.

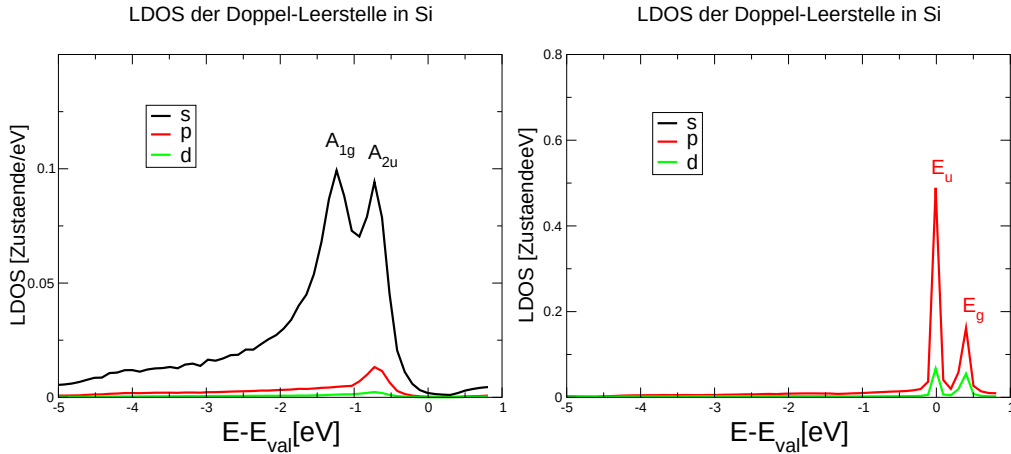


Abbildung 6.5: Die symmetrierauflöste lokale Zustandsdichte pro Spin am Leerstellen-Platz für die Doppel-Leerstelle in Si. Die in den A -Unterraum projizierte LDOS ist links und die in den E -Unterraum projizierte rechts dargestellt.

Wir erkennen die aus den 'dangling bonds' gebildeten Zustände und treffen eine Zuordnung, die obigen Überlegungen entspricht. Zu beachten ist, daß die Gesamtladung in den Leerstellen-Zellen mit 0.53 Elektronen relativ niedrig ist. Zudem wurde für die Berechnung der lokalen Zustandsdichten die C_{3v} -Punktgruppe verwendet, so daß die A -Zustände bzw. E -Zustände alle in den gleichen Unterraum fallen müssen. Streng genommen liegen beide E -Zustände in der Bandlücke, so daß die berechnete Selbstkonsistenz mit Fermienergie an der Valenzbandkante einem zweifach positiv geladenen Komplex ergibt. Wir können damit ein Termschema nach Abbildung (6.6) zur Doppel-Leerstelle mit entsprechenden A_{1g} , A_{2u} , E_u und E_g -Zuständen aufstellen.

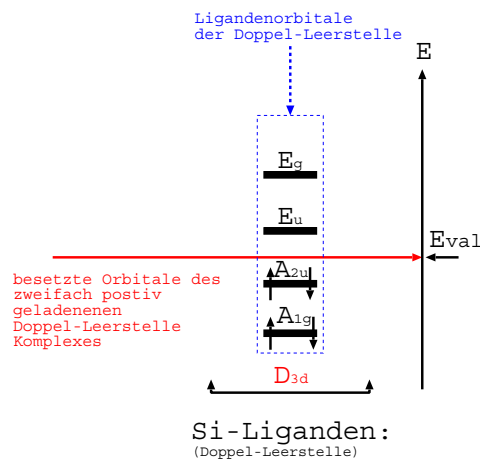


Abbildung 6.6: Molekülorbitalschema für die Doppel-Leerstelle Konfiguration.

6.2 Aufgespaltener Cd-Leerstelle Komplex

Als aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex bezeichnen wir eine Defekstruktur gebildet aus einer intrinsischen Leerstelle und der implantierten PAC-Sonde Cd, bei der das Cd-Atom auf einem 'bond center'-Platz eingebaut ist, d.h. auf dem Bindungszentrum in der Mitte zwischen zwei nächsten Nachbarn im Idealkristall. Für die Leerstelle bleibt demzufolge kein einzelner Gitterplatz, sondern man muß sie als zu beiden Seiten des Cd-Atoms in (111)-Richtung auf zwei Gitterplätzen je zur Hälfte aufgeteilt auffassen. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung (6.7) gezeigt. Die Idee, daß eine solche Konfiguration in Si und Ge existieren könnte, wird durch verschiedene Untersuchungen und Überlegungen unterstützt. Aus den Rechnungen des nachfolgenden Abschnittes (6.3) folgt, daß das substitutionelle Cd-Leerstelle Paar prinzipiell nur ein Kandidat für den gemessenen, sehr großen elektrischen Feldgradienten von $\nu = 415\text{MHz}$ in Ge sein könnte, aber eine energetisch instabile Variante darstellt. Dadurch bleibt die Frage offen, welche strukturelle Konfiguration zu dem niedrigen elektrischen Feldgradienten von $\nu = 52\text{MHz}$ gehören kann. Ein niedriger EFG sollte stets zu einer Struktur korrespondieren, die eine hohe Symmetrie hat. Da diese aufgespaltene Konfiguration näherungsweise als Oktaederkonfiguration mit sechs nächsten Nachbarn aufgefaßt werden kann und diese sechs Nachbaratome mit einem Abstand von 126% des nächsten-Nachbar-Abstandes relativ weit vom Cd-Atom entfernt ist, so daß Hybridisierungen vergleichsweise schwach sind, könnte diese Konfiguration durchaus einen geringen elektrischen Feldgradienten ausweisen. Darüberhinaus wiesen erste DFT Resultate [Sch] mit der Pseudopotentialmethode daraufhin hin, daß ein substitutionelles In-Leerstelle Paar in Si nicht stabil ist und bei voller Relaxation in eine aufgespaltene Struktur übergeht. Zudem existieren alte 'EPR'-Untersuchungen von Watkins *et al.* [Wat75] für Sn in Si, die eine aufgespaltene Struktur aus Sn und Leerstelle voraussagen. Mehr dazu folgt jedoch in Kapitel (7). In den KKR-Rechnungen haben wir das Cd-Atom auf dem Bindungs-

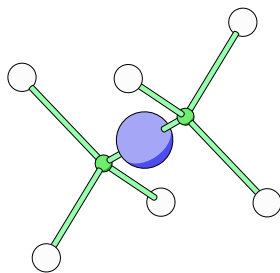


Abbildung 6.7: Die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration. Das Cd-Atom ist in violett dargestellt und die beiden 'halben'-Leerstellen in grün. Die nächsten Nachbarn sind als weiße Kugeln gezeichnet.

zentrum fixiert und in den Rechnungen die Gitterrelaxationen der 6 nächsten Nachbarn selbstkonsistent bestimmt. Um eine gute Drehimpulskonvergenz der Zellkonstruktion zu gewährleisten, sind die Zentren der “halben” Leerstellen um 25% des NN Abstandes entlang der (111)-Richtung vom Cd weg verschoben worden. Zudem ist für diese Zellen ein kleineres Gewicht gewählt worden². Der innere Radius R_{MT} der Cd-Zelle konnte dadurch genauso groß wie für die Wirtskristallzellen gewählt werden. Die strukturelle Greenfunktion für den Cluster ist mit der Brillouin-Zonen Methode unter Einführung interstitieller, virtueller Positionen für den Cd-Platz und unter Einführung virtueller Zentren für die kleinen Abstände der verschobenen Halb-Leerstellen berechnet³. Die Relaxation der nächsten Wirtskristall-Nachbarn wird mit der U-Transformation durchgeführt, wobei die Zelleinteilung dabei unverändert bleibt. Die Konvergenz der Wellenfunktionen wurde mit Hilfe der 4. Born Approximation überprüft und es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Auch wurden die Ergebnisse für verschiedene Zellgrößen, die allerdings relativ ähnlich blieben, miteinander verglichen. Die relaxierte Konfiguration bleibt dabei erhalten. Die Rechnungen zeigen, daß durch diesen Komplex elektronische Zustände in der Bandlücke induziert werden. Diese werden sukzessive mit Elektronen besetzt. Dazu ist eine separate Energiekontur über die Bandlücke notwendig, die am bisherigen Valenzbandmaximum erneut startet. Diese versucht sehr genau die Bandlücke zu umfassen, was eine erneute Selbstkonsistenz des Wirtskristalls mit Neubestimmung des Normierungsfaktors in sehr guter Näherung unnötig macht. Die Anzahl der dazu verwendeten Energiepunkte ist dazu typischerweise 40-60, wobei in der Regel 10 bzw. 20 Energiepunkte für den Weg entlang der imaginären Achse verwendet werden. Bandlückenzustände sind sehr lokalisiert und der Imaginärteil mit 60 mRyd ist dafür hoch gewählt worden, so daß viele Energiestützstellen benötigt werden.

6.2.1 Vereinfachtes Orbitalschema des aufgespaltenen Cd Leerstelle Komplexes

Um die Beladung und Niveaus des Komplexes festzustellen, kann man zunächst das Orbitalschema im Rahmen einer Ligandenfeldtheorie aufstellen. Wir nehmen dazu einen Hybridisierungsmechanismus als Wechselwirkung der Cd-Atomniveaus mit den Ligandenzuständen der Doppel-Leerstelle nach Abschnitt (6.1) an. Das bedeutet, wir behandeln den Komplex und seine nächsten Nachbarn als Molekül und vernachlässigen somit alle Bindungen, die nicht direkt mit dem Komplex koordinierbar sind. Auf der linken Seite der Abbildung

²Für Details siehe Abschnitt (4.2)

³siehe Kapitel (3.4.3)

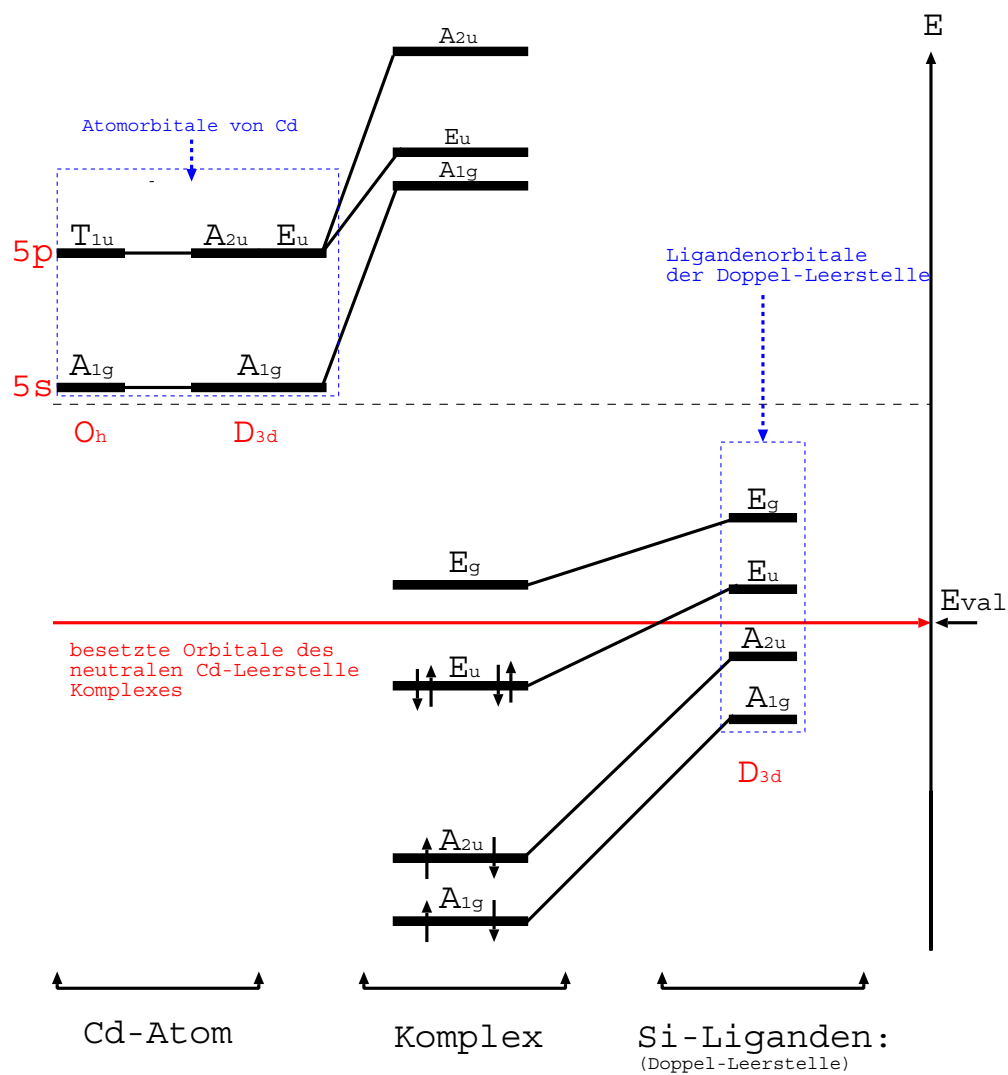


Abbildung 6.8: Molekülorbitalschema für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration.

(6.8) wird der Bindungspartner, das Cd-Atom auf dem Bindungszentrum, betrachtet. Dargestellt sind lediglich die $5s$ und $5p$ -Niveaus von Cd mit einer Symmetrierniedrigung nach der O_h und D_{3d} -Punktgruppe. Die $4d$ -Orbitale von Cd werden als lokalisiert angenommen und liegen energetisch weit unterhalb der Ligandenorbitale (rechts). Da die s und p Valenzzustände des Cd-Atoms (5.-Periode) wesentlich höher liegen als die der Liganden (Si und Ge), sind die entsprechenden Zustände ($5s$ - $5d$) energetisch höher anzusetzen. Es kommt zur Hybridisierung aller Atom-Orbitale der 5. Periode mit den Ligandenorbitalen der Doppel-Leerstelle und damit zur Neugruppierung der Zustände. Dieser Übergang ist in der mittleren Spalte vollzogen. Das heißt, die der D_{3d} -Symmetrie angepaßten Zustände des Cd Atoms und der Liganden ordnen sich durch Hybridisierung auf der Energieachse, wobei jeweils nur die Zustände mit der gleichen Symmetrie wechselwirken können. Wegen ihrer höheren Energie werden die Cd-Orbitale im wesentlichen zu höheren Energien verschoben und erhalten kleine Beimischungen von den Ligandenzuständen der Doppel-Leerstelle. Andererseits werden die tiefer liegenden Ligandenzustände der Doppel-Leerstelle zu niedrigeren Energien verschoben und erhalten kleine Beimischungen des Cd-Atoms. Alle Orbitale der Doppel-Leerstelle finden dabei Partner beim Cd Atom, so daß man auch wegen der zu erwartenden Schwäche der Hybridisierung, von einer unveränderten Energiefolge der Ligandenzustände ausgehen sollte. Wichtig bleibt festzustellen, daß man für den Komplex für niedrige Energien überwiegend an den Wirtsatomen lokalisierte Zustände erhält, die bindender Natur sind und die Termabfolge der Doppel-Leerstelle widerspiegeln. Trotz Hybridisierung bilden diese auch für den Komplex die energetisch niedrigsten Niveaus, enthalten aber kleine Beimischungen von Cd sp -Zuständen. Man kann diesen Mechanismus als Stabilisierung der Ligandenorbitale unter Anwesenheit des Cd auffassen. Insgesamt müssen in unserem Fall $6 + 2 = 8$ -Elektronen auf die MO-Zustände verteilt werden, da das Cd-Atom seine beiden Valenzelektronen an die Doppel-Leerstelle abgibt. Füllt man die MO-Zustände unter Berücksichtigung der entsprechenden Entartung, wie in der Abbildung durch die Pfeile angedeutet, mit 8 Elektronen auf, so liegt ein neutraler Komplex vor, wenn das Maximum des Valenzbandes zwischen den E_u - und den E_g -Zuständen liegt (siehe rote Linie).

Es ist gelungen die Zustände des Komplexes nach Symmetrien zu ordnen und die Elektronen darauf zu verteilen. Er erhebt sich die Frage, wie realistisch dieses Schema ist und welche Einflüsse die Valenz- und Leitungsbandstruktur, die in unserer Diskussion vollständig vernachlässigt wurde, auf ein solches Schema hat. Natürlich werden die Orbitalzustände, wenn sie in den Bereich dieser Bänder fallen, durch die Bandstruktur verschoben und als Resonanzen mehr oder weniger stark verbreitert. Wie unsere Rechnungen zeigen und wie wir erst nach Ausführungen dieser Rechnungen gefunden haben, liefert das Ligandensche-

ma ein qualitativ richtiges Bild der Elektronenstruktur des Komplexes.

6.2.2 Lokale Zustandsdichten am Cd-Platz

Die Berechnung der elektronischen Zustandsdichte am Cd-Platz, der “Local Density Of States (LDOS)”, liefert uns in ihrer symmetrieraufgelösten Form das passende Mittel zum Verständnis der Elektronenstruktur. Zunächst wird in Abbildung (6.9) die lokale Zustandsdichte für den aufgespaltenen $[Vc|Cd|Vc]$ -Komplex in Si und Ge gezeigt. Dargestellt sind die lokalen Drehimpulsanteile $l = s, p, d$ für die strukturelle Startkonfiguration (durchgezogen) und für die relaxierte Gitterstruktur (gestrichelt). Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen für Si und Ge zeigt auf den ersten Blick keine qualitativen Unterschiede, so daß der Komplex in beiden Materialien sehr ähnliche Eigenschaften hat. Wir wollen daher für die Bestimmung der Ladungszustände nicht zwischen den beiden Wirtskristallen unterscheiden und nur die Ge-Ergebnisse diskutieren. Betrachtet man zunächst die lokale Zustandsdichte für die unrelaxierten Positionen der nächsten Nachbarn (durchgezogene Linien) von niederen zu höheren Energien, so sind bei ca. $-8eV$ die Cd 4d-Zustände (in grün) als ausgeprägte Resonanzen zu erkennen. Es folgen s-artige, breite Bänder (in schwarz) zwischen $-5eV$ und $-1eV$, gefolgt von p-artigen Zuständen (in rot) bis zum Valenzbandmaximum. Bemerkenswert sind die scharfe p-Resonanz leicht unterhalb des Valenzbandmaximums und der d-artige lokalisierte Zustand (in grün) in der Bandlücke. Der Effekt der Gitterrelaxationen (gestrichelte Linien) auf die elektronische Struktur resultiert in einer kleinen Verschiebung der Zustände zu tieferen Energien, die durch die ca. 6% Inwärtsrelaxation der nächsten Ge-Nachbarn (bzw. 4% Inwärtsrelaxation im Fall von Si) verursacht wird. Der d-Zustand in der Bandlücke gewinnt lokal an Intensität, was eine stärkere räumliche Lokalisation am Cd-Atom bedeutet. Generell gilt: Je weiter ein Zustand zur Bandlückenmitte positioniert ist, desto lokalisierter ist er. In der Abbildung (6.11) ist ergänzend die symmetrieraufgelöste Zustandsdichte am Cd-Platz dargestellt. Diese bezeichnet eine Zerlegung der Zustände durch die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe. In den Rechnungen haben wir nicht die D_{3d} -Punktgruppe benutzt, sondern aus praktischen Gründen deren Untergruppe C_{3v} . Das führt dazu, daß wir nicht in den D_{3d} -Unterräumen arbeiten können. Eine Zuordnung ist aber dennoch weitgehend möglich, da uns noch die Drehimpulsentwicklung der Elektronenstruktur um das Symmetriezentrum, die Cd-Position, als Information zur Verfügung steht. In C_{3v} -Symmetrie bilden die A_1 und E -Darstellungen die Unterräume für die s, p und d -Anteile am Cd-Platz. Präziser befinden sich im A_1 -Unterraum s, p_z und d_{z^2} -Anteile und entsprechen daher in D_{3d} -Symmetrie den A_{2u} -Anteilen für p_z und den A_{1g} -Anteilen für s, d_{z^2} . Die E-Darstellung in C_{3v} ist am Cd-Platz zusammengesetzt aus

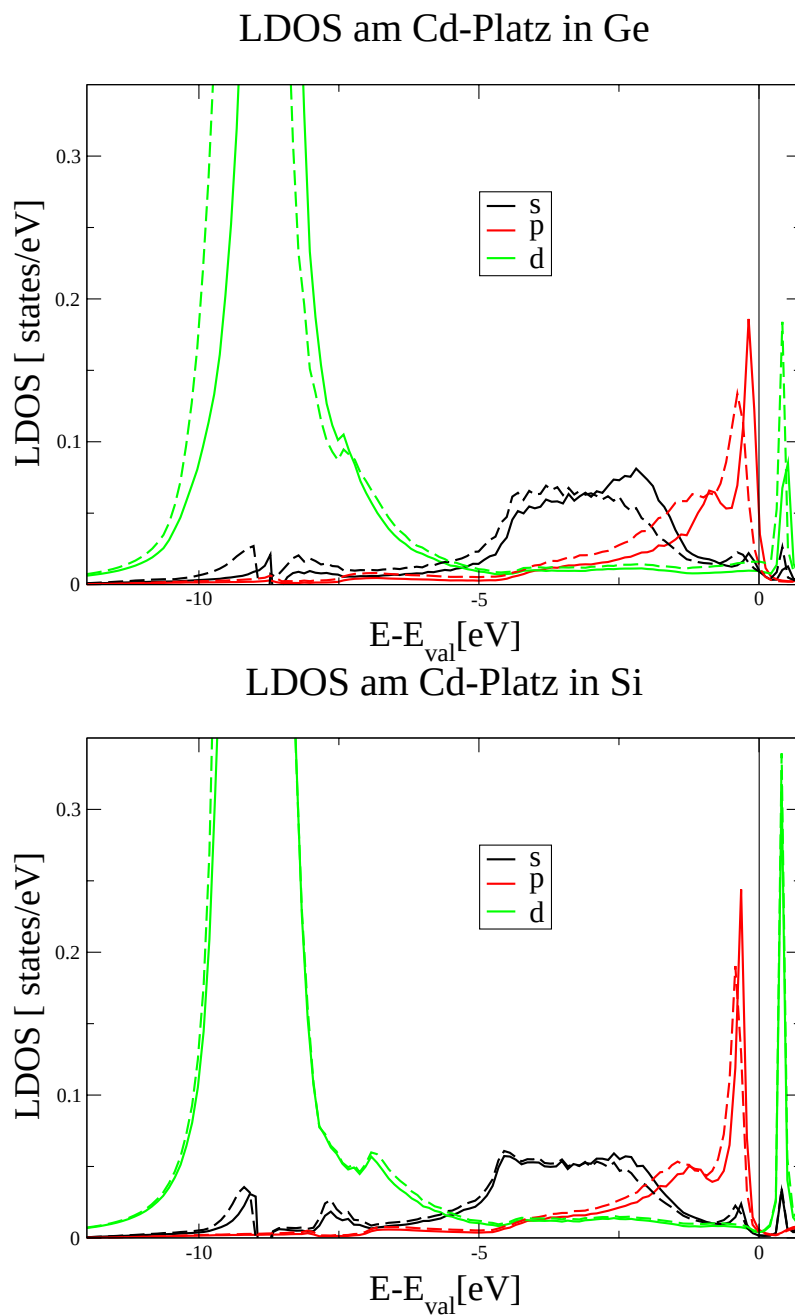


Abbildung 6.9: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge (oben) und Si (unten). Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) für die Startkonfiguration (durchgezogen) und die relaxierte Struktur (gestrichelt) im Falle des elektronisch-neutralen Komplexes $[V_c|Cd|V_c]^0$. Die Energie E_{val} markiert das Valenzbandmaximum.

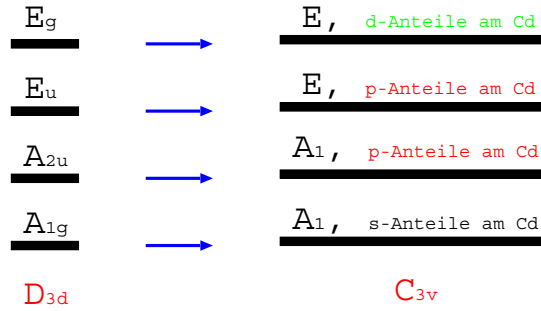


Abbildung 6.10: Übertragung der wichtigsten Niveaus aus Abbildung (6.8) in die C_{3v} -Punktgruppendarstellung.

$p_x, p_y, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ und $d_{x^2-y^2}$ -Anteilen und entspricht somit in D_{3d} der E_u -Darstellung für die p_x, p_y -Anteile und der E_g -Darstellung für die aufgeführten d -Anteile. Einen Überblick gibt Abbildung (6.10). In der symmetrierauflösten lokalen Zustandsdichte (6.11) in den E und A_1 -Unterräumen am Cd-Atom ist mit Hilfe der Drehimpulsentwicklung die Ordnung der Zustände nach Symmetrien vollzogen. Die entsprechenden Niveaus sind in der Abbildung (6.11) eingezeichnet. Es ist festzustellen, daß das Hybridisierungsmodell eine korrekte Aufspaltung der Zustände geliefert hat. Daher liegt ein neutraler Komplex vor, wenn alle Zustände, inklusive der E_u -Resonanz, bis zum Valenzbandmaximum besetzt sind. Wird darüberhinaus der E_g -Zustand in der Bandlücke besetzt, so ergibt sich ein einfach oder zweifach negativ geladener Komplex entsprechend der Besetzung mit Elektronen. Außerdem ist durch das Hybridisierungsschema vorhergesagt, welche Zustände sich an den gebildeten MO-Orbitalen beteiligen und wir können daher weitere Aussagen durch Vergleich mit den *ab initio* Rechnungen treffen. Ein Aspekt ist, daß hohe, scharfe Intensitätsmaxima in den Zustandsdichten eine stärkere Lokalisation am Cd-Atom bedeuten. Daraus folgt, daß der E_u -Zustand stärker als der A_{2u} -Zustand am Cd-Atom lokalisiert ist. Die Gesamtladung für den neutralen Komplex in der Cd-Zelle ergibt 0.91 Valenzelektronen im Si-Wirtskristall und 1.01 im Ge-Wirtskristall, wobei die d -Anteile jeweils unberücksichtigt bleiben.

6.2.3 Ladungsdichten des Komplexes

Um eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte und der Stärke der Hybridisierung zu erhalten, betrachten wir die Verteilung der Ladungsdichte um den Cd-Defekt in Hochsymmetrieebenen. Wir wollen zuerst den E_g -Zustand in der Bandlücke betrachten. Das Hybridisierungsmodell schlägt für diesen im wesentlichen eine Linearkombination aus d -artigen Orbitalen am Cd-Platz und entsprechenden sp -Hybriden an den

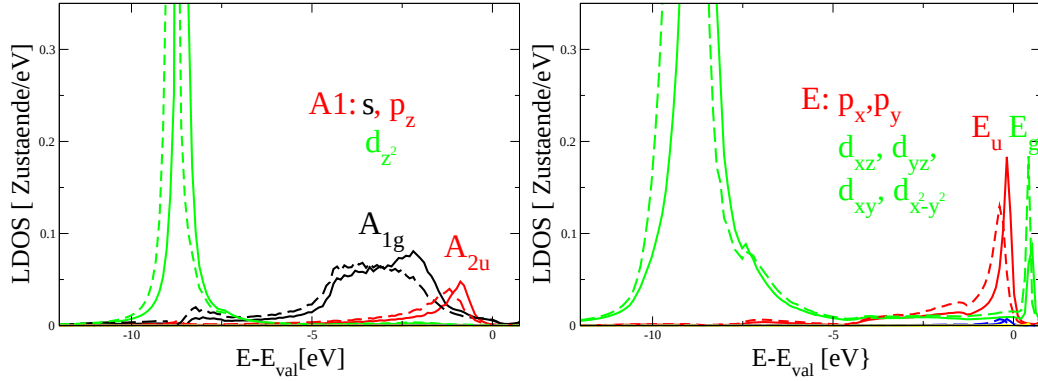


Abbildung 6.11: Die symmetriearaufgelöste lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge. Die in den A_1 -Unterraum projizierte LDOS befindet sich auf der linken Seite, entsprechend rechts die in den E -Unterraum projizierte LDOS.

benachbarten Ge-Plätzen vor. Das Hauptgewicht der Ladung sollte dabei auf der Ge-Seite liegen, da die Hybridisierung mit den energetisch sehr hohen Cd-Zuständen schwach ist. Um die räumliche Aufteilung zu studieren, legen wir eine Energiekontur um die Bandlücke. Dadurch kann ausschließlich die E_g -Ladungsdichte herausgefiltert werden. In Abbildung (6.12) ist eine Projektion in der (110)-Ebene dargestellt. Dies ist eine Ebene, die die z -Achse beinhaltet und durch 2 der 6 nächsten Nachbarpositionen geht. Es ist deutlich an den Intensitäten in dem dreidimensionalen Teil der Abbildung zu erkennen, daß der Hauptteil der Ladung an den Wirtskristall-Nachbarn lokalisiert ist. Darüberhinaus ist festzustellen, daß sich auf dem Cd-Platz deutliche Strukturen aus d -artigen Orbitalen abzeichnen. In dieser Ebene sollte das Orbital vorwiegend d_{yz} -artig sein, was durch die Form auch nachvollziehbar ist. Abweichungen ergeben sich allerdings durch kleinere Beimischungen aus den $d_{x^2-y^2}$ -Anteilen des E_g -Zustandes. Weitere Beimischungen können hier nicht visualisiert werden, da für diese die y, z -Ebene eine Knotenebene ist. Leider können die Strukturen in ihrer Form auf der Ge-Seite aufgrund der Hybridisierung nicht weiter aufgelöst werden. Hier möchten wir noch die Projektion dieses Zustandes auf die $(11\bar{2})$ -Ebene darstellen (Abbildung (6.13)). Auch diese beinhaltet die Hauptsymmetrierichtung z , geht aber nicht durch Nachbaratome. Folglich sind die größten Intensitäten am Cd-Atom selbst zu finden. Offensichtlich, und mit dem Modell verträglich ist, die d_{xz} -artige Struktur des Orbitals auf dem Cd-Platz. Aus Symmetriegründen ist dieses Orbital isotrop und man kann Beimischungen von anderen E_g -Beiträgen nicht erkennen. Prinzipiell sind aber $d_{x^2-y^2}$ -Anteile möglich. Die letzte Projektionsebene, die für den E_g -Zustand in Abbildung (6.14) betrachtet werden soll, ist die (111)-Ebene. Diese Ebene steht senkrecht zur z -Achse und folglich liegen keine

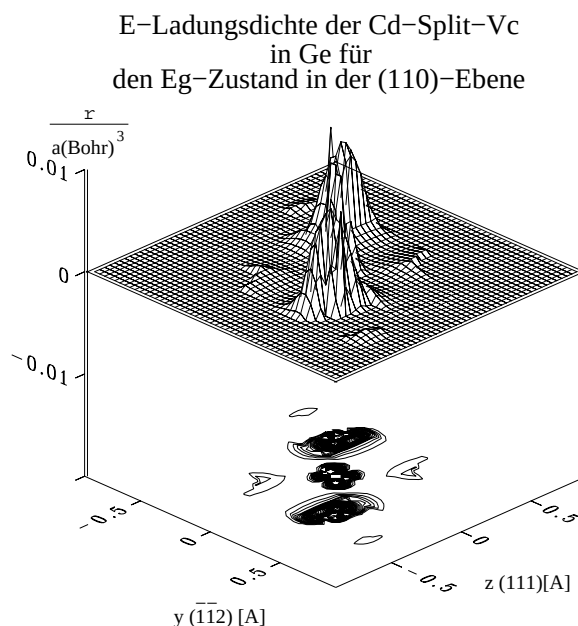


Abbildung 6.12: Es ist die Ladungsdichte eines E_g -Zustandes in der Bandlücke gezeichnet. Die gewählte ebene Ebene, in die projiziert wurde, ist die (110)-Ebene, bzw. die y-z-Ebene. In dieser Ebene liegen zwei Ge-Nachbaratome.

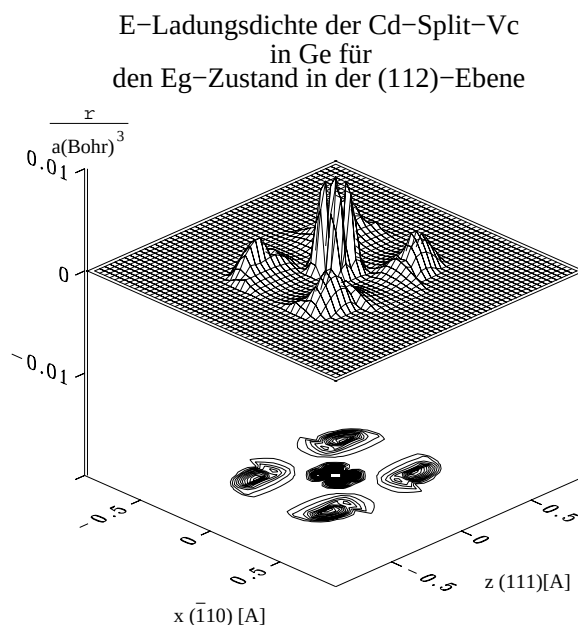


Abbildung 6.13: Es ist die Ladungsdichte eines E_g -Zustandes in der Bandlücke gezeichnet. Die gewählte ebene Ebene, in die projiziert wurde, ist die (112)-Ebene, bzw. die x-z-Ebene. In dieser Ebene liegen lediglich Leerstellen.

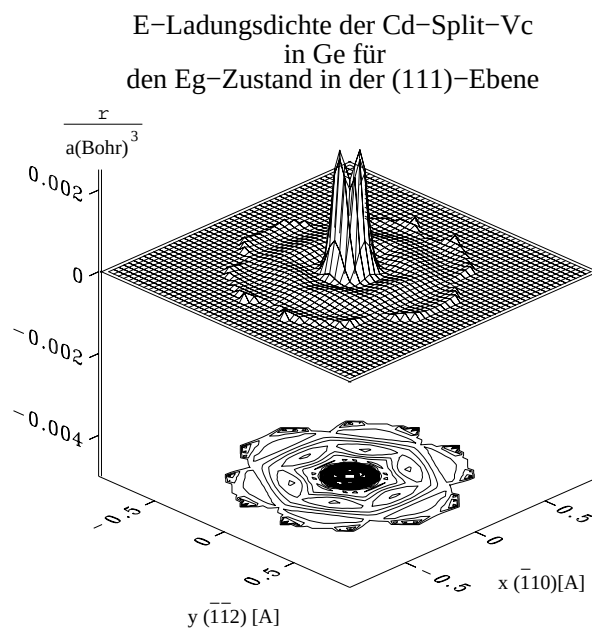


Abbildung 6.14: Es ist die Ladungsdichte eines E_g -Zustandes in der Bandlücke gezeichnet. Die gewählte Ebene, in die projiziert wurde, ist die (111)-Ebene, bzw. die x-y-Ebene. In dieser Ebene liegen lediglich Leerstellen.

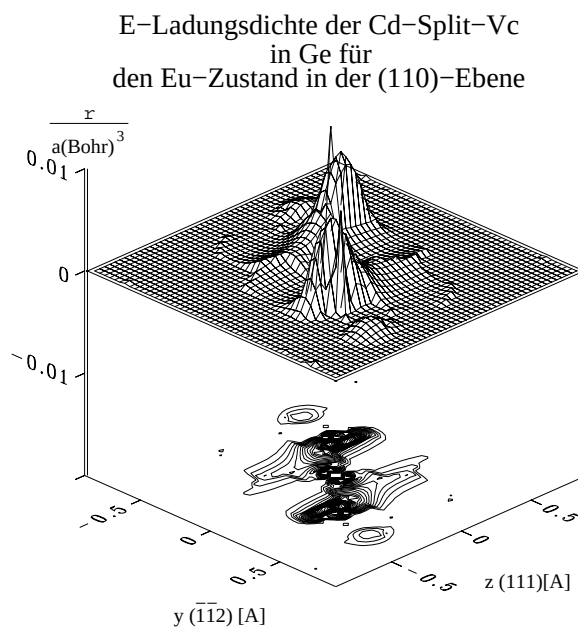


Abbildung 6.15: Es ist die Ladungsdichte eines E_u -Zustandes an der Valenzbandkante gezeichnet. Die gewählte Ebene, in die projiziert wurde, ist die (111)-Ebene, bzw. die x-y-Ebene.

Nachbaratome darin. Wir folgern aus der Abbildung, daß die d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ -Beiträge zum E_g -Zustand am Cd-Platz entartet sein sollten, da sich kein Orbital herausfiltern läßt und sich daher eine kreisförmige Struktur ergeben kann. Zum anderen ist feststellbar, daß die Beiträge dieser Anteile generell sehr gering sein sollten, da die Intensitäten der $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sehr gering sind und die Hauptintensitäten dieser Anteile in der x, y -Ebene liegen sollten. Insgesamt stellen wir durch diese Analyse fest, daß hauptsächlich d_{xz} und d_{yz} -artige Anteile zum E_g -Zustand in der Bandlücke beitragen und alle anderen Beiträge sehr gering sind. Dieser Sachverhalt und darüberhinaus die Tatsache, daß die d_{z^2} -Anteile nicht zum dem E_g -Zustand beitragen, hat starke Konsequenzen für die Anisotropieladung und somit für den EFG, wenn der E_g -Zustand in der Bandlücke in den Rechnungen besetzt wird.

Im nächsten Teil soll auf die Hybridisierung der p-Ladungen eingegangen werden. In der Darstellung in D_{3d} -Symmetrie betrifft das die A_{2u} und E_u -Darstellungen, die in dem Hybridisierungsmodell die Neubildung aus $5p$ -Orbitalen auf dem Cd-Platz mit den p -Orbitalen des Wirtskristalls vorschlägt und zwar getrennt nach p_z bzw. p_x, p_y -Anteilen. Wir wollen uns jedoch auf die p_x, p_y -Anteile, d.h. den E_u -Zustand beschränken und legen eine Energiekontur um die E_u -Resonanz der Zustandsdichte in Abbildung (6.11). Hier gilt wiederum durch die Aussage, daß der Hauptteil dieses Zustandes durch die symmetriangepaßte Form der 'dangling bonds' gebildet wird, daß die Hauptintensität auf der Wirtskristallseite liegen sollte. Das Ergebnis ist für Ge in Abbildung (6.15) für die (110)-Ebene dargestellt. Man erkennt die Form eines p_y -Orbitals auf dem Cd-Platz und außerdem ist ersichtlich, daß das Hauptgewicht der Ladungen an den Nachbaratomen konzentriert ist. Wiederum lassen sich p-artige Orbitale (p_y) an den Nachbarn schwer erkennen, allerdings vermuten. (Im Konturplot erkennt man leichte Strukturen eines p_y -Orbitals an den Nachbarn). Das Ladungsgewicht wird durch die Hybridisierung stark zur Cd-Seite verschoben, bleibt aber trotzdem an den Wirtskristallatomen lokalisiert. An dieser Stelle soll die Überprüfung des Hybridisierungsmodells abgeschlossen werden, mit der Erkenntnis, daß es die richtigen Symmetrien und Zustände vorausgesagt hat.

6.2.4 Gitterrelaxation der benachbarten Wirtsatome

Wir möchten jetzt die Gitterrelaxation des Defektkomplexes diskutieren. Wir haben in den Untersuchungen die Relaxationen der nächsten Nachbarn in den Ladungszuständen $[\text{Vc}|\text{Cd}|\text{Vc}]^0$ bis $[\text{Vc}|\text{Cd}|\text{Vc}]^{-2}$ berechnet. Es bestand die Möglichkeit die erhaltenen Ergebnisse aus KKR-Rechnungen mit entsprechenden Ergebnissen der Pseudopotential-Molekulardynamik von K. Schroeder und N. Adotiresei [Ato] zu vergleichen. Aus methodischen Gründen kann das verfügbare Pseudopotential-Programm zwar nur neutrale Komplexe in

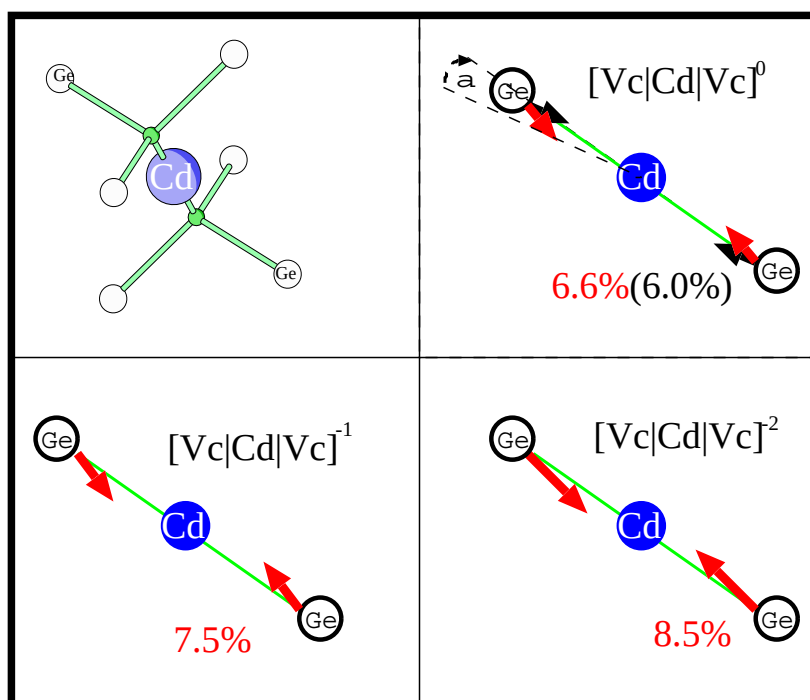


Abbildung 6.16: Ergebnisse der Gitterrelaxationen für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge: dargestellt sind die Resultate für die nächsten Nachbarn der mit der KKR-Methode berechneten Ladungszustände. Zudem ist ein Vergleich mit der Pseudopotentialrechnung für den neutralen Komplex (in Klammern) möglich.

einer Superzellgeometrie beschreiben, ist aber in der Lage aufwendige Gitterrelaxationen mit guter Genauigkeit zu berechnen. In diesen Rechnungen sind ausgehend von der substitutionellen Cd-Leerstelle Konfiguration die Relaxationen des Cd-Atoms, der drei nächsten und drei der übernächsten Wirtskristallatome erhalten worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß der substitutionelle Komplex spontan in einen aufgespaltenen Komplex in Si und Ge übergeht und somit diese Konfiguration um rund **1 eV** energetisch stabiler ist. Aus diesem Anlaß ist die direkte Einbettung des Cd-Atoms auf dem Bindungszentrum in der KKR-Methode gerechtfertigt und wir können die Endkonfigurationen unter Einbeziehung der 6 nächsten Wirtskristallatome vergleichen. Wir betrachten zunächst den Ge-Wirtskristall. In Abbildung (6.16) sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Man stellt fest, daß die Relaxation mit der Beladung des Komplexes näherungsweise linear zunimmt. Außerdem ist die Relaxation der Ge-Nachbarn auf das Cd-Atom gerichtet und verläuft nahezu entlang der Verbindungslinie Ge-Cd-Ge. Der Vergleich mit der Pseudopotentialrechnung liefert eine gute Übereinstimmung, was die Stärke der Relaxation betrifft. Da die Gitterkonstante in beiden Rechnungen verschieden ist, kann ein Teil der Diskrepanzen

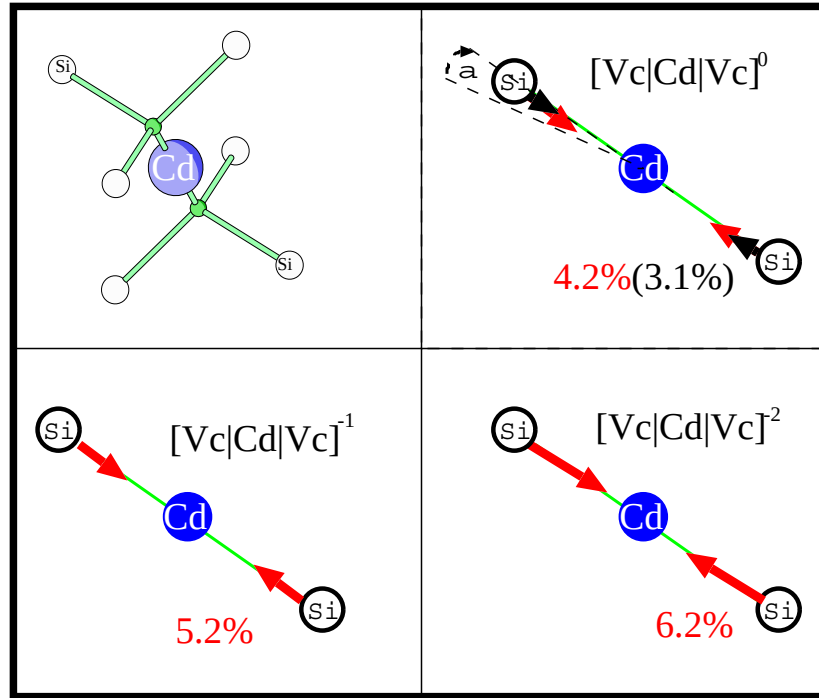


Abbildung 6.17: Ergebnisse der Gitterrelaxationen für die aufgesplante Cd-Leerstelle Konfiguration in Si: dargestellt sind die Resultate für die nächsten Nachbarn der mit der KKR-Methode berechneten Ladungszustände. Zudem ist ein Vergleich mit der Pseudopotentialrechnung für den neutralen Komplex (in Klammern) möglich. Die Einheiten sind in % NN.

diesem Umstand zugeschrieben werden. Die Gitterkonstante für Ge in der Pseudopotentialmethode ist etwas größer und daher ist, bei gleichen Bindungsabständen, die Relaxation in Einheiten des nächsten Nachbarabstandes kleiner. Ein anderer Aspekt ist die unterschiedliche Behandlung der Ge 3d-Valenzelektronen, die in der Pseudopotentialrechnung als 'Core'-Elektronen behandelt sind. Daher beschreibt die KKR-Methode auch die Polarisation der Ge d-Valenzen und wir vermuten durch Vergleich zur besseren Übereinstimmung in Si, was die Richtungsabhängigkeit der Gitterrelaxation betrifft, daß sich dieser Umstand auf die Relaxationsrichtungen auswirkt. Die Richtungsabhängigkeiten sind trotzdem gemessen an der Stärke der Verschiebung in befriedigender Übereinstimmung, obwohl die KKR-Methode einen leicht anderen Verlauf im Vergleich zur Pseudopotentialmethode vorhersagt. Zum quantitativen Verlauf der Richtungsabhängigkeit dient nachfolgende Tabelle (6.2). Die Bezugsgröße ist der Winkel α (siehe Abbildung (6.16)) zwischen der Verbindungsline Cd-nächster Ge Nachbar in der Startposition und dem Vektor gebildet aus Cd-Atom und Endpositionen für die nächsten Wirtskristallnachbarn.

Komplex	α_{KKR} [Grad]	α_{PSP} [Grad]
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^0$ in Ge	-11.07	3.00
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^{-1}$ in Ge	-10.05	
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^{-2}$ in Ge	-8.84	
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^0$ in Si	0.77	-0.3
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^{-1}$ in Si	-0.59	
$[\text{Vc} \text{Cd} \text{Vc}]^{-2}$ in Si	-0.87	

Tabelle 6.2: Richtungsabhängigkeit der Gitterrelaxationen in Ge und Si. Dargestellt ist der Winkel zwischen Verbindungslinie Cd-nächster Ge/Si Nachbar in der Startposition und dem Vektor gebildet aus dem Cd-Atom und den Endpositionen für verschiedene Ladungszustände und Methoden.

Wir stellen fest, daß die Unterschiede, die Gitterrelaxation betreffend, marginal sind und ein Teil der Diskrepanzen den unterschiedlichen Gitterkonstanten beider Methoden zugeschrieben werden kann.

Im Falle des Si-Wirtskristalls verlaufen die Gitterrelaxationen, dargestellt in Abbildung (6.17), vergleichbar zu denen in Ge. Die Stärke der Relaxationen ist insgesamt etwas geringer, was im wesentlichen auf die im allgemeinen kleinere Gitterkonstante von Si zurückzuführen ist. Erkennbar ist der lineare Zusammenhang zwischen Gitterrelaxation der nächsten Si-Nachbarn und dem Ladungszustand des Komplexes. Begründbar ist dieses Verhalten durch die zunehmende Besetzung des bindenden E_g -Zustandes in der Bandlücke. Dies führt aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Cd^{2+} -Ion zu einer Anziehung, die mit der Ladung des E_g -Zustandes, der im wesentlichen an den Nachbaratomen lokalisiert ist, zunimmt und zu einer Reduzierung des Cd-Ge bzw. Cd-Si Abstandes führt. Vergleicht man wiederum für den neutralen Komplex mit analogen Pseudopotentialrechnungen so erkennt man, daß die Relaxation in der KKR-Methode etwas größer in Richtung des Cd ausfällt, wovon ein Teil durch die kleinere Gitterkonstante der KKR-Methode im Vergleich zur Pseudopotentialmethode hervorgerufen wird. Im Gegensatz zu den Rechnungen in Ge existiert eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden in Bezug auf die Richtungsabhängigkeiten der Relaxationen, wie in Tabelle (6.2) zu sehen ist. Die Relaxationen verlaufen sehr genau entlang der Verbindungslinie Si-Cd-Si der Startkonfiguration.

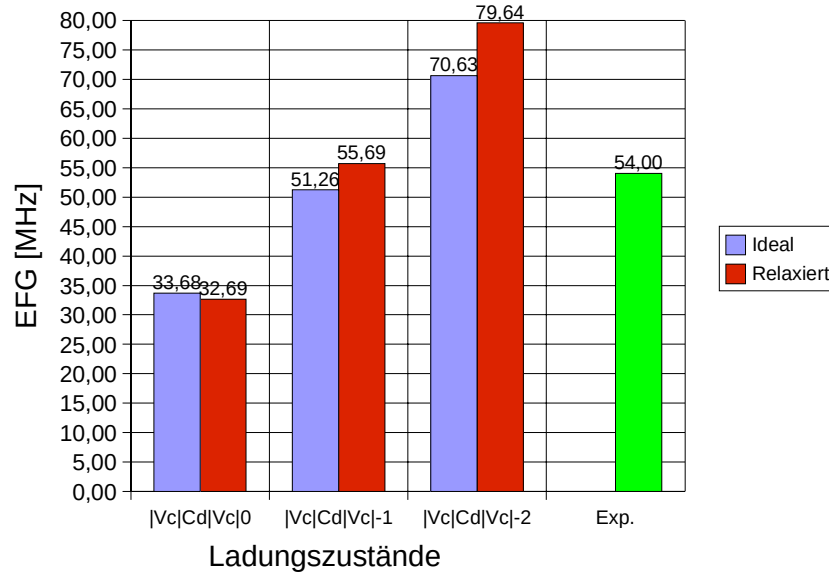


Abbildung 6.18: Die elektrischen Feldgradienten für den aufgespaltenen CdVc-Komplex in **Ge**: dargestellt sind die EFG's der berechneten Ladungszustände für die Startkonfiguration (in blau) und für die relaxierte Konfiguration (in rot) im Vergleich zum Experiment (in grün). Die aufgetragenen Feldgradienten haben ein negatives Vorzeichen; aus Darstellungsgründen weggelassen.

6.2.5 Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz

Im folgenden fokussieren wir den Blick auf die elektrischen Feldgradienten am Cd-Platz. Wir erwarten für den ungeladenen Komplex für beide Wirtskristalle aufgrund der symmetrieraufgelösten LDOS (6.11) und dem Hybridisierungsmodell (6.8), daß der EFG am Cd-Platz durch p -Anisotropie dominiert wird. Hinzu kommt für die geladenen Komplexe eine d -Anisotropie der Ladung durch die ausgezeichnete Rolle der d_{xz} und d_{yz} -Anteile am E_g -Zustand. Die berechneten elektrischen Feldgradienten für den aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex und für alle Ladungszustände sind für Ge in der Abbildung (6.18) und für Si in der Abbildung (6.19) dargestellt. Die Werte für die Startkonfiguration werden dabei in blau angegeben und die der relaxierten Konfiguration in rot. Die experimentellen Werte sind in grün angegeben. Die berechneten EFG haben alle ein negatives Vorzeichen, daß im Experiment nicht aufgelöst werden kann und aus Darstellungsgründen in den Abbildungen weggelassen wurde. Insgesamt ist zu erkennen, daß die Gitterrelaxationen der Wirtskristallnachbarn keinen großen Einfluß auf den EFG haben. Dieses Verhalten kann mit dem großen Abstand der Atome erklärt werden, so daß die von vornherein schwache Hybridisierung nicht stark beeinflußt werden kann. Wendet man sich dann den Ergebnissen

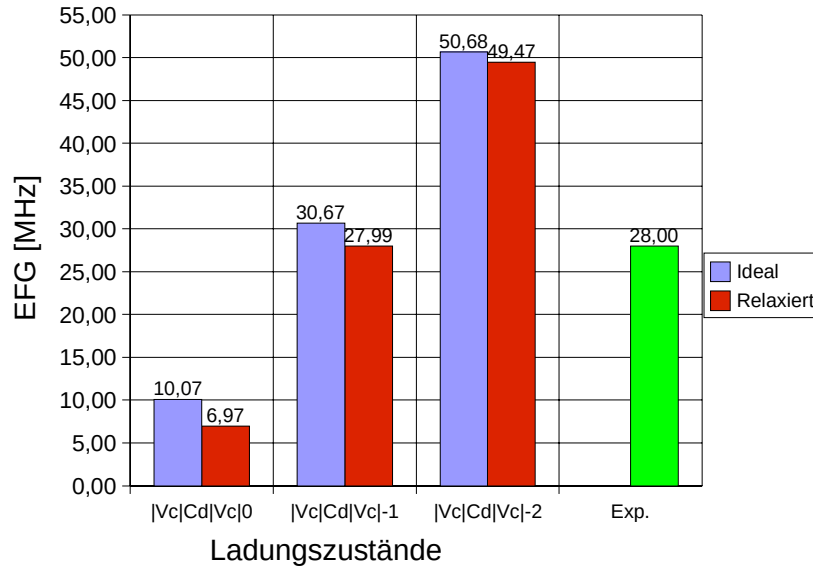


Abbildung 6.19: Die elektrischen Feldgradienten für den aufgespaltenen CdVc-Komplex in **Si**: dargestellt sind die EFG's der berechneten Ladungszustände für die Startkonfiguration (in blau) und für die relaxierte Konfiguration (in rot) im Vergleich zum Experiment (in grün). Die aufgetragenen Feldgradienten haben ein negatives Vorzeichen; aus Darstellungsgründen weggelassen.

für den Ge Wirtskristall zu und betrachtet die Tendenz des EFG mit Zunahme der Ladung des Komplexes, so kann ein Anstieg des Absolutbetrages beobachtet werden. Im Prinzip haben wir die Vorarbeiten, die hier zur Erklärung notwendig sind, schon mit dem Aufstellen des Hybridisierungsmodells und der darauffolgenden Feststellung, daß durch die Besetzung des E_g -Zustandes in der Bandlücke vorwiegend d_{xz} und d_{yz} -artige Orbitale zur Anisotropie beitragen können, geleistet. Mit Verwendung von Gleichung (5.24) folgt daraus ein negativer d-Beitrag zum elektrischen Feldgradienten. Das heißt: Der Absolutwert des EFG muß mit der Besetzung des E_g -Zustandes zunehmen, sofern die p-Anisotropie sich nicht stark durch die Besetzung ändert, was nicht zu erwarten ist. Die Zusammenhänge des EFG mit der p-Anisotropie wird an späterer Stelle in detaillierterer Weise aufgegriffen. Die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen elektrischen Feldgradienten von $54 MHz$ liefert die Berechnung des einfach negativ geladenen $[Vc|Cd|Vc]^{-1}$ -Komplex von $55.7 MHz$. Dieser Komplex besitzt ein magnetisches Moment und verursacht dadurch eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem Cd-Kernmoment. Eine spinpolarisierte, nicht-relativistische Rechnung liefert ein Fermi-Kontakt Hyperfeinfeld am Cd-Atom von $8.5 KG$. Der Vollständigkeit halber soll nicht unerwähnt bleiben, daß dieses System einem Jahn-Teller-Effekt unterworfen

	ΔE_{HF}^1 [kG]
$[Vc Cd Vc]^{-1}$ in Ge	8.5
$[Vc Cd Vc]^{-1}$ in Si	21.8

Tabelle 6.3: Hyperfeinfeld am Cd für $[Vc|Cd|Vc]^{-1}$ in Ge und Si.

ist, der in den Rechnungen unberücksichtigt geblieben ist. Ein vollständiger Nachweis der Übereinstimmung der gemessenen Struktur mit dem Vorschlag des einfach negativ geladenen, aufgespaltenen Cd-Leerstelle-Komplex sollte durch Messung dieses Hyperfeinfeldes gelingen. Ein solcher Nachweis existiert bisher von experimenteller Seite nicht, was verschiedene methodische Ursachen haben kann.

Die elektrischen Feldgradienten für den Si-Wirtskristall stellen erneut ein fast analoges Verhalten zur Situation in Ge dar. Wir stellen fest, daß der elektrische Feldgradient negativ ist und der Absolutbetrag mit der Beladung des Komplexes ansteigt. Dieses Verhalten wurde ja am Beispiel des Ge zuvor begründet. Man erkennt, daß auch hier der einfach negative Komplex die beste Überstimmung mit dem Experiment zeigt. Man erwartet dafür erneut ein Hyperfeinfeld am Cd-Atom, was aus einer spinpolarisierten, nicht-relativistischen Rechnung in Tabelle (6.3) eingetragen ist. Ein leichter Unterschied für die negativ geladenen Komplexe für Si im Vergleich zum Ge Wirtskristall besteht im Verhalten des EFG mit den Gitterrelaxationen. Für Si reduzieren die Gitterrelaxationen die Größe des EFG-Betrages, während im Ge-Kristall der EFG-Betrag leicht ansteigt. Dieses Verhalten gibt Anlaß den Verlauf der Anisotropien etwas genauer zu untersuchen.

Wir beginnen mit der Darstellung der p-Anisotropie in Ge in Abbildung (6.20). Im Bild (unten) sind die einzelnen Zustandsdichten, die zur p-Anisotropieladung ΔN_p beitragen, gezeigt. Diese sind der symmetrieraufgelösten LDOS (6.11) entnommen. Die p-Anteile des E-Zustandes, der die p_x und p_y -Anteile am Cd widerspiegelt, ist im Hinblick auf die Bestimmung der Anisotropieladung nach Gleichung (5.22) mit einem Faktor 0.5 gewichtet. Die p-Anteile des A_1 -Zustand werden aus der symmetrieraufgelösten LDOS ohne Änderungen übernommen und stellen p_z -Anteile am Cd dar. Im Bild (oben) ist der Integrand (in grün), das ist die Differenz aus der schwarzen und roten Kurve aus dem Bild (6.20:unten), gebildet und das Integral (in blau) über die Energie gezeichnet. Das Ergebnis des Integrals stellt die Anisotropieladung nach Gleichung (5.22) in Abhängigkeit der Besetzungsenergie E' dar. Man erkennt deutlich, daß sich bei Erreichen der Fermienergie die unterschiedliche p-Ladungsverteilung am Cd-Atom auf der Energieachse nahezu ausgeglichen hat und nur ein kleiner negativer Anteil übrig bleibt. Das bedeutet, es verbleibt ein kleines Übergewicht der p_z artigen Elektronen und man erhält einen negativen, kleinen EFG. Mit den Rela-

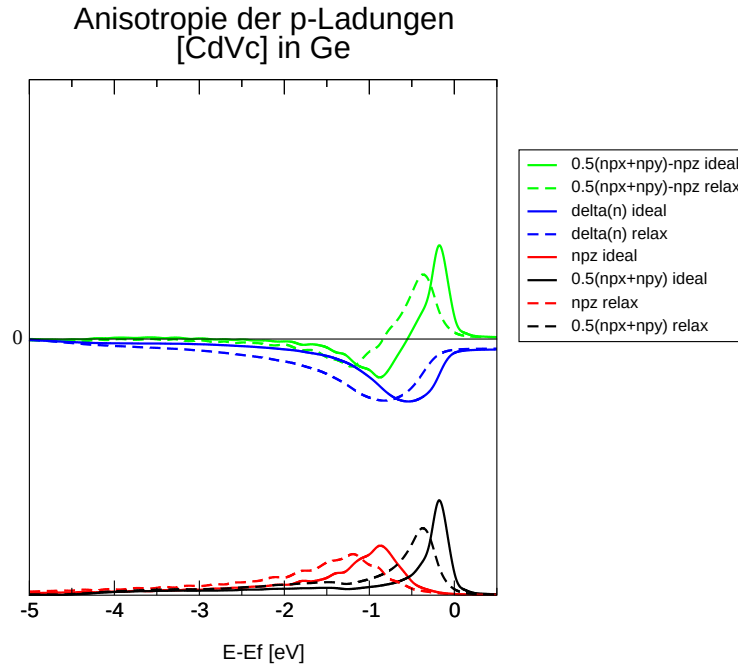


Abbildung 6.20: Ergebnisse der p-Anisotropie für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration für die Startkonfiguration (durchgezogene Linien) und die relaxierte Struktur (gestrichelte Linien) in Ge. Im Bild (unten) sind die einzelnen Zustandsdichten, die zur p-Anisotropieladung beitragen, gezeigt. Im Bild (oben) ist der Integrand in grün, das ist eine Differenz beider Kurven aus dem Bild (unten), und das Integral in blau gezeichnet.

xationen ist allerdings eine Reduzierung der Anisotropieladung verbunden. Das bedeutet eine weitere Tendenz zum Ausgleich der Ladungsanteile. Mit zusätzlicher Besetzung des E_g -Zustandes in der Bandlücke ist ein negativer Beitrag zum EFG verbunden, der in 1. Näherung mit der Relaxation dieser Komplexe weiter abfällt, da die Intensität des E_g Zustandes in der Bandlücke am Cd mit der Relaxation zunimmt (vgl. Abbildung (6.9)). Nimmt man beide Effekte zusammen, so hat man es mit einer Art “kräftemessen” zwischen beiden Tendenzen zu tun und dies fällt in den betrachteten Fällen in beiden Materialien unterschiedlich aus. Es sollte weiterhin aus der Tatsache, daß sich der EFG für den ungeladenen Komplex in Si wesentlich stärker mit der Gitterrelaxation ändert als in Ge, auch feststellbar sein, daß sich dieser Sachverhalt in den Anisotropieladungen widerspiegelt. Zum Vergleich dient Abbildung (6.21). Es wird deutlich, daß sich trotz kleinerer Gitterrelaxation in Si die p-Anisotropie (in blau) mit Verschiebungen wesentlich stärker ansteigt als in Ge (6.20) und daß dieser Unterschied qualitativ der einzig Wichtige im Vergleich zum Ge-Wirtskristall ist. Dieser Unterschied liefert letztendlich das Hauptargument, warum sich der Trend des EFG mit den Relaxationen für die negativ geladenen Komplexe im

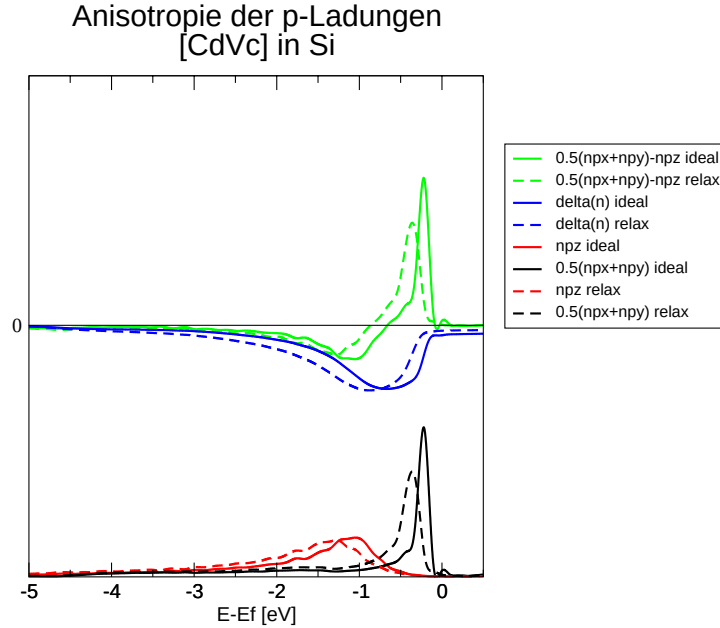


Abbildung 6.21: Ergebnisse der p-Anisotropie für die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration für die Startkonfiguration (durchgezogene Linien) und die relaxierte Struktur (gestrichelte Linien) in Si. Im Bild (unten) sind die einzelnen Zustandsdichten, die zur p-Anisotropieladung beitragen, gezeigt. Im Bild (oben) ist der Integrand in grün, das ist eine Differenz beider Kurven aus dem Bild (unten), und das Integral in blau gezeichnet.

Si-Wirtskristall vom Ge-Wirtskristall unterscheidet.

6.3 Substitutioneller Cd-Leerstelle Komplex

Wir wollen in diesem Abschnitt die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration nach Abbildung (6.22) untersuchen. Berechnungen mit der PSP-Methode zeigen eindrucksvoll am Beispiel von Sn und Si[Sch], daß es kein weiteres Minimum, um die substitutionelle Konfiguration herum gibt und die Relaxation des Sn ohne eine Energiebarriere in das Bindungszentrum (bond center) verläuft. Entsprechende Rechnungen mit Cd stellen sich vollkommen analog dar. Zur Absicherung unserer Ergebnisse werden wir trotzdem einen derartigen, dem Wesen nach aber hypothetischen Komplex, mit Blick auf die elektronische Struktur und den elektrischen Feldgradienten untersuchen. Die zugehörige Gesamtenergie ist daher höher als für die aufgespaltene Konfiguration. Der Gesamtenergieunterschied zwischen beiden Konfigurationen ist in Tabelle (6.4) für die elektronisch neutralen, ausrelaxierten Komplexe eingetragen. Zudem sind die Ergebnisse aus den Pseudopotentialrechnungen ein-

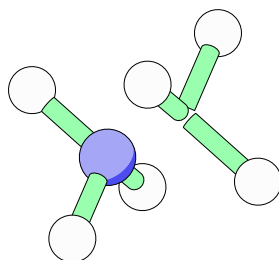


Abbildung 6.22: Der substitutionelle Cd-Leerstelle Komplex. Das Cd-Atom ist in violett dargestellt und die Wirtskristallatome auf regulären Gitterplätzen sind als weiße Kugeln gezeichnet.

getragen. Aus beiden Methoden folgt damit, daß die aufgespaltene Konfiguration die bei weitem energetisch stabilere Struktur ist. Festzustellen bleibt an dieser Stelle, daß Sielemann *et. al.* [Sie98] die Möglichkeit, daß es sich bei den beiden EFG's um Cd-Leerstelle Komplexe handeln könnte, nicht in ihren Interpretationen berücksichtigt haben und deutliche Hinweise auf einen Cd-Zwischengitteratom Komplex sehen. Wir wollen daher in dieser Arbeit diese beiden, verbleibenden Strukturen untersuchen und werden die berechneten EFG's mit dem Experiment vergleichen, dabei aber im Auge behalten, dass aus unserer Sicht der substitutionelle Cd-Leerstelle Komplex energetisch instabil ist.

Wirtskristall	KKR [eV]	PSP [eV]
Si	-1.69	-1.04
Ge	-1.05	-1.01

Tabelle 6.4: Energieunterschied zwischen aufgespaltener Cd-Leerstelle Konfiguration und substitutioneller Cd-Leerstelle Konfiguration für die elektronisch neutralen Komplexe in beiden Wirtskristallen (Si, Ge) und für beide Methoden (KKR, PSP).

6.3.1 Vereinfachtes Orbitalschema des substitutionellen Cd-Leerstelle Komplexes

In diesem Abschnitt wird ein einfaches Molekülorbital (MO) Modell aufgestellt, um den Hybridisierungsmechanismus um den Komplex zu beschreiben. Dazu gehen wir wiederum von der Betrachtung der Doppel-Leerstelle als Molekül nach Abbildung (6.3) aus und berücksichtigen den Einbau eines Cd-Atoms im Ligandenfeld der Doppel-Leerstelle auf einem substitutionellen Platz. Die Einbettung eines Cd-Atoms auf einem substitutionellen Platz hat zur Folge, daß die Symmetrie des Systems erniedrigt wird. Insbesondere verliert man dabei die Inversionssymmetrie, so daß die Zustände nicht mehr nach g bzw. u Indizes unterschieden werden können. Das besondere Markenzeichen des Cd-Atoms in den untersuchten Halbleitermaterialien ist, daß das Cd-Atom selbst keine neuen Zustände im Valenzband induziert und somit die Implantation im wesentlichen rein elektrostatische Auswirkungen hat. Im Zuge dessen werden aufgrund der attraktiven Wirkungen alle bereits vorhandenen Zustände stabilisiert, wobei natürlich die Stärke der energetischen Absenkung durch die Symmetrie der Zustände bestimmt ist. Es resultiert für den Gesamtkomplex ein äquivalentes Termschema wie für den aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex, obgleich die Symmetrie des Systems erniedrigt ist und sich somit die Nomenklatur der Zustände ändert. Ein modifiziertes Termschema befindet sich in Abbildung (6.23). Eine Abzählung der Zustände erfolgt analog zum aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex und somit muß sich ein neutraler Zustand durch das Hybridisierungsschema (6.23) ergeben, wenn bis zur Valenzbandkante alle Zustände mit Elektronen aufgefüllt sind. Steigt die Energie in die Bandlücke, erhält man negativ geladene Komplexe. Der Unterschied zum aufgespaltenen Komplex bzw. zur Doppel-Leerstelle besteht an dieser Stelle lediglich in der räumlichen Struktur der Zustände und wir wollen darauf noch etwas näher eingehen. Letztendlich werden aus Darstellungen von Zustandsdichten und Ladungsdichten weitere Aussagen abgeleitet, die den beschriebenen Mechanismus unterstützen aber auch erweitern.

6.3.2 Lokale Zustandsdichten

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe der lokalen Zustandsdichten am Cd-Platz und am Leerstellen-Platz das Hybridisierungsschema nach Abbildung (6.23) gerechtfertigt. Es wird untersucht, wie sich die Zustände unter Berücksichtigung des Cd-Atoms auf einem substitutionellen Platz verhalten. Dazu sind in Abbildung (6.24) die symmetrierauflösten lokalen Zustandsdichten des Cd-Leerstelle Komplexes in Si dargestellt. Da durch Einbau des Cd-Atoms auf einem Leerstellen-Platz die Entartung der beiden ursprünglichen Leerstellen-

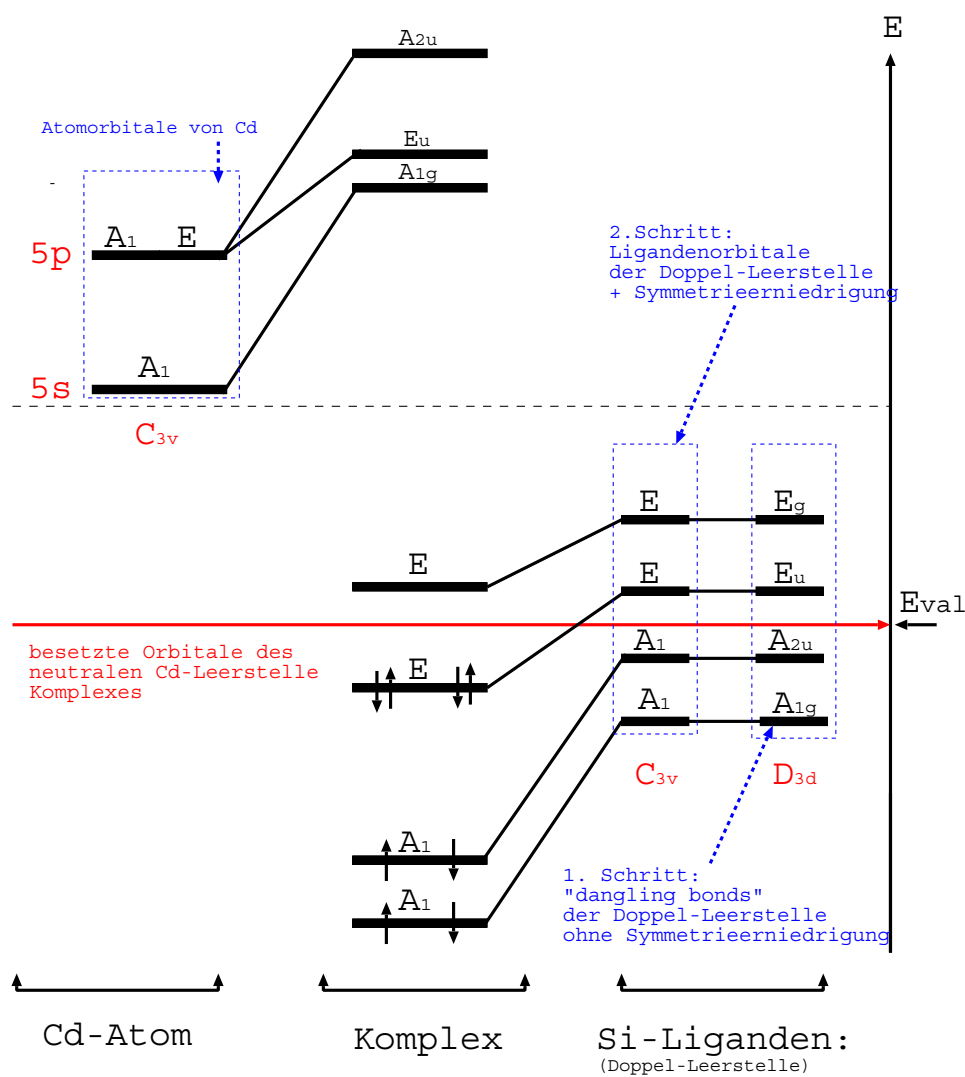


Abbildung 6.23: Molekülorbitalschema für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration.

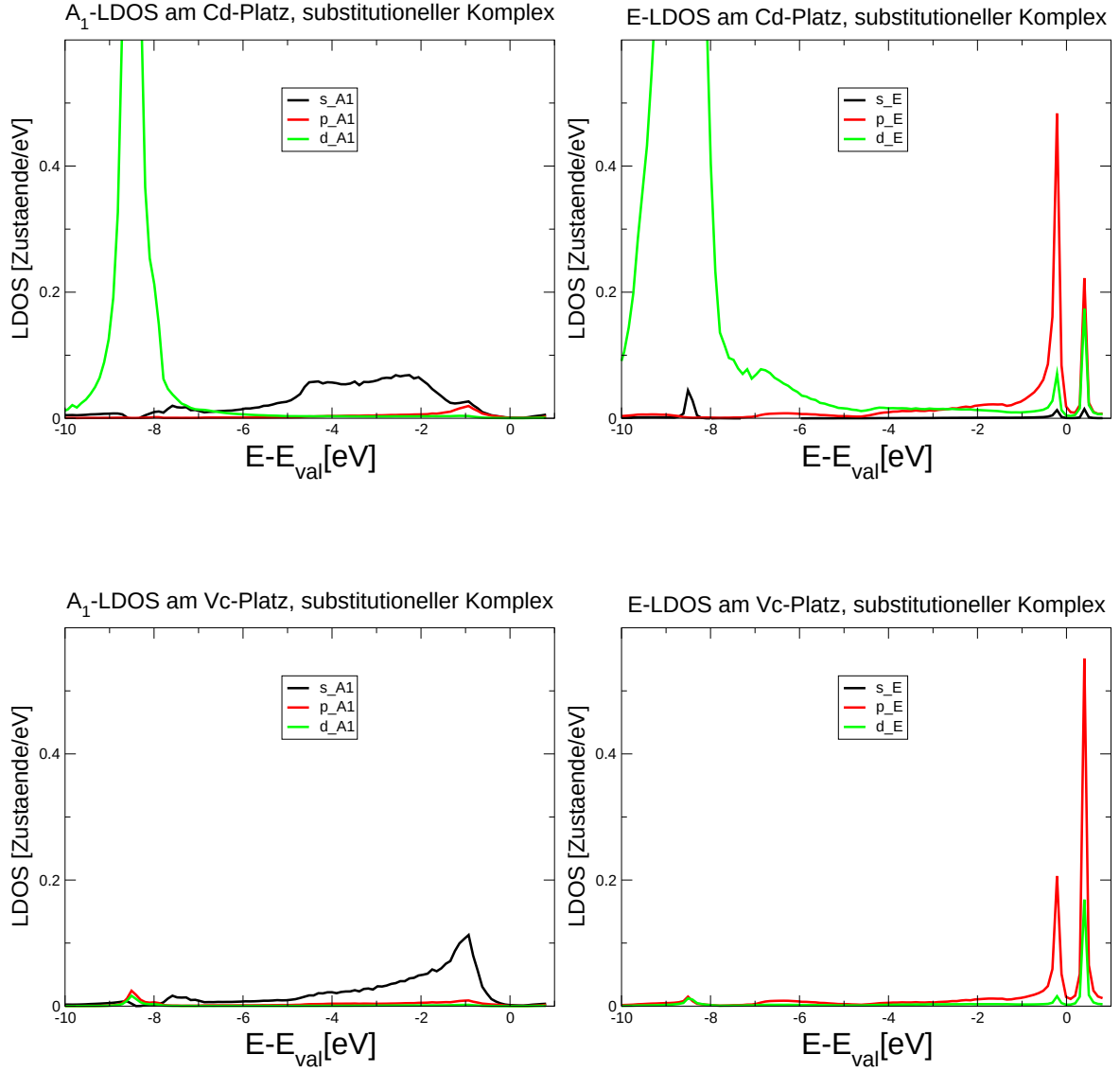


Abbildung 6.24: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz (oben) und Leerstellen-Platz (unten) für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Si. Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) in den irreduziblen Unterräumen im Falle des neutralen Komplexes. Auf der linken Seite sind die Projektionen in den A_1 -Unterraum und auf der rechten Seite die Projektionen in den E -Unterraum dargestellt. Die Energie E_{val} markiert das Maximum des Valenzbandes.

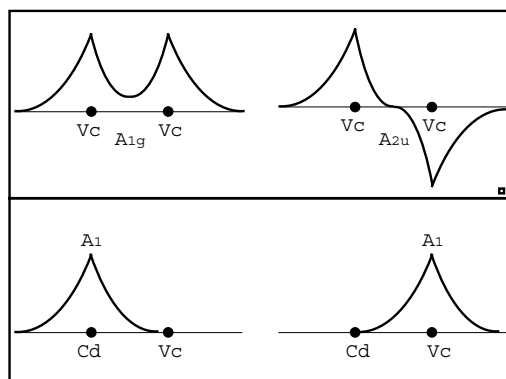


Abbildung 6.25: Überlagerung der A_{1g} und A_{2u} -Zustände (oben) der Doppel-Leerstelle zu Zuständen die am Cd-Platz und Leerstellen-Platz (unten) lokalisiert sind.

Plätze aufgehoben wird, werden beide Positionen gezeigt. Es ist deutlich im Vergleich zu erkennen, daß der Hauptcharakter der Zustandsdichten im Vergleich zur Doppel-Leerstelle erhalten bleibt. Die Anwesenheit des Cd-Atom auf dem substitutionellen Platz wirkt sich dahingehend aus, daß die Zustände der Doppel-Leerstelle energetisch abgesenkt werden und sich die Ladungsschwerpunkte in Folge der Symmetrierniedrigung verschieben. So kann man beispielsweise erkennen, daß die beiden A_1 -Zustände jetzt an verschiedenen Plätzen lokalisiert sind. Der ehemals energetisch niedrige $A_1 = A_{1g}$ -Zustand ist überwiegend am Cd-Platz lokalisiert, während der ehemals energetisch höhere $A_1 = A_{2u}$ -Zustand am Leerstellen-Platz lokalisiert ist.

Charakteristisch ist, daß der am Cd-Platz lokalisierte A_1 Zustand durch das anziehende Cd-Potential um etwa 2eV gegenüber dem entsprechenden Zustand der Doppel-Leerstelle abgesenkt wird, während der an der Leerstelle lokalisierte A_1 -Zustand sowie die E -Zustände dadurch viel weniger beeinflußt werden. Das kann man wie folgt verstehen: Betrachtet man die beiden Zustände A_{1g} und A_{2u} der Doppel-Leerstelle näherungsweise als entartet, so kann man auch die Summe und Differenz dieser Zustände als Ausgangszustände für eine Störungsrechnung, die der Symmetrierniedrigung infolge der Einführung des Cd-Atoms angepaßt sind, auffassen. Wie schematisch in Abbildung (6.25) angedeutet ist, ist der Summenzustand ($A_{1g} + A_{2u}$) praktisch nur am Cd-Platz lokalisiert und wird durch die Einführung des Cd^{2+} -Potentials stark abgesenkt, während der Differenzzustand ($A_{1g} - A_{2u}$) überwiegend am Leerstellenplatz lokalisiert ist und durch das Cd-Potential nur wenig abgesenkt wird. Die neuen A_1 'dangling bond' Zustände des Cd-Atoms und der Leerstelle müssen dadurch als mehr oder weniger unabhängig betrachtet werden, d.h. die Hybridisierung zwischen den Defektpositionen ist dann näherungsweise zu vernachlässigen. Auf die E -Zustände wirkt sich der Einbau des Cd-Atoms mitsamt Symmetrierniedrigung in

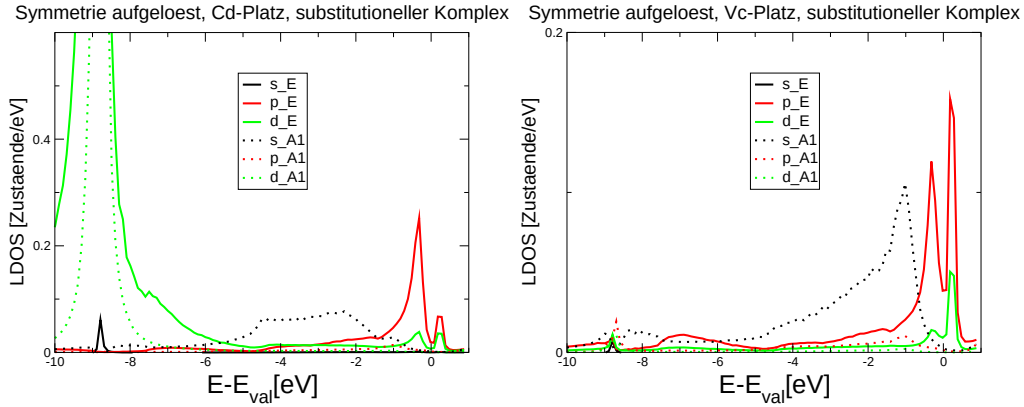


Abbildung 6.26: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz (links) und Leerstellen-Platz (rechts) für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge. Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) in den irreduziblen Unterräumen im Falle des neutralen Komplexes. Es sind die Projektionen in die A_1 -Unterräume gestrichelt und die Projektionen in die E -Unterräume durchgezogen dargestellt. Die Energie E_{val} markiert das Maximum des Valenzbandes.

ähnlicher Weise aus. Zunächst ist erkennbar, daß der energetisch niedrige $E = E_u$ -Zustand ins Valenzband des Si-Kristalls abgesenkt wird und somit ein neutraler Komplex vorliegen muß. Dieser Zustand ist überwiegend am Cd-Platz lokalisiert. Hingegen ist der ehemalige E_g -Zustand jetzt überwiegend am Vc-Platz lokalisiert. Die Trennung der Zustände ist aber weniger stark ausgeprägt als für die A_1 -Zustände. In Abbildung (6.26) sind die Ergebnisse für die symmetrieraufgelösten lokalen Zustandsdichten für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge bezüglich des Cd-Platzes und des Leerstellen-Platzes dargestellt. Durch Vergleich mit den entsprechenden Zustandsdichten für den Komplex im Si-Wirtskristall ergeben sich keine qualitativen Unterschiede. Bemerkenswert ist jedoch, daß der E -Zustand in der Bandlücke hauptsächlich in der Leerstelle lokalisiert ist, so daß wir für den elektrischen Feldgradienten keine großen Änderungen mit der Besetzung dieses Zustandes erwarten können. Die Valenzladung in der Cd-Zelle ohne d -Anteile beträgt für den neutralen Komplex in Si 1.06 Elektronen und in Ge 1.12 Elektronen. Die entsprechenden Defekt-Leerstellen nehmen eine Gesamtvalenzladung von 0.816 in Si und 0.819 in Ge auf.

6.3.3 Ladungsdichten des Komplexes

In diesem Abschnitt wird die räumliche Struktur der elektronischen Zustände des substitutionellen Cd-Leerstelle Komplexes analysiert, um die bisherigen Aussagen zu bestätigen. Wir beschränken die Untersuchung auf den Ge-Wirtskristall, da wir festgestellt haben, daß

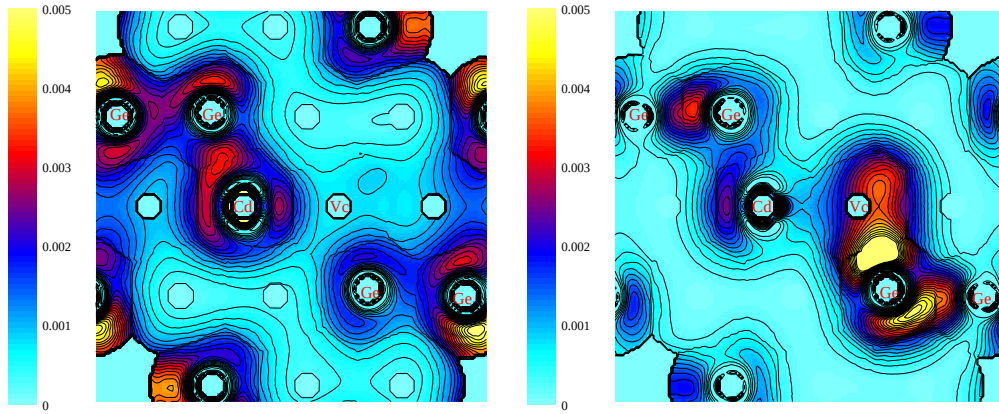


Abbildung 6.27: Die A_1 -Ladungsdichten für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge. Gezeigt sind Projektionen in die xz -Ebene. Auf der linken Seite ist eine Integration über den energetisch niedrigen, am Cd-Platz lokalisierten A_1 -Zustand und rechts eine Integration über den energetisch höheren, am Vc-Platz lokalisierten A_1 -Zustand dargestellt.

sich der Komplex in Si vollkommen analog verhält. In Abbildung (6.27) sind die A_1 Ladungsdichten gezeigt. Dazu wurden 2 Greenfunktionen startend von -4.1eV bis -3.03eV bzw. von -1.55eV bis -0.47eV unterhalb des Valenzbandmaximums berechnet und die korrespondierenden A_1 -Ladungsdichten für den Komplex ausgegeben. In den Zustandsdichten nach Abbildung (6.26) entspricht das in guter Näherung der Berechnung der Ladungsdichten der beiden A_1 -Zustände. Man erkennt an der Ladungsdichte für den ersten A_1 -Zustand (links), daß der Ansatz schwacher Hybridisierung zwischen Leerstelle und Cd gerechtfertigt ist und somit die sichtbaren 'dangling bond'-Strukturen getrennt aufzufassen sind. Deutlich wird das auch durch den rechten Teil der Abbildung, denn dort ist der zweite A_1 -Zustand gezeigt, der überwiegend am Leerstellen-Platz lokalisiert ist. Insgesamt ergibt sich, daß die 'dangling bonds' für $z > 0$ bzw. $z < 0$ fast unabhängig voneinander sind. In Abbildung (6.28) sind beide E -Zustände dargestellt. Dazu sind wiederum 2 Greenfunktionen berechnet worden, wovon eine bei der Energie -0.5eV unterhalb der Valenzbandkante startet und an der Valenzbandkante endet. Die Andere startet an der Valenzbandkante und endet bei 0.35eV . Somit sind durch Vergleich mit den Zustandsdichten (6.26) beide E -Zustände jeweils umfaßt und dargestellt. Man erkennt stark 'dangling bond' artige Strukturen wie im Falle der A_1 -Zustände, die von der Doppel-Leerstelle nach dem Hybridisierungsschema (6.4) stammen. Die Reduktion der Hybridisierung zwischen den Cd- und Leerstellen artigen Zuständen ist allerdings geringer als bei den A_1 -Zuständen.

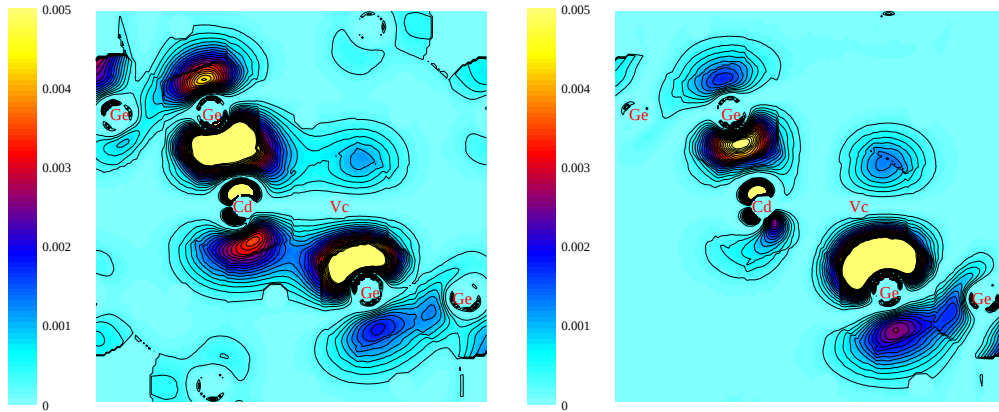


Abbildung 6.28: Die E -Ladungsdichte für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge. Gezeigt sind Projektionen in die xz -Ebene für die vollrelaxierte Struktur. Auf der linken Seite ist eine Integration über den energetisch niedrigen, am Cd-Platz lokalisierten E -Zustand und rechts eine Integration über den energetisch höheren, am Vc-Platz lokalisierten E -Zustand dargestellt.

6.3.4 Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz

Von besonderem Interesse für unsere Untersuchungen sind die berechneten elektrischen Feldgradienten. Es sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse hierzu vorgestellt und eine Analyse zur Zusammensetzung durchgeführt werden. In der Abbildung (6.29) sind die Resultate der Berechnung des elektrischen Feldgradienten für die verschiedenen Ladungszustände des substitutionellen Cd-Leerstelle Komplexes in Ge im Vergleich zum Experiment (Exp.) aufgetragen. Im Experiment kann das Vorzeichen nicht aufgelöst werden. Die berechneten EFG's sind positiv für alle Ladungszustände. Auffallend ist, daß der Ladungszustand des Komplexes im Vergleich zum Absolutwert einen sehr geringen Einfluß auf den elektrischen Feldgradienten hat. Dieses Verhalten kann an Hand der lokalen Zustandsdichten am Cd-Platz nach Abbildung (6.26) als Folge der sehr geringen Intensität des Bandlückenzustandes am Cd-Platz verstanden werden. Diese Eigenschaft des Komplexes in Ge macht es daher praktisch unmöglich einen hypothetischen Ladungszustand des Defektes mittels des elektrischen Feldgradienten zu identifizieren. Unabhängig davon stimmt der berechnete Feldgradient gut mit dem experimentellen Wert überein, wenn man berücksichtigt, daß hierbei keine weiteren Relaxationen berechnet wurden. Erlaubt man jedoch die Relaxation des Cd-Atom, so relaxiert dies in die Bondcenterposition mit der Leerstelle aufgespalten auf den beiden Nachbarplätzen. Das genaue Verhalten des EFG mit Besetzung des Bandlückenzustandes näher zu untersuchen, scheint in Anbetracht der sehr kleinen Änderungen wenig sinnvoll. Die Ergebnisse für den berechneten elektrischen

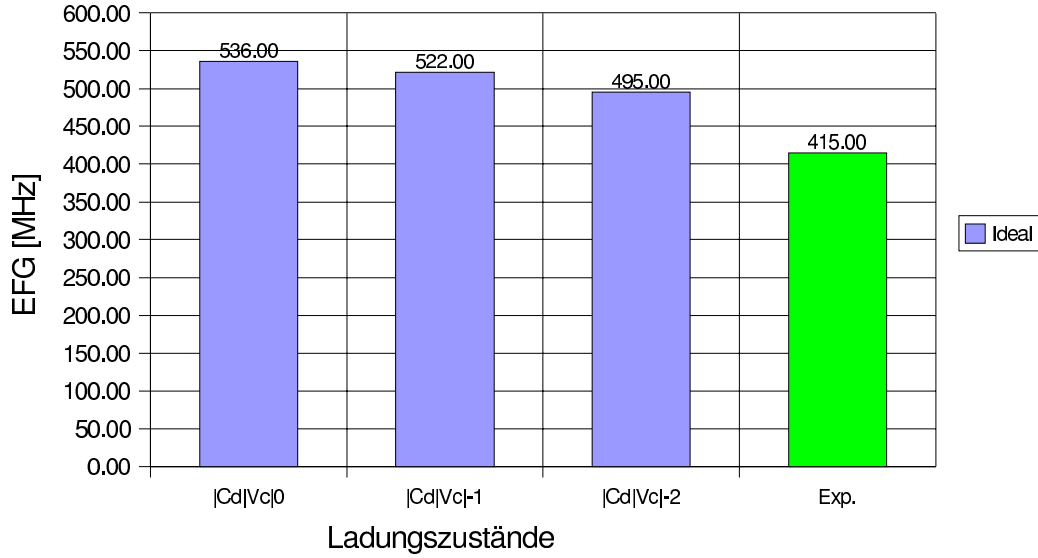


Abbildung 6.29: Die elektrischen Feldgradienten für den substitutionellen CdVc-Komplex in **Ge**: dargestellt sind die EFG's der berechneten Ladungszustände (in blau) auf idealen Gitterpositionen im Vergleich zum Experiment (in grün). Die aufgetragenen, berechneten Feldgradienten haben ein **positives** Vorzeichen.

Feldgradienten der [Cd|Vc]-Komplexe in Si sind in Abbildung (6.30) für ideale Gitterpositionen gezeigt. Die beiden verschiedenen Cd-Leestelle Konfigurationen unterscheiden sich somit nicht nur durch die Größe des EFG, sondern auch durch das Vorzeichen: Der EFG für die substitutionelle Konfiguration ist positiv, der für die aufgespaltene Konfiguration negativ. Wir untersuchen jetzt den EFG an Hand der lokalen Anisotropieladungen des Cd-Atoms. Es ist in diesem Fall ausreichend, sich auf die p -Anisotropieladung zu beschränken, da diese den Hauptcharakter der Anisotropie bestimmt. In den Abbildungen (6.31) und (6.32) sind die Ergebnisse in Ge bzw. Si dargestellt. In Abbildung (6.31) (oben) ist der Integrand (in grün), das ist die Differenz der Zustandsdichten für $0.5(p_x + p_y)$ -Anteile (in schwarz, Bild unten) und der Zustandsdichte für p_z -Anteile (in rot, Bild unten) gezeigt. Das Ergebnis des Integrals über diesen Intergranden stellt nach Gleichung (5.22) die Anisotropieladung (in blau) in Abhängigkeit der Besetzungsenergie E dar. Die p -Anisotropie für den Komplex in Ge am Cd-Platz zeigt, daß der dominierende Beitrag zum elektrischen Feldgradienten von der p_x, p_y -Resonanz an der Valenzbandkante geleistet wird. p_z -Anteile, die dazu einen Ausgleich liefern könnten, sind sehr klein. Dadurch wird das positive Vorzeichen des EFG deutlich. Darüberhinaus trägt der E -Zustand in der Bandlücke ebenfalls einen positiven, wenn auch sehr kleinen Beitrag zum EFG bei.

In Abbildung (6.32) sind die entsprechenden Anisotropien für den Komplex in Si darge-

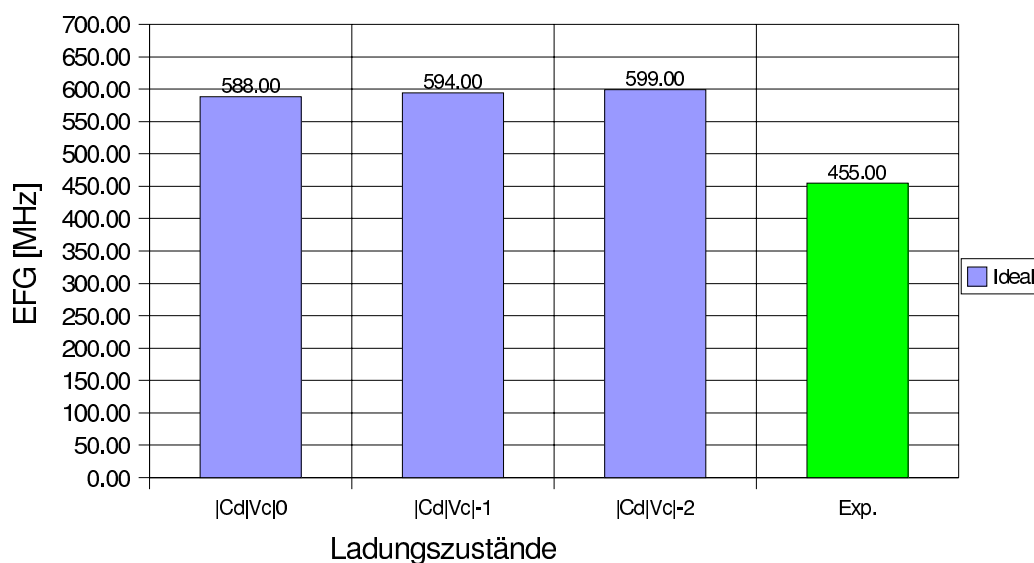


Abbildung 6.30: Die elektrischen Feldgradienten für den substitutionellen CdVc-Komplex in **Si**: dargestellt sind die EFG's der berechneten Ladungszustände (in blau) auf idealen Gitterpositionen im Vergleich zum Experiment (in grün). Die aufgetragenen, berechneten Feldgradienten haben ein **positives** Vorzeichen.

stellt. Im wesentlichen lassen sich die gleichen Aussagen ableiten wie für den Ge-Fall, jedoch ist der Zustand in der Bandlücke ein klein wenig stärker lokalisiert, so daß der Einfluß auf die Anisotropieladung stärker ist und sich somit die EFG's für die Ladungszustände des Komplexes stärker unterscheiden können. An dieser Stelle möchten wir nochmals betonen, daß nach unseren Rechnungen der substitutionelle Komplex instabil ist.

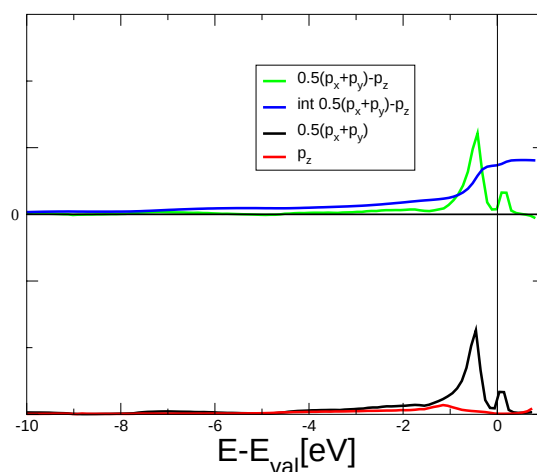


Abbildung 6.31: Ergebnisse der p-Anisotropie für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Ge. Im Bild unten sind die p_z (rot) und $\frac{1}{2}(p_x + p_y)$ -Zustandsdichten am Cd-Platz gezeichnet. Im oberen Bild die Differenz dieser Zustandsdichten (in grün) und das Integral als Funktion von E.

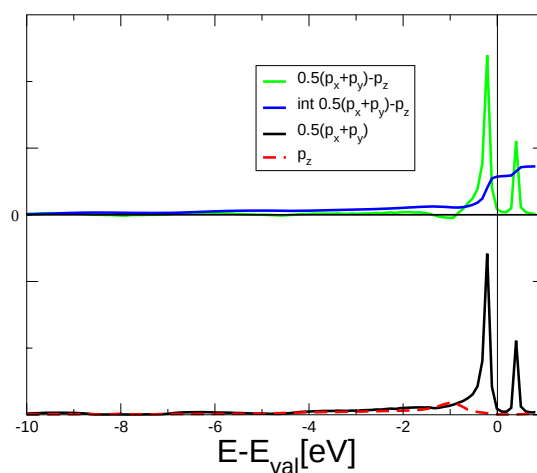


Abbildung 6.32: Ergebnisse der p-Anisotropie für die substitutionelle Cd-Leerstelle Konfiguration in Si. Im Bild unten sind die p_z (rot) und $\frac{1}{2}(p_x + p_y)$ -Zustandsdichten am Cd-Platz gezeichnet. Im oberen Bild die Differenz dieser Zustandsdichten (in grün) und das Integral als Funktion von E.

6.4 Komplex gebildet aus Cd und einem Zwischengitteratom

In diesem Abschnitt wird ein weiterer Cd-Komplex in Si und Ge vorgestellt werden, der auch als Kandidat für den mittels Mössbauer- und PAC-Experimenten von Sielemann *et al.* [Sie98] [HSZ98] [ZSH⁺97] gemessenen elektrischen Feldgradienten in Ge von 415MHz in Frage kommt. Aufgrund der besonderen Komplexität, die sich für diese Fragestellung ergibt, geben wir zunächst einen kurzen Überblick zur Vorgehensweise. Die Details folgen in den nächsten Abschnitten. In besagten Arbeiten wird ein Cd-Komplex vorgeschlagen, bei dem das Cd-Atom auf einem substitutionellen Platz eingebaut ist, und mit einem Eigenzwischengitteratom (selfinterstitial) in der Nachbarschaft koordiniert ist. Dieses interstitielle Wirtsatom soll sich entlang der (111)-Richtung befinden, so daß sich ein Asymmetrieparameter $\eta = 0$ ergibt. Zur Veranschaulichung dient die Abbildung (6.33). Ausgehend von dieser Konfiguration haben wir versucht, den Komplex unter Berücksichtigung der Gitterrelaxationen der dargestellten Atome zu berechnen. Im Gegensatz zur Cd-Leerstelle Konfiguration auf substitutionellen Plätzen sind die Kräfte ($104\frac{\text{mRyd}}{a_0}$ auf das Cd in Si) und somit die Gitterrelaxationen auf die Atome in beiden Wirtskristallen sehr groß. Daher schließen wir ein lokales Minimum direkt um die substitutionelle Konfiguration nach Abbildung (6.33) aus. Die in KKR-Rechnungen zeigen, daß in erster Näherung die drei Atome (Zwischengitteratom, Cd, Ge/Si-Atom) entlang der (111)-Richtung in einer gleichförmigen Translationsbewegung stark verschoben werden und zwar mit der Tendenz, das Cd auf den 'bond center'-Platz einzubauen. Da wir mit der KKR-Methode nur sehr schwer diese Gitterrelaxation verfolgen können, haben wir lediglich diese Translation bis ca 12% NN mit der U-Transformation berechnet. Eine gute Hilfe leistet an diesem Punkt die Pseudopotentialmethode [Ato], die für diesen Komplex im Endergebnis eine aufgespaltene Situation

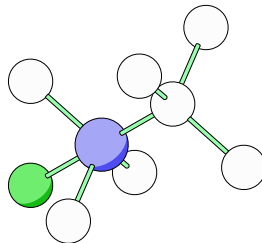


Abbildung 6.33: Der Cd-selfinterstitial Komplex. Das Cd-Atom ist violett dargestellt und das Wirtskristall Zwischengitteratom in grün. Die Wirtsatome auf regulären Gitterplätzen sind als weiße Kugeln gezeichnet.

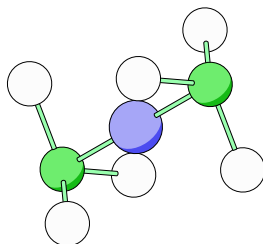


Abbildung 6.34: Der aufgespaltene Cd-selfinterstitial Komplex. Das Cd-Atom ist violett dargestellt und die aufgespaltenen Zwischengitteratome grün. Die Wirtsatome auf regulären Gitterplätzen sind als weiße Kugeln gezeichnet.

entsprechend Abbildung (6.34) in Si und Ge liefert und die bis zum betrachteten Relaxationsbereich von 12% NN mit der KKR-Methode ein übereinstimmendes Verhalten zeigt. Ausgehend von diesem Ergebnis haben wir das Cd-Atom analog zur aufgespaltenen Cd-Leerstelle Konfiguration auf dem Bindungszentrum eingebaut und die beiden Zwischengitteratome inversionssymmetrisch zum Cd in (111)-Richtung angeordnet. Die übrigen Wirtskristallatome befinden sich in dieser Startkonfiguration für die Gitterrelaxation auf regulären Gitterplätzen. Von dieser Anordnung ausgehend, ist die Strukturrelaxation der beiden Zwischengitteratome und der 6 Wirtskristall Nachbarn aus Abbildung (6.34) berechnet worden.

Für die Strukturrelaxation mittels der KKR-Methode ist ein kombiniertes Verfahren aus U-Transformation und Brillouin-Zonen-Integration gewählt worden. Das bedeutet insbesondere für die Zwischengitteratome, daß ausgehend von der strukturellen Greenfunktion, die mittels Brillouin-Zonen-Integration für interstitielle Atome bestimmt wurde, die weiterreichende Relaxation mittels U-Transformation durchgeführt wird. Diese Strategie hat den Vorteil, nicht in jedem strukturellen Selbstkonsistenzschritt eine neue Greenfunktion berechnen zu müssen. Zum Abschluß werden bei Erreichen der Endpositionen die Positionen der Zwischengitteratome mit einer Bestimmung der Greenfunktion mittels Brillouin-Zonen Integration überprüft. Dabei ergeben sich für den Ge Wirtskristall kleinere Änderungen für die Zwischengitteratome im Prozent NN Bereich, die erneut mit der U-Transformation korrigiert worden sind. Für den Si Wirtskristall ergeben sich keine Änderungen. Für alle anderen Atome, deren Verschiebungen klein sind, wurde ausschließlich mit der U-Transformation gearbeitet. Die Elektronenstruktur zeigt dabei, ausgehend von der genannten Startkonfiguration, keine Zustände in der Bandlücke. Der Vollständigkeit halber muß erwähnt werden, daß auf substitutionellen Plätzen nach Abbildung (6.33) ein Zustand am Rande des Leitungsbandes existiert, der in keinen Rechnungen besetzt wurde. Im Prinzip kann sich dieser unter Besetzung und Strukturrelaxation in die Bandlücke verschieben,

so daß es zu unterschiedlich geladenen Komplexen kommen könnte. Wir halten es aber aufgrund der sehr großen Kräfte bei der substitutionellen Konfiguration für sehr unwahrscheinlich, daß durch eine Besetzung dieses Zustandes eine substitutionelle Konfiguration energetisch stabilisiert werden kann, da typischerweise eine unterschiedliche Besetzung keine sehr großen Einflüsse auf die Kräfte hat.

6.4.1 Die substitutionelle Konfiguration

Wir besprechen einige Details der substitutionellen Konfiguration, die aber keine Minimumkonfiguration ist. Wir gehen in den Rechnungen davon aus, daß sich alle Atome auf regulären Gitterplätzen nach Abbildung (6.33) befinden, mit dem Zwischengitteratom auf einer Leerstellenposition des Diamantgitters. Wir betrachten zur weiteren Diskussion in Abbildung (6.35) die lokale Zustandsdichte (LDOS) am Cd-Platz. Erkennbar ist eine kleine Intensität am Rande der Leitungsbandkante. Diese ist sehr stark am Zwischengitteratom (siehe Abbildung 6.36) lokalisiert, so daß man am Cd-Platz nur kleine Anteile bekommt. Der zugehörige, berechnete EFG hingegen liefert ein Resultat von 143MHz in Ge im Vergleich zur Zuordnung des PAC-Experimentes von 415MHz . Da die Intensitäten des

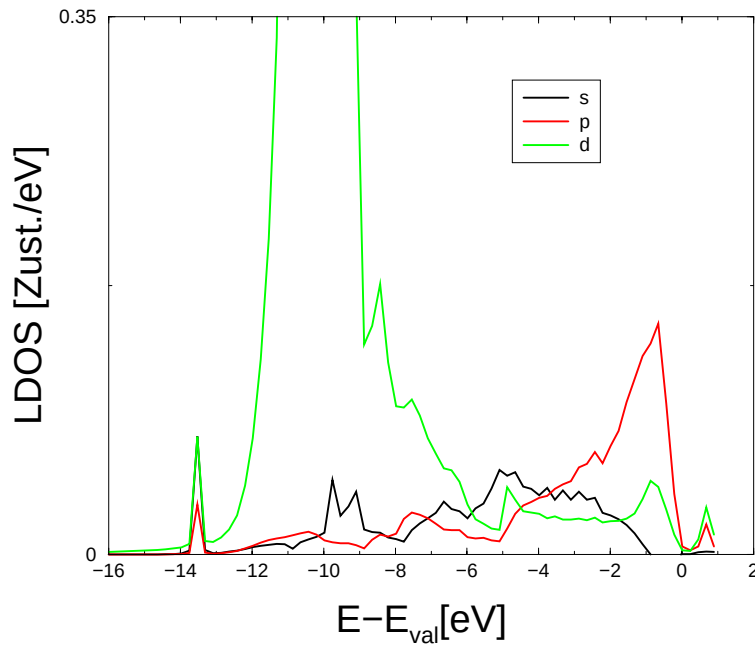


Abbildung 6.35: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz für die substitutionelle Cd-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge. Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) für die Startkonfiguration. Die Energie E_{val} markiert das Valenzbandmaximum des Wirtskristalls.

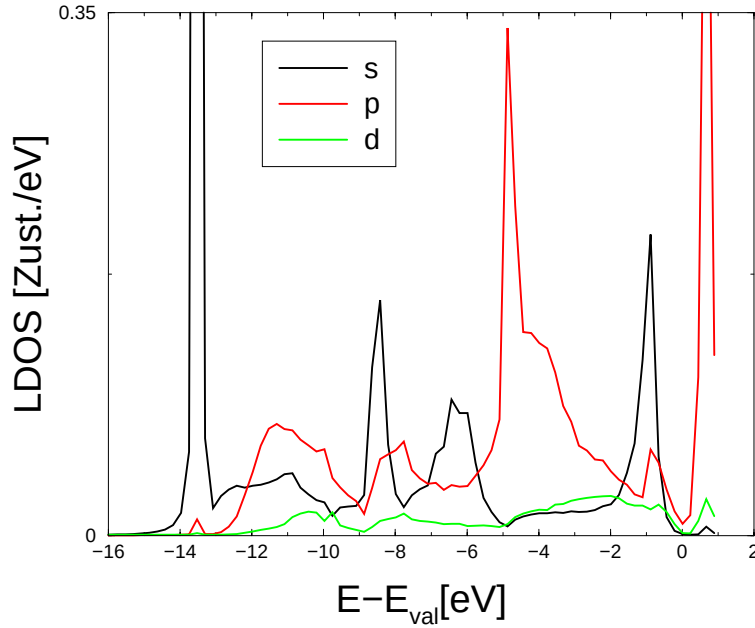


Abbildung 6.36: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Zwischengitteratom für die substitutionelle Cd-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge. Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) für die Startkonfiguration. Die Energie E_{val} markiert das Valenzbandmaximum des Wirtskristalls.

Zustandes an der Leitungsbandkante am Cd-Atom extrem gering sind, erwartet man auch durch eventuelle Besetzung des Zustandes keine gravierende Änderungen des EFG und muß folgern, daß vom Standpunkt der berechneten elektrischen Feldgradienten und der berechneten Kräfte, eine Struktur nahe um die substitutionelle Konfiguration ausgeschlossen werden kann.

6.4.2 Vereinfachtes Orbitalschema des aufgespaltenen Cd Zwischengitteratom-Komplexes

Wir wenden uns der Berechnung der aufgespaltenen Konfiguration nach Abbildung (6.34) zu. Es wird ein neues Modell für die elektronischen Niveaus aufgestellt. Dazu gehen wir in einem ersten Schritt davon aus, daß 2 Nachbarn im Idealkristall entlang der (111)-Richtung auseinander geschoben werden und lassen den Einbau des Cd-Atoms zunächst unberücksichtigt. Wir erhalten einen Wirtskristall-Komplex nach Abbildung (6.37), den wir als Molekül betrachten wollen, wobei die verschobenen Wirtskristallatome in grün dargestellt sind. Die Punktsymmetrie des Systems ist D_{3d} . Es erscheint aufgrund der geometrischen Struktur ein Bindungsmodell ausgehend von aufgebrochenen sp_3 -Hybriden an den

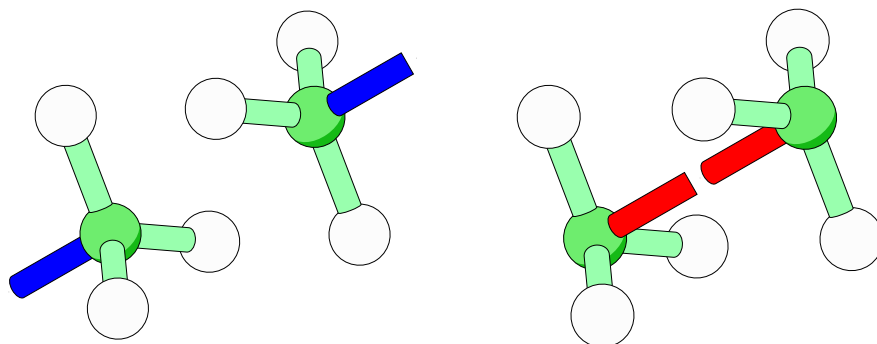


Abbildung 6.37: Der selfinterstitial Komplex. Die Wirtskristall Zwischengitteratome sind in grün gezeichnet. Die Wirtsatome auf regulären Gitterplätzen sind als weiße Kugeln gezeichnet. Die Richtung der 'dangling bonds' (rot bzw. blau) wird später diskutiert. Beide Möglichkeiten sind sp_3 verträglich, wenn auch die Tetraederwinkel für die blaue Konfiguration besser erfüllt sind.

Zwischengitteratomen mit sp_3 -artigen 'dangling bond'-Zuständen an den verbleibenden Wirtskristallatomen sinnvoll zu sein. Darüberhinaus muß es auch an den Zwischengitteratomen weitere 'dangling bond'-Zustände geben, die einen Charakter zwischen p_z und sp_3 haben sollten. Wir spezifizieren zunächst den Charakter dieser 'dangling bonds' nicht genauer, da beide Formen möglich sind und wollen aus Darstellungsgründen im Folgenden für diese Zustände auch von einem sp_3 -Charakter ausgehen. Die Frage ist erneut, welche Linearkombinationen aus Hybriden an den betrachteten Atomen sind prinzipiell möglich. Diese Antwort kann durch die Abbildungen (6.38), (6.39) und (6.40) gegeben werden. Es resultiert eine, mit der Symmetrie der irreduziblen Darstellungen verträgliche Hybridisierung aus sp_3 -Wellenfunktionen an allen betrachteten Atomplätzen einerseits und sp_3 -Wellenfunktionen zwischen den Zwischengitteratomen andererseits. Wir nehmen der Einfachheit an, daß die sp_3 -artigen sp_z 'dangling bond' Zustände an den Zwischengitteratomen nicht mit anderen Hybridorbitalen in Wechselwirkung treten. Wie die Rechnungen zeigen, ist dies sehr gut erfüllt.

Wir wollen zunächst die Betrachtung auf Linearkombinationen aus sp_3 -Wellenfunktionen des Moleküls fokussieren, die A_{1g} - und A_{2u} -Zustände bilden. In der Abbildung (6.38) ist die Überlagerung dieser sp_3 -Wellenfunktionen der Zwischengitteratome mit den sp_3 -Wellenfunktionen der 'dangling bonds' in den Spalten für die beiden inversionssymmetrischen 4 atomigen Lagen (links) und (rechts) in der xy -Ebene dargestellt. Die z -Achse verbleibt als ausgezeichnete (111)-Richtung. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen das unterschiedliche Vorzeichen der Wellenfunktionen. Zu beachten ist, daß aus Symmetriegründen die Wellenfunktionen für eine "4er-Ebene" bei $+z$ in der xy -Ebene um 60 Grad

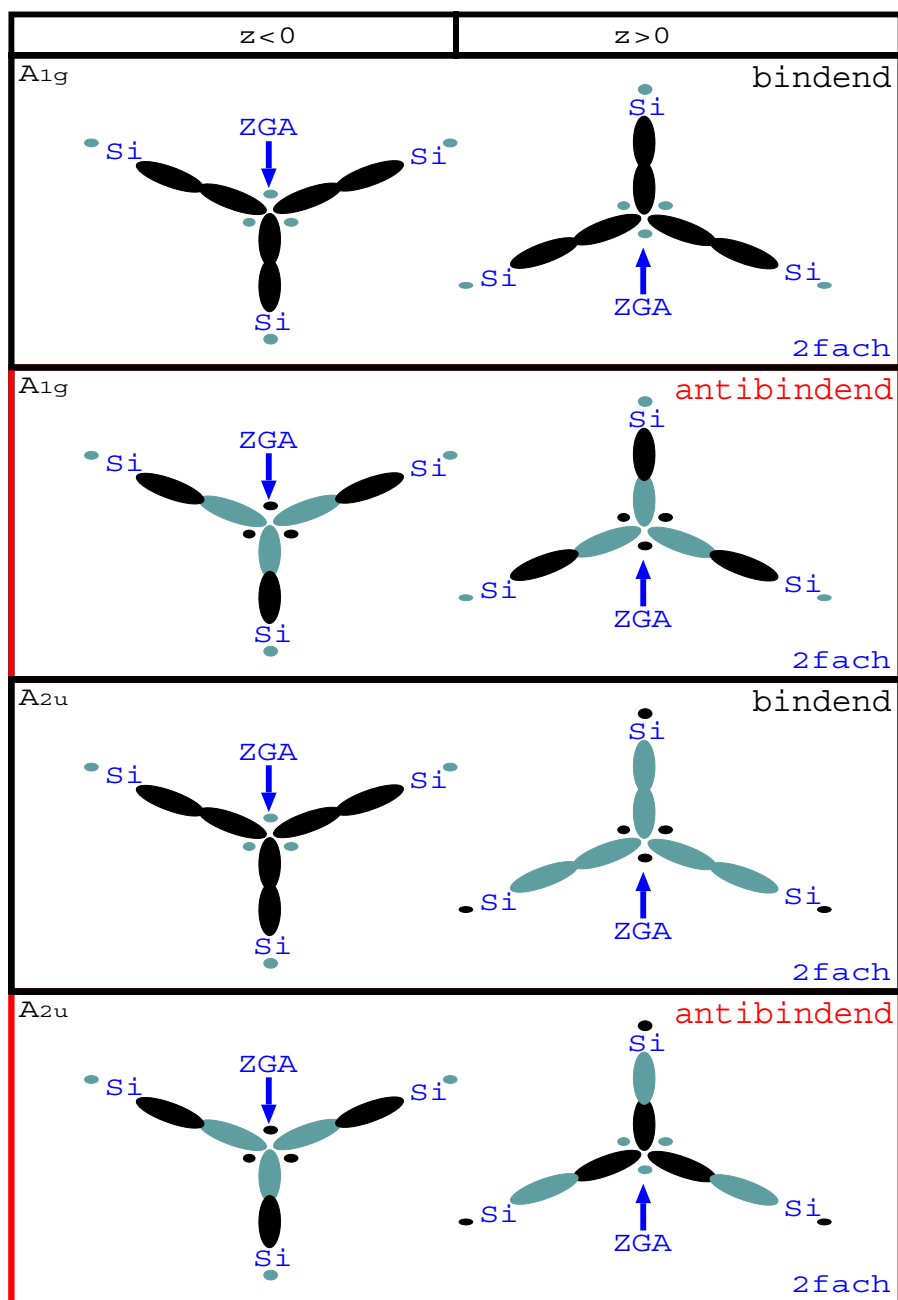


Abbildung 6.38: Schematische Darstellung der elektronischen A_{1g} und A_{2u} Zustände für den Gesamtkomplex nach Abbildung (6.37), gebildet aus den sp_3 -Hybriden der Zwischengitteratome (ZGA) und den 'dangling bonds' der Wirtskristallatome auf den unverschobenen Plätzen. Unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Vorzeichen der Wellenfunktionen.

gegen die andere (bei $-z$) gedreht sind. Man erkennt in der ersten Zeile die vollständig symmetrische, bindende Überlagerung aller Wellenfunktionen mit gleichem Vorzeichen, die einen A_{1g} -Zustand bilden, der mit Spinentartung zweifach entartet ist. In der zweiten Zeile ist eine weitere Möglichkeit dargestellt, die einen voll-symmetrischen elektronischen A_{1g} -Zustand darstellt, wobei der Unterschied zur ersten Zeile in einem Vorzeichenwechsel für alle Zwischengitterorbitale besteht. Dieser Zustand hat einen antibindenden Charakter zwischen dem Zwischengitteratom und den 'dangling bonds'. Die dritte Zeile beschreibt einen A_{2u} Zustand, der sich bezüglich der Inversion und den C_2 -Drehungen antisymmetrisch verhält. Das führt dazu, daß sich alle Vorzeichen der Wellenfunktionen für $z > 0$ von den Vorzeichen für $z < 0$ unterscheiden. Dieser Zustand ist zweifach entartet und hat überwiegend bindenden Charakter. Zum Anderen ist in der 4. Zeile die Möglichkeit aufgezeigt, wobei sich das Vorzeichen der 'dangling bonds' bei $z > 0$ von den Zwischengitteratom-Wellenfunktionen bei $z < 0$ unterscheidet. Darüberhinaus wechseln alle Wellenfunktionen das Vorzeichen unter C_2 -Drehungen und Inversion. Es wird insgesamt ein zweifach entarteter A_{2u} -Zustand mit antibindendem Charakter gebildet. Die konsequente Weiterführung dieses Ansatzes liefert darüberhinaus weitere Hybridisierungen und wir wollen uns den verbleibenden E_u und E_g Zuständen für diese Form der sp_3 -Überlagerung widmen. Wir haben den E_u -Zustand in der 1. Zeile so gewählt, daß sich eine stabile, bindende Hybridisierung der Wellenfunktionen ergibt. Ergänzt man diesen Teil der Basis um eine zweite Permutation des Vorzeichens in der xy -Ebene, so ergibt sich eine vierfache Entartung. In der zweiten Zeile ist ein weiterer Zustand gezeigt, der ebenfalls zusammen mit einer Permutation des Vorzeichens in der xy -Ebene, einen E_u -Zustand darstellt, der aber überwiegend antibindende Anteile enthält. Dieser Zustand ist ebenfalls vierfach entartet. Der Zustand in der 3. Zeile stellt einen E_g -Zustand dar. Auch hier muß eine zweite, zugehörige Permutation der Vorzeichens in der xy -Ebene berücksichtigt werden, so daß der Zustand vierfach entartet ist. Dieser Zustand hat überwiegend bindenden Charakter. Weiter kann ein korrespondierender Zustand mit antibindender Natur gefunden werden. Dieser ist in der 4. Zeile der Abbildung (6.39) gezeigt. Es verbleiben noch die Überlagerungen zwischen den sp_3 -artigen sp_z Wellenfunktionen der Zwischengitteratome, die in Folge großer Abstände und schwacher Hybridisierung einen A_{1g} und einen A_{2u} -Zustand formen, die in diesem Modell näherungsweise entartet sein sollten und in Abbildung (6.40) gezeigt sind. Alle anderen Kombinationen insbesondere die Zustände der verbleibenden irreduziblen Darstellungen (A_{1u} und A_{2g}) werden nicht mehr gezeigt, da diese sehr stark antibindenden Charakter haben und nicht realisiert werden können.

Wir gelangen zu einem Termschema nach Abbildung (6.41) für die Zustände nach (6.38)-(6.40), wenn wir versuchen die beschriebenen Linearkombinationen auf der Energieachse

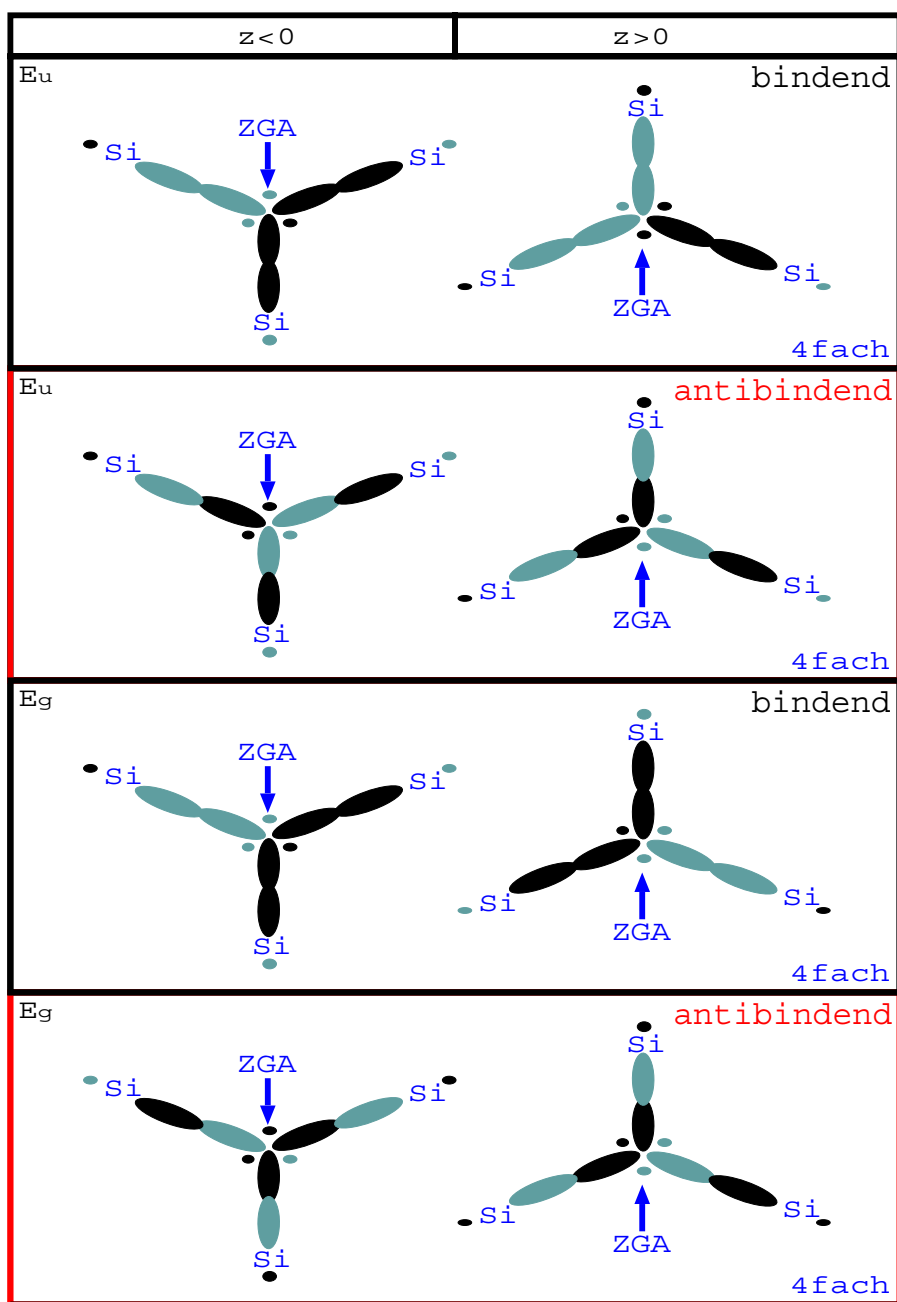


Abbildung 6.39: Schematische Darstellung der elektronischen E_u und E_g Zustände für den Gesamtkomplex nach Abbildung (6.37), gebildet aus den sp_3 -Hybriden der Zwischengitteratome (ZGA) und den 'dangling bonds' der Wirtskristallatome auf den unverschobenen Plätzen. Unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Vorzeichen der Wellenfunktionen.

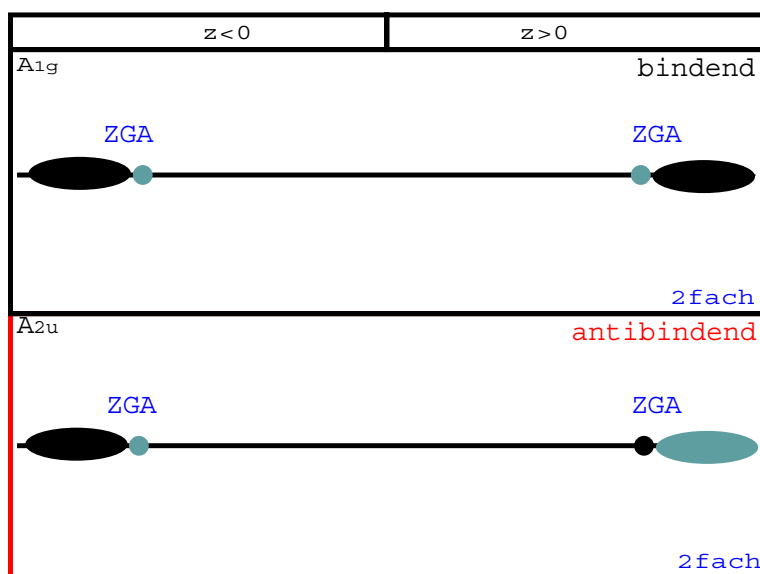


Abbildung 6.40: Darstellung der elektronischen A_{1g} und A_{2u} Zustände für den Gesamtkomplex nach Abbildung (6.37), gebildet aus den sp_3 -Orbitalen. Unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Vorzeichen der Wellenfunktionen. Dargestellt ist die xz -Ebene.

entsprechend ihren bindenden bzw. antibindenden Charakteren anzuordnen. Aus dieser Aussage resultiert der Ladungszustand des Komplexes bei gegebener Fermienergie E_f . Durch Anwendung der Lloydschen Formel (siehe Anhang D) wissen wir, daß der betrachtete Komplex zweifach negativ geladen ist. Dabei ist bisher der Einfluß des Cd-Atom auf dem Bindungszentrum unberücksichtigt geblieben. Eine solcher Ladungszustand übertragen in ein Termschema muß bedeuten, daß neben allen, in unserer Darstellung als bindend klassifizierten, Linearkombinationen noch ein antibindender Zustand in den berechneten Energiebereich fällt. Die Fermienergie liegt für diese Rechnungen in der Bandlücke. Der wahrscheinlichste Kandidat ist der antibindende A_{2u} -Zustand, gebildet aus den sp_3 -artigen sp_z -'dangling bonds' aus Abbildung (6.40), so daß beide, näherungsweise entarteten A_{1g} und A_{2u} -Zustände der sp_3 -Hybride an den Zwischengitteratomen, besetzt sind. Die gewählte Darstellung des vereinfachten Termschemas (6.41) berücksichtigt diese Ergebnisse und gibt eine in der Chemie wohlbekannte Niveauabfolge von Molekülen dieser Symmetrie wieder. Ein Beispiel ist Ethan (C_2H_6). Unberücksichtigt bleibt, daß die betrachteten Zustände gleicher irreduzibler Darstellung, aber von unterschiedlichem Bindungscharakter, auch untereinander hybridisieren können. Dies stellt eine Komplikation bei der Identifizierung aus den lokalen Zustandsdichten dar. Eine Abzählung der elektronischen Zustände ergibt 16 Zustände, wenn bis zur in Abbildung (6.41) eingezeichneten Fermienergie besetzt und die

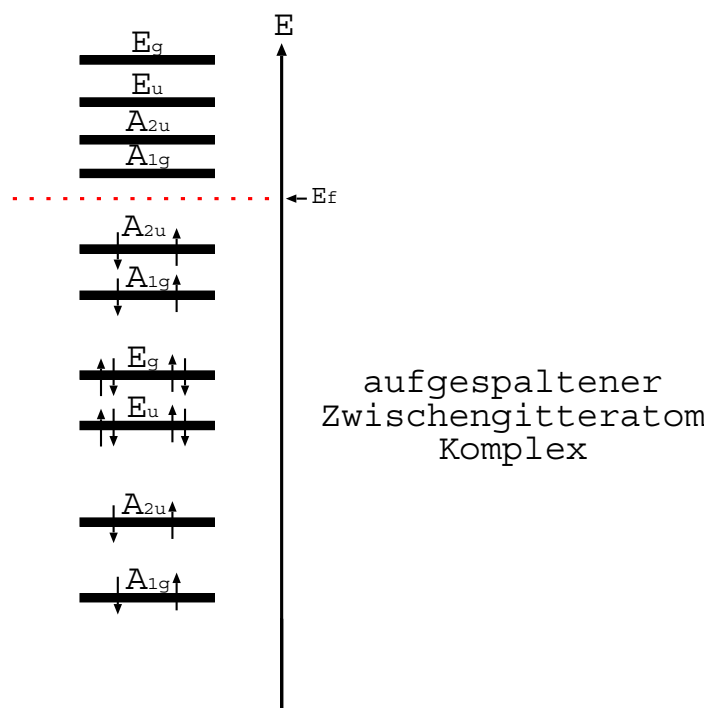


Abbildung 6.41: Molekülorbitalschema für die aufgespaltene Zwischengitteratom Konfiguration.

Entartung berücksichtigt wird. Der Komplex ist neutral, wenn Zustände entsprechend den 6 'dangling bond'-Elektronen zuzüglich den 2×4 Elektronen für die Zwischengitteratome besetzt sind. Insgesamt ergeben sich dafür 14 Elektronen. Das Termschema ergibt somit einen zweifach negativ geladenen Komplex, was mit entsprechenden Rechnungen übereinstimmt und die Resultate erklären kann.

Die Implantation des Cd-Atoms führt, wie in allen bisher betrachteten Fällen dazu, daß alle Zustände aus (6.41) energetisch abgesenkt werden. Alle besetzten Zustände fallen danach ins Valenzband der Wirtskristalle. Es ergibt sich ein neutraler Komplex, da die Cd 5s-Zustände energetisch zu hoch liegen und nicht besetzt werden. Dieser Mechanismus wurde bereits in den vorherigen Abschnitten eingehend erklärt. Die Anwesenheit des Cd-Atoms stabilisiert lediglich alle bereits vorhandenen Zustände. Wir wollen im nächsten Abschnitt die getroffenen Aussagen mittels lokaler Zustandsdichten bekräftigen.

6.4.3 Lokale Zustandsdichten am Cd-Platz

Im Folgenden werden wir zunächst die symmetrieraufgelösten lokalen (Abb. (6.42)) Zustandsdichten für den Komplex in Ge, gebildet aus zwei Zwischengitteratomen, aber oh-

ne Anwesenheit des Cd auf dem Leerstellen-Platz des Bindungszentrum, betrachten. Die Punktgruppe, die zur Durchführung der Rechnungen verwendet wurde, ist C_{3v} . Deshalb müssen wir außerdem die Drehimpulsentwicklung um die Leerstelle zur Identifikation der wirklichen Symmetrie betrachten. Die entsprechende Übersetzung erfolgt nach Abbildung (6.10). Man erkennt für Energien bis ca -5.25eV im A_1 -Unterraum schwache Strukturen, auf die noch näher eingegangen werden soll, wobei die s -Anteile A_{1g} -Symmetrie und die p -Anteile A_{2u} -Symmetrie haben müssen (siehe Abbildung (6.10)). Für höhere Energien folgt eine weitere A_{1g} und A_{2u} Struktur, die beide an der Valenzbandkante (fast) lokalisierte Zustände aufweisen. Im E-Unterraum sind im wesentlichen eine E_u (=p) und E_g - Struktur (=d) zu erkennen. Mit dieser Aufteilung wird das Molekülorbitalschema nach (6.41), bestehend aus 2 A_{1g} , 2 A_{2u} , 1 E_u und 1 E_g -Zustand bestätigt.

Im Prinzip spiegeln die von uns als bindend klassifizierten Linearkombinationen aus sp_3 -Hybriden die verzerrten Bindungsverhältnisse des Wirtskristalls wieder. Diese Betrachtungsweise hilft für die Identifikation der Zustände auf der Energieskala und damit zur Überprüfung des Termschemas (6.41), da der Drehimpulscharakter um die Atomplätze der unverzerrten sp_3 -Bindung wohlbekannt ist und deshalb auch nicht mehr gezeigt werden muß. Die Überlegung führt zu der Feststellung, daß die verzerrten sp_3 -Hybride zwischen den Nachbarn mit A_{1g} und A_{2u} Symmetrie bei niedrigen Energien liegen müssen. Dies kann aus dem starken s -Charakter der Zustandsdichten in einer Drehimpulsentwicklung um die Atomplätze für niedrige Energien und somit durch die A_{1g} -Symmetrie der unverzerrten sp_3 -Hybride gefolgert werden. Die am Leerstellen-Platz schwachen Zustandsdichten für niedrige Energien ($< 5.25\text{eV}$) stellen genau diesen Typ der verzerrten sp_3 -Bindungen zwischen den Atomen aus Abbildung (6.34) dar. Es ist damit auch einsichtig, daß solch gerichtete Zustände extrem schwach über den Leerstellenplatz auf dem Bindungszentrum hybridisieren und folglich dort nur schwer zu identifizieren sind. Auf den Atomplätzen sind diese Zustände aber mit der typisch starken s -Intensität vertreten. Dies gilt insbesondere für den bezüglich der Inversion ungeraden A_{2u} -Zustand. Entsprechende E_u bzw. E_g -Zustände müssen in dieser Betrachtungsweise eine höhere Energie haben, da diese Symmetrie gleichbedeutend mit einem starken p -Charakter an den Atomplätzen ist. Weiterhin folgt zusammen mit Abbildung (6.42), daß dadurch die energetisch hohen A_{1g} und A_{2u} -Zustände die sp_3 -artigen sp_z -Zustände darstellen müssen. Die berechnete Gesamtladung am Leerstellen-Platz auf dem Symmetriezentrum beträgt 0.458 Elektronen. Insgesamt gilt, daß zur Bestätigung des vorgestellten Hybridisierungsschemas (6.41) weitere Analysen durch Ladungsdichten hilfreich sind. Insbesondere, da im Modell lediglich ein Hauptcharakter der elektronischen Bindungen herausgearbeitet wurde. Kompliziertere Hybridisierungen der Zustände gleicher Symmetrie untereinander bzw. typische Verbreiterungen der

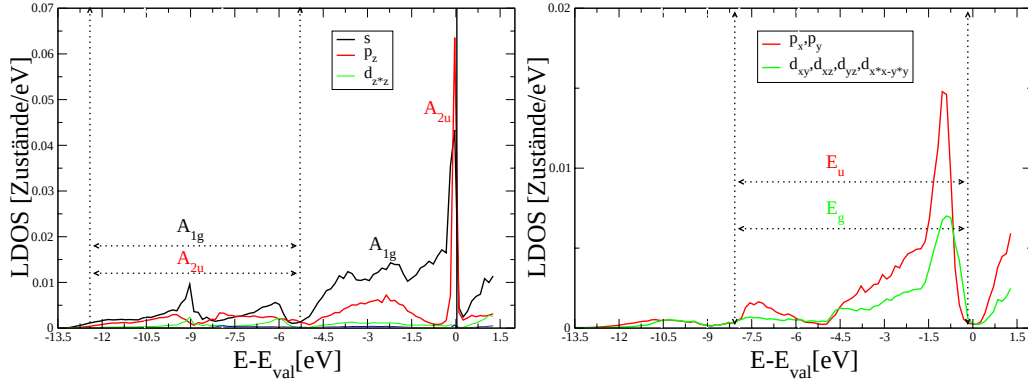


Abbildung 6.42: Die symmetrieraufgelöste lokale Zustandsdichte pro Spin am Symmetriezentrum (Leerstellen-Platz) für die aufgespaltene Leerstelle-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge. Die in den A_1 -Unterraum projizierte LDOS ist links und die in den E -Unterraum projizierte rechts dargestellt.

Zustände durch die Berücksichtigung weiterer Atome sind gänzlich vernachlässigt. Diese werden aber in den *ab initio* Rechnungen mitberücksichtigt, so daß eine Trennlinie schwierig zu ziehen ist. Jetzt untersuchen wir die durch die Implantation des Cd-Atoms auf dem Bindungszentrum verursachte Änderung der elektronischen Struktur. In Abbildung (6.43) sind die symmetrieraufgelösten lokalen Zustandsdichten für den Cd-Platz in Ge und Si dargestellt. Die elektronische Struktur für Ge verändert sich durch Einbau des Cd dahingehend, daß alle elektronischen Zustände energetisch abgesenkt werden und sich auch die Intensitäten verändern. Insbesondere verschieben sich die Intensitätsmaxima des A_{1g} -Zustand, den wir als bindende Überlagerung der sp_3 -artigen sp_z Wellenfunktionen der Zwischengitteratome klassifiziert haben, zu niedrigeren Energien mit einem neuen Peak bei 4.5eV . Diese Energieabsenkung ist eine Folge der nicht zu vernachlässigen, zusätzlich bindenden sp_z, s, sp_z -Hybridisierung entlang der z -Achse über die s -Ladungsdichte des Cd-Atoms. Zusätzlich spielt auch das anziehende Potential des Cd^{2+} Ion eine besondere Rolle, da es aufgrund der Symmetrie vor allem auf A_{1g} -Zustände wirkt. Hinzukommt die Möglichkeit der sp_z, d_{z^2}, sp_z -Bindung über die $4d$ -Elektronen des Cd-Atoms. Eine solcher Bindungstyp ist zwischen -8 und -6eV im A_1 -Unterraum für Ge zu erkennen. Für den A_{2u} -Zustand ergibt sich in ähnlicher Weise die Bindungsmöglichkeit über die p_z -Orbitale am Cd-Platz, so daß eine sp_z, p_z, sp_z -Bindung entsteht. Hier ist die Verschiebung kleiner, da das vollsymmetrische ionische Potential diesen Zustand nicht beeinflussen kann. Insgesamt nimmt die Gesamtladung am Cd-Platz um ca einen Faktor 2.4 im Vergleich mit Abbildung (6.42) zu, da auch die gerichteten sp_3 -Bindungen zwischen den Wirtskristallatomen aufgrund des attraktiven Potentials durch das Cd^{2+} -Ion besser wechselwirken können als

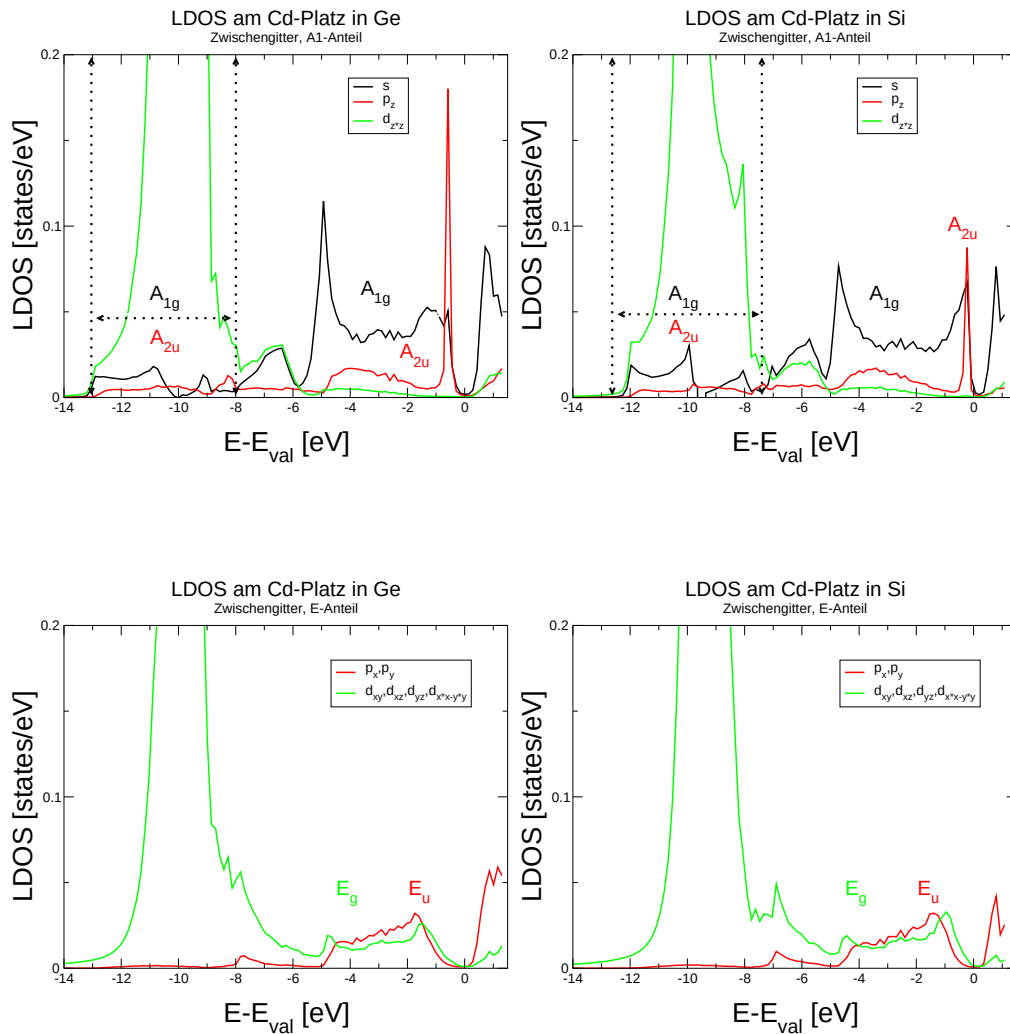


Abbildung 6.43: Die lokale Zustandsdichte pro Spin am Cd-Platz für die aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge (links) und Si (rechts). Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) in den irreduziblen Unterräumen für die relaxierte Struktur im Falle des elektronisch-neutralen Komplexes. In der ersten Zeile sind die Projektionen in den A₁-Unterraum und in der zweiten Zeile die Projektionen in den E-Unterraum dargestellt. Die Energie E_{val} markiert das Maximum der Besetzung.

über die entsprechende Leerstelle. Die Gesamtladung am Cd-Platz ohne Berücksichtigung von d -Anteilen beträgt somit 1.10 Elektronen.

Ein Vergleich der Zustandsdichten für die beiden Wirtskristalle ergibt, daß beide Komplexe qualitativ vollkommen ähnlich sind und deshalb bei der Diskussion der Ladungsdichten nur der Ge Wirtskristall betrachtet wird. Die Diskussion für Si verläuft vollkommen analog.

6.4.4 Ladungsdichten des Komplexes

Für die Ladungsdichten sind die postulierten 'dangling bond'-Zustände an den Zwischengitteratomen von besonderem Interesse. Diese sind das Charakteristikum dieses Komplexes, da solche Zustände auf die besondere geometrische Struktur der verschobenen Wirtskristallatome, die die Zwischengitteratome bilden, zurückzuführen sind. Zum anderen sollte die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Bindung entlang der (111)-Richtung unter Berücksichtigung der Hybridisierung über das Cd-Atom und somit durch nichtverschwindende Zustandsdichten am Cd-Platz einen wichtigen Beitrag für die Anisotropieladung und dadurch zum elektrischen Feldgradienten liefern. Bevor wir jedoch in die Analyse dieser A_{1g} bzw. A_{2u} -Zustände einsteigen, wollen wir mit Hilfe ausgesuchter Darstellungen von Ladungsdichten den sp_3 -Ansatz für die Bindung der Zwischengitteratome mit den benachbarten Wirtskristallatomen diskutieren. Dazu dienen die beiden Bilder der Abbildung (6.44), die die Konturplots der E-Zustände bei -1.8eV im Falle des Ge Wirtskristalls darstellen. Die E-Zustände für hohe Energien sind für den Nachweis besonders geeignet, da mit keinen großen, zusätzlichen Aufspaltungen zu rechnen ist. Im linken Teil der Abbildung (6.44) ist ein Konturplot durch eine xy -Ebene senkrecht zur z -Achse und durch ein Ge-Zwischengitteratom gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der vorhergesagte, starke sp_3 -Charakter. Im rechten Teil der Abbildung (6.44) ist ein Konturplot in der xz -Ebene gezeichnet, der den Nachweis des planaren Charakters der Bindungen liefert. In diesem Bild ist zudem eine Hybridisierung der Zustände zu beiden Seiten des Symmetriezentrums über das Cd-Atom zu erkennen. Aus der lokalen Zustandsdichte (6.43) für diesen Platz, Energie und Symmetrie folgern wir, daß der entsprechende Hybridisierungsmechanismus zum einen über d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale für die E_g -Zustände am Cd erfolgt. Zum anderen aber kommt ein weiterer p_x, p_y -Anteil am Cd als Ausdruck des E_u -Zustandes hinzu. Aus Gründen der Überlagerung und Ausdehnung ist letzterer in der Abbildung nicht gut erkennbar. Es soll erwähnt werden, daß diese Zustände am Cd-Atom einen Ausgleich zur A -Anisotropie der Ladungsdichte leisten. Eine entsprechende Analyse wird analog zur Diskussion der elektrischen Feldgradienten der aufgespaltenen Cd-Leerstelle Konfiguration geführt und im Abschnitt "Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz" detailliert behandelt.

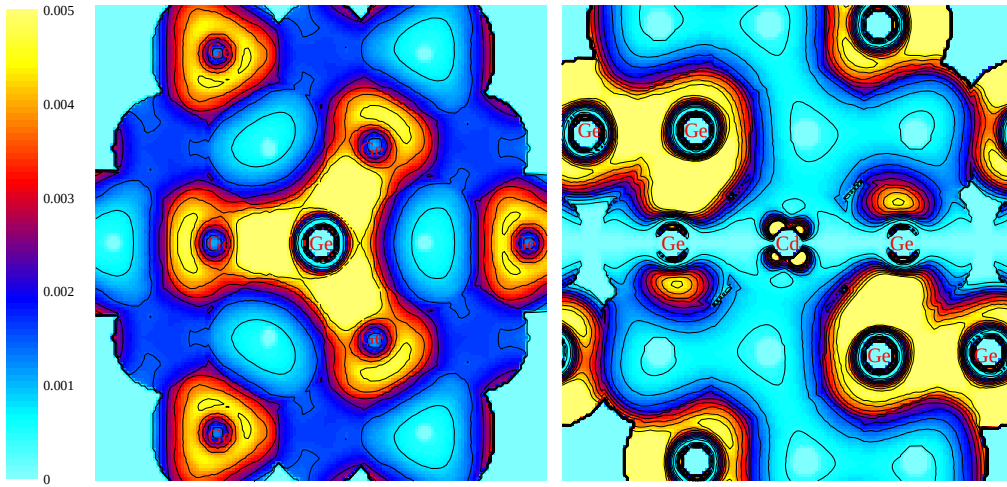


Abbildung 6.44: Die E-Ladungsdichte für die aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge. Gezeigt sind Projektionen in die xy -Ebene (links) und in die xz -Ebene (rechts) für die vollrelaxierte Struktur im Falle des elektronisch-neutralen Komplexes $[\text{Ge}|\text{Cd}|\text{Ge}]^0$.

In Abbildung (6.45) ist der A_1 -Anteil zur Ladungsdichte für die beiden Komplexe in Ge dargestellt. Auf der linken Seite ist der Komplex ohne Anwesenheit des Cd gezeigt, während auf der rechten Seite das Cd implantiert wurde. Der gezeigte Energiebereich umfaßt jeweils die als antibindend klassifizierten A_{2u} -Zustände, die nach dem Hybridisierungsschema (6.41) aus den 'dangling bonds' an den Zwischengitteratomen zusammengesetzt sind. Erkennbar ist der starke sp_3 -Charakter dieser 'dangling bonds' ohne Anwesenheit des Cd (links). Bei Anwesenheit des Cd verändert sich der Charakter der 'dangling bonds' in Richtung p_z -Orbitalen, da die bindende Hybridisierung mit den Cd p_z -Zuständen hinzukommt. Zudem ist offensichtlich, daß diese Zustände stark lokalisiert und in z -Richtung vom Cd-Atom weg orientiert sind und deshalb der Ansatz keiner nennenswerten Hybridisierung mit weiteren Atomen gut gerechtfertigt ist. In Abbildung (6.46) ist der als Bindung zwischen den sp_3 -Orbitalen an den Zwischengitteratomen über die s -Anteile am Cd-Platz klassifizierte A_{1g} -Zustand für die entsprechende Resonanz nach Abbildung (6.43) zwischen -6 und -4eV dargestellt. Der sp_3 -Charakter an den Zwischengitteratomen und der s -Charakter am Cd sorgt für eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes in den Zwischenbereich der Atome. Trotzdem bleibt der überwiegende Teil der Ladung an den Zwischengitteratomen lokalisiert und ist in Richtung der Zwischenräume im Wirtskristall gerichtet. Durch die Diskussion der Ladungsdichten und Zustandsdichten am Cd sind deutliche Indizien zu erkennen, daß der elektrische Feldgradient vor allem durch die Anisotropie, hervorgerufen durch den A_{2u} -Anteil, an der Valenzbandkante, das heißt von einem Teil der 'dangling

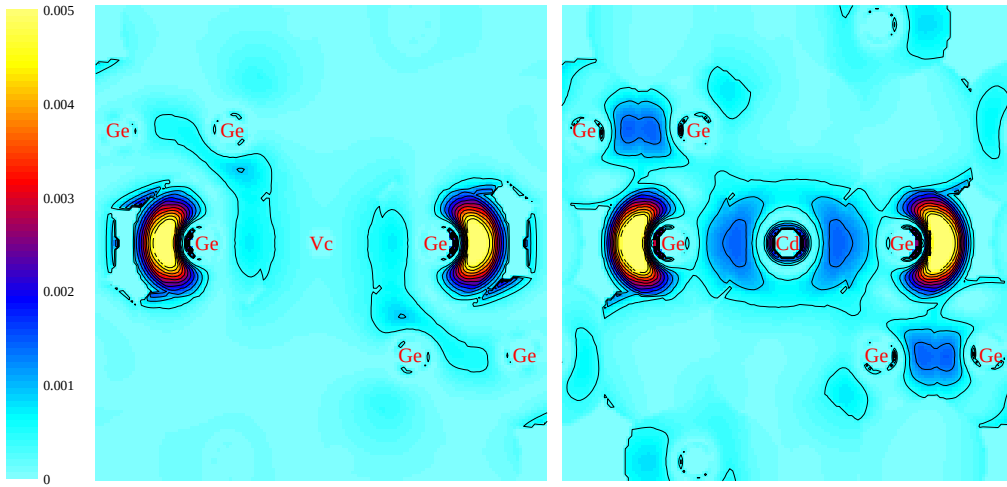


Abbildung 6.45: Ladungsdichten für die aufgespaltene Zwischengitteratom Konfigurationen in Ge. Gezeigt sind Projektionen in die xz -Ebene für die vollrelaxierte Struktur. Auf der linken Seite ist der A_1 -Anteil zur Ladungsdichte für den $[\text{Ge}|\text{Vc}|\text{Ge}]^{-2}$ -Komplex und für Energien in der Bandlücke dargestellt. Auf der rechten Seite ist der A_1 -Anteil zur Ladungsdichte für den $[\text{Ge}|\text{Cd}|\text{Ge}]^0$ -Komplex und für Energien nahe der Valenzbandkante dargestellt.

bonds' an den Zwischengitteratomen, geprägt ist. Auch spielen die E -Anteile, das heißt sp_3 -Hybride, eine ausgleichende Rolle zur Anisotropie. Der reine A_{1g} -Zustand der 'dangling bonds' an den Zwischengitteratomen hingegen liefert keinen Beitrag, wenn die Hybridisierung über die s -Anteile am Cd-Atom erfolgt. Jedoch gibt es ergänzend die Möglichkeit der Hybridisierung der A_{1g} -'dangling bond' Zustände am Zwischengitteratom über die $4d_{z^2}$ -Orbitale am Cd-Platz, die einen zusätzlichen aber sehr kleinen Effekt liefern sollten. Die dazu betrachteten Zustände liegen in der Zustandsdichte nach Abbildung (6.41) bei ca -8eV . Der energetisch niedrige A_{2u} -Zustand ist zu vernachlässigen, da die Intensitäten am Cd-Platz äußerst gering sind. Der korrespondierende A_{1g} -Zustand hat dagegen wiederum überwiegend s -Charakter, so daß auch kein Beitrag zur Anisotropie entstehen kann.

6.4.5 Gitterrelaxation der benachbarten Wirtsatome

Die Berechnung der Gitterrelaxationen startet von einer vereinfachten Konfiguration, bei der nur die beiden Zwischengitteratome relaxiert wurden. Zur Auffindung der Startpositionen für die Zwischengitteratome haben wir zunächst eine Minimierung der Hellmann-Feynman-Kräfte für diese Atome in groben $l_{max} = 3$ Rechnungen durchgeführt. Anschließend wurde die volle Relaxation der Zwischengitteratome und der 6 weiteren Wirtskristal-

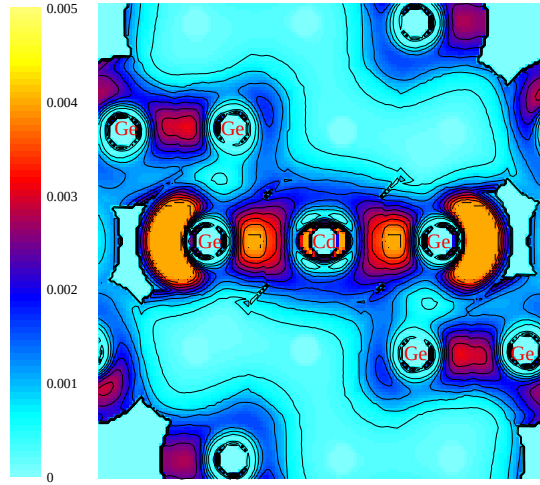


Abbildung 6.46: Die A_1 -Ladungsdichte für die aufgesplante Cd-Zwischengitteratom Konfiguration in Ge. Gezeigt ist die Projektion in die xz -Ebene für die vollrelaxierte Struktur. Der betrachtete Energiebereich erstreckt sich um die A_{1g} -Resonanz zwischen -6 und -4eV nach Abbildung (6.43).

latome in einer $l_{max} = 4$ Behandlung gestartet. Da keine elektronischen Zustände in der Bandlücke existieren, wurde die Fermienergie in die Bandlücke gelegt. Die jeweilige Zelleinteilung korrespondierend zu den Atompositionen wurde aufgrund der Komplexität der Zellformen stets neu berechnet. Der Grund dafür ist, daß in diesen Fällen eine möglichst gute Drehimpulskonvergenz gewährleistet sein muß.

Zunächst werden die Endresultate in den Wirtskristallen Si und Ge vorgestellt, die mit analogen Ergebnissen aus Pseudopotentialrechnungen [Ato] verglichen werden. Die erhaltenen Pseudopotentialergebnisse und die KKR-Resultate sind in Abbildung (6.47) eingetragen und man kann eine, gemessen an der Komplexität des Systems, sehr gute Übereinstimmung sowohl der Richtungsabhängigkeit als auch der Stärke der Relaxation feststellen. Man muß allerdings bedenken, daß üblicherweise durch die Abhängigkeit der Größe des nächsten Nachbarabstandes von der Gitterkonstante, die KKR-Methode größere Absolutwerte als die Pseudopotentialmethode liefern sollte. Die verwendete Minimumgitterkonstante ist in beiden Materialien für die KKR-Methode kleiner als in der Pseudopotentialmethode, so daß daraus üblicherweise im Vergleich eine leichte Überschätzung der Werte resultiert. Dieser Trend ist weder für die kleinen Verschiebungen, noch für die Relaxation der Zwischengitteratome erfüllt. Bei Verwendung der KKR-Methode vermuten wir, daß die Drehimpulskonvergenz in diesem Falle einen größeren Einfluß als in einfachen Systemen hat und wir werden, um die gute Qualität der KKR-Ergebnisse zu zeigen, weitere Untersuchungen vorstellen. Ein empfindlicher Beweis zur Konvergenz der Kräfte und damit auch

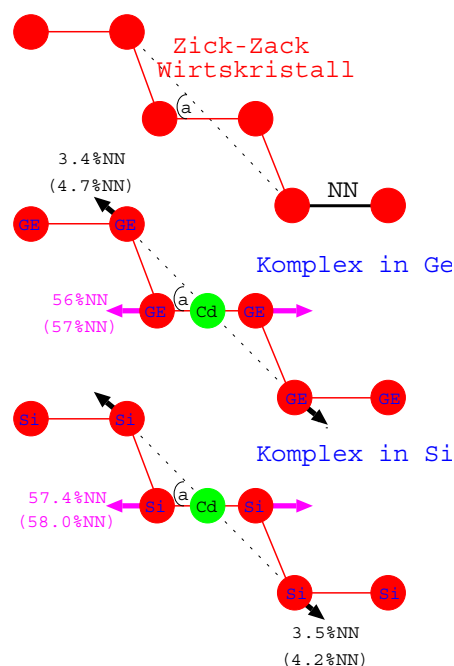


Abbildung 6.47: Ergebnisse für die Gitterrelaxationen der Zwischengitteratome und der nächsten Wirtskristallnachbarn in Si (unten) und Ge (mitte). Als Referenz ist eine Zick-Zack-Linie im Idealkristall dargestellt. Die in Klammern angegebenen Relaxationen sind mit der Pseudopotentialmethode berechnet [Ato]. Die Einheiten sind in % des nächsten Nachbarabständen (NN) angegeben.

der Elektronenstruktur ist in der Regel eine Erhöhung der Bornschen Näherung und eine vollständig veränderte Zellkonstruktion. Auf beide Möglichkeiten wird im Verlauf dieses Abschnittes Bezug genommen. Zur Qualität der Pseudopotentialergebnisse können wir an dieser Stelle keine Aussagen treffen.

In Ge ist die Endkonfiguration für die beiden Zwischengitteratome erreicht, wenn der Abstand zum substitutionellen Platz 56%NN entlang der (111)-Richtung beträgt, sich die Ge-Atome also ungefähr auf dem Zentrumsplatz, zur 'Antisite' gerichtet, befinden. Die übrigen Wirtskristallatome relaxieren entlang der Verbindungslinie zum Cd nach außen. Die Verschiebung beträgt 3.4%NN.

In Si verläuft die Relaxation analog wie im Ge-Wirtskristall, allerdings sind die Relaxationen der Zwischengitteratome in (111)-Richtung mit 57.4%NN etwas größer, während die Verschiebungen der weiteren Atome mit 3.5%NN in Stärke und Richtung fast gleich sind. Die Richtung wird durch den Winkel α eindeutig festgelegt. Diesen geben wir in Tabelle (6.5) als Differenz zum Winkel im Idealkristall (= 48.52 Grad) an. Im Anschluß soll die Konsistenz der KKR-Ergebnisse im Hinblick auf die Endpositionen gezeigt werden.

Komplex	$\Delta\alpha$ [Grad]
$[\text{Ge} \text{Cd} \text{Ge}]^0$ in Ge	0.66
$[\text{Si} \text{Cd} \text{Si}]^0$ in Si	1.07

Tabelle 6.5: Richtungsabhängigkeit der Gitterrelaxationen. Dargestellt ist der Winkel $\Delta\alpha$ zwischen der Verbindungslinie Cd-nächster Nachbar in der Startposition und dem Vektor gebildet aus dem Cd-Atom und den Endpositionen (siehe Abb. (6.47)).

Zum einen ergibt eine höhere Bornsche Reihenentwicklung keine nennenswerte Änderung für die Kräfte. Im beschränkten Maße hat jedoch die Form der Zellkonstruktion einen erwähnenswerten Einfluß. Wir haben dazu im Falle des Si Wirtskristalls 2 Konkurrenz Modelle aufgestellt, deren Details in Kapitel (4.2) vorgestellt und in Abbildung (4.6) dargestellt worden sind. Es ist durch Vergleich der beiden Ergebnisse (Tab. (6.6) mit Abb. (6.47) und Tab. (6.5)) erkennbar, daß beide Behandlungsweisen gute Übereinstimmung zeigen und wir interpretieren damit die erhaltenen Ergebnisse im Rahmen unserer Möglichkeiten als konsistent. Darüberhinaus haben wir gezeigt, daß es keinen Grund gibt, auf die komplizierteren Rechnungen mit Einführung zusätzlicher Leerstellen zurückzugreifen, obwohl sie aufgrund der minimierten Zellmomente besser geeignet sein müssen.

Komplex	ZGA [%NN]	NNN [%NN] $\Delta\alpha$ [Grad]
$[\text{Si} \text{Cd} \text{Si}]^0$ in Si	56.9	3.8 0.76

Tabelle 6.6: Ergebnisse zu Gitterrelaxationen unter der Zelleinteilung mit zusätzlichen Leerstellen (siehe Kapitel (4.2)).

6.4.6 Elektrische Feldgradienten am Cd-Platz

Zum Abschluß der Untersuchungen werden die Ergebnisse für den elektrischen Feldgradienten der aufgespaltenen Cd-Zwischengitteratom Konfiguration vorgestellt. Außerdem soll der Ursprung des EFG aufgrund der Anisotropieladung untersucht werden. Die Ergebnisse für den berechneten EFG im Vergleich zum Experiment können den Abbildungen (6.48) und (6.49) entnommen werden. Durch Vergleich der beiden EFG im Falle von Ge ist zu erkennen, daß der berechnete Wert gute Übereinstimmung zum Experiment zeigt. Da in der Arbeit von Feuser *et. al.* [FVP90] nur einfache PAC-Messungen durchgeführt worden sind, geben uns diese Experimente keine weiteren Anhaltspunkte und wir halten das Ergebnis von 415MHz und die zugehörige Interpretation eines substitutionellen Cd-Leerstelle-Komplexes für unwahrscheinlich, da nach unserer Auffassung diese Struktur in-

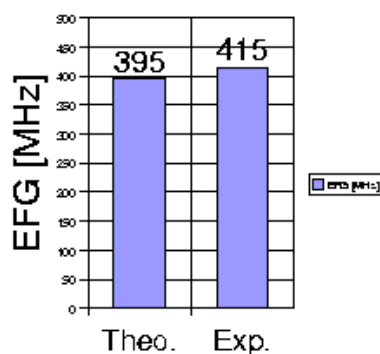


Abbildung 6.48: Ergebnisse für die relaxierte Struktur in Ge in der Theorie (links) und im Experiment (rechts). Der berechnete EFG hat ein negatives Vorzeichen, was aus Darstellungsgründen weggelassen worden ist.

stabil sein muss. Da es sich dabei um den Cd-Zwischengitterkomplex gehandelt hat, kann aus der numerischen Übereinstimmung des gemessenen elektrischen Feldgradienten mit Ergebnissen von Sielemann *et al.* [HSZ98] vermutet werden. Letztere Arbeit zeigt, zusätzlich zur PAC-Messung, tiefgreifende trapping-Untersuchungen an den Proben, so daß die Wahrscheinlichkeit für einen Cd-Zwischengitteratom Komplex hoch ist. Letztendlich müssen unsere Ergebnisse zu weiteren Messungen motivieren, da die theoretischen Untersuchungen charakteristische Unterschiede zeigen. Zum einen ist dafür temperaturabhängige DLTS bei gleichzeitiger PAC-Messung geeignet, um einen Zustand des substitutionellen Cd-Leerstelle Komplexes in der Bandlücke zu zeigen. Ein gutes Verfahren ist unter bestimmten Bedingungen EPR, da damit auch der Ladungszustand des Komplexes nachgewiesen werden kann, sofern Bandlückenzustände mit Elektronen besetzt werden. Zum direkten Nachweis des

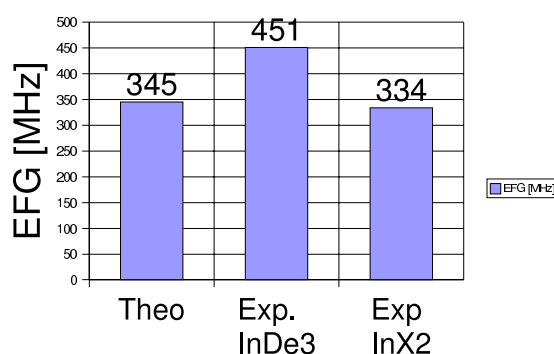


Abbildung 6.49: Ergebnisse für die relaxierte Struktur in Si in der Theorie (links) und im Experiment (mittig+rechts). Der berechnete EFG hat ein negatives Vorzeichen, was aus Darstellungsgründen weggelassen worden ist.

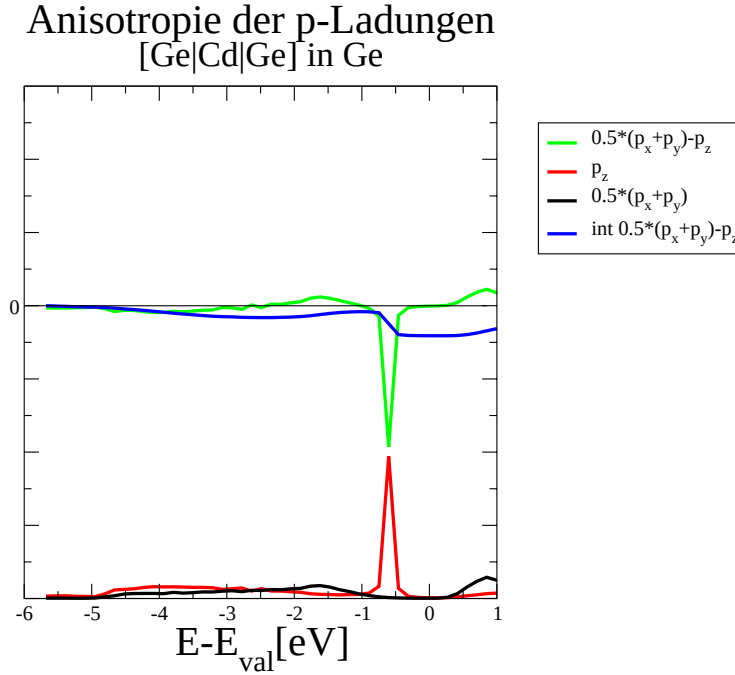


Abbildung 6.50: Ergebnisse der p-Anisotropie für die aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration für die relaxierte Struktur in Ge. Im Bild (unten) sind die einzelnen Zustandsdichten, die zur p-Anisotropieladung beitragen, gezeigt. Im Bild (oben) ist der Integrand in grün, das ist eine Differenz beider Kurven aus dem Bild (unten), und das Integral in blau gezeichnet.

Cd-Zwischengitteratom Komplexes sollte prinzipiell ein “channeling”-Verfahren geeignet sein, da praktisch 3 interstitielle Atome vorliegen. Außerdem ist ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal das unterschiedliche Vorzeichen des EFG der substitutionellen Cd-Leerstelle und des aufgespaltenen Cd-Zwischengitteratom Komplexes. Dabei kann zur Kalibrierung der negative EFG des aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexes herangezogen werden.

Im Falle des Si-Wirtskristalls stellt sich die Datenlage im Vergleich zum Experiment wesentlich komplexer dar. Der experimentelle Wert für den besten Kandidaten *InD3*, der intrinsischer Natur sein muß, liegt ca 100MHz vom berechneten Wert entfernt, so daß wir den berechneten EFG nicht den PAC-Messungen [WDG⁺89] zu *InDe3* zuordnen können. Auch in diesem Fall wollen wir zu weiteren experimentellen Untersuchungen anregen, insbesondere im Hinblick auf die Ladungszustände des Komplexes mittels EPR. Weiterhin weisen wir in diesem Zusammenhang darauf hin, daß es durchaus einen geeigneten gemessenen Kandidaten [WDG⁺89] (*In-X2*: 334MHz) für unseren berechneten Cd-Zwischengitteratom Komplex gibt, über dessen Natur bisher wenig bekannt ist. Es könnte sich daher aus un-

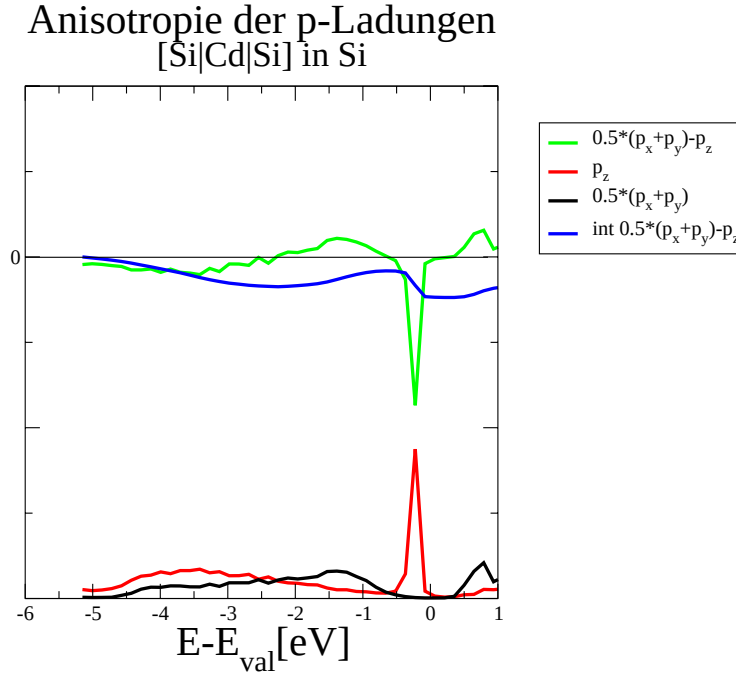


Abbildung 6.51: Ergebnisse der p-Anisotropie für die aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration für die relaxierte Struktur in Si. Im Bild (unten) sind die einzelnen Zustandsdichten, die zur p-Anisotropieladung beitragen, gezeigt. Im Bild (oben) ist der Integrand in grün, das ist eine Differenz beider Kurven aus dem Bild (unten), und das Integral in blau gezeichnet.

serer Sicht bei diesem Komplex durchaus um eine aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration handeln.

Zum Abschluß der Studien werden Untersuchungen zur p -Anisotropie vorgestellt, um den Ursprung des EFG zu verstehen. Wir haben bereits in Abschnitt (6.4.4) aufgrund der Ladungsdichten Aussagen hierzu gemacht, die in diesem Abschnitt quantifiziert werden. Die p -Anisotropie berechnet nach (5.22) ist besonders einfach zu analysieren, da wir eine entsprechende Zerlegung der lokalen Zustandsdichten in die irreduziblen Unterräume nach (6.43) vorliegen haben. Der E -Anteil zur Zustandsdichte muß daher nur mit einem Faktor 0.5 gewichtet werden. Die zugehörigen Abbildungen sind (6.50) für den Ge-Wirtskristall und (6.51) für den Si-Wirtskristall. In den unteren Bereichen sind die lokalen Zustandsdichten der beiden Unterräume aufgetragen, wobei am Cd-Platz der A_1 -Anteil den p_z -Elektronen (rot) entspricht und der E -Anteil den $p_x + p_y$ -Elektronen (schwarz). Der Faktor 0.5 ist bei der Auftragung der E -Zustandsdichte mitberücksichtigt worden. Bildet man die Differenz nach Gleichung (5.22), so ergibt sich der Integrand in den oberen Abbildungen als grüne Kurve. Das Integral darüber bis zur Energie E ist in blau dargestellt.

Die p -Anisotropie muß im vorliegenden Fall eine dominierende Rolle spielen, da der p_z -Anteil an der Valenzbandkante eine besonders starke Resonanz darstellt. Zudem gehen die p -Anisotropien stärker in die Bildung des EFG ein, sofern diese nicht verschwinden. Man erkennt am Beispiel des Ge-Wirtskristalls, daß sich die p -Anisotropien (blaue Kurve) bis zum resonanten Zustand an der Valenzbandkante nahezu ausgeglichen haben. Die p -Anisotropie und damit der Hauptteil des EFG wird somit fast alleine durch die scharf lokalisierten A_{2u} -Anteile an den Zwischengitteratomen mit ihrer Hybridisierung über p_z -Zustände am Cd-Atom bestimmt. Festzuhalten bleibt, daß der EFG im Unterschied zum substitutionellen Cd-Leerstelle Komplex ein negatives Vorzeichen hat. Die d -Anisotropie werden wir nicht weiter quantifizieren. Im Falle des Si-Wirtskristalls nach Abbildung (6.51) stellt sich die Lage ganz analog dar. Ein leichter Unterschied besteht jedoch, da sich die p -Anisotropie sich bis zur Resonanz an der Valenzbandkante nicht so gut ausgleicht. Das bedeutet, daß auch für niedrigere Energien der A_{2u} -Anteil die p -Anisotropie dominiert.

Kapitel 7

Die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Si und Ge

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zu aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexen in Si und Ge vorgestellt. Folgt man EPR-Untersuchungen von Watkins *et. al.* [Wat75] für den Sn-Leerstelle Komplex, so handelt es sich dabei um eine aufgespaltene Leerstellen-Struktur, wie in Kapitel (6.2) am Beispiel des Cd (siehe Abbildung (6.7)) vorgestellt. Diese experimentelle Arbeit ist besonders interessant, da die aufgespaltenen Atom-Leerstellen Strukturen dort zum ersten Mal in der Literatur erwähnt werden, aber von theoretischer Seite die korrespondierenden EPR-Signale noch nie berechnet worden sind. Zum anderen kann die Berechnung von Hyperfeinfeldern (HF) und der Vergleich mit EPR-Daten [Wat75] [FB00] ein sehr wichtiges Kriterium sein, um die Existenz der auftretenden Ladungszustände mit nicht abgesättigtem Spin nachzuweisen und somit auch die *ab initio*-Rechnungen von Nylansted *et. al.* [LGM⁺00] unterstützen. Diese Arbeit beschreibt im theoretischen Teil den aufgespaltenen neutralen Sn-Leerstelle Komplex als energetisch stabile Lösung und gegenüber der substitutionellen Konfiguration um 0.045eV abgesenkt. Darüberhinaus können wichtige Analogien zum Cd-Leerstelle Komplex aus Kapitel (6.2) abgeleitet werden und zusammen damit eine ganze Klasse von Defekten erklärt werden. Ein Ziel wird es sein, die korrespondierenden Isomerieverschiebungen (IS) zu berechnen und mit den Mössbauer-Ergebnissen von Weyer *et. al.* [WLHN80] [WDPH80] zu vergleichen. Bei Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte können die Experimente mit größerer Sicherheit interpretiert werden als es bislang möglich war. Die Grundlagen der EPR-Messung geht auf die Arbeit Zavoisky [Zav45] zurück, die sich die Aufspaltung der Energieniveaus von Elektronen im Magnetfeld zunutze macht. In einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}$ ist die Energie eines Elektrons gegeben durch den Spin-

Hamiltonoperator

$$\hat{H}_s = -g_e \mu_B \vec{B} \hat{S}. \quad (7.1)$$

Tatsächlich ist ein ungepaartes Elektron im Festkörper von Kernen umgeben, mit dessen Spins es wechselwirken kann. Der Spin-Hamiltonoperator wird dadurch um drei Komponenten erweitert, einen Term für die Elektronenspin-Kernspin-Kopplung, einen für die Kern-Quadrupol-Kopplung und einen für die Kern-Zeeman Aufspaltung. Der Spin-Hamiltonoperator nimmt mit diesen Wechselwirkungen folgende Gestalt an:

$$\hat{H}_S = \mu_B \vec{B} \hat{\mathbf{g}} \vec{S} + \sum_i \vec{S} \mathbf{A}_i \hat{I}_i + \sum_i \hat{I}_i \mathbf{Q}_i \hat{I}_i + \sum_i g_n \mu_n \vec{B} \hat{I}_i \quad (7.2)$$

Die Matrix $\hat{\mathbf{g}}$ stellt darin den sogenannten $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensor dar. Die Tensoren $\mathbf{A}_i$ und $\mathbf{Q}_{ij}$ beschreiben die Hyperfein- und die Quadrupolkopplung. Summiert wird über alle Kernspins i , mit denen das Elektron wechselwirkt. Die Aufhebung der Entartung der Energieniveaus bezüglich m_s wird in der EPR durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$ erreicht. Die Aufspaltung ist linear von der Magnetfeldstärke $\vec{B}_0$ abhängig. Die Übergänge, die sich dann durch ein zweites, senkrecht zum Magnetfeld $\vec{B}_0$ eingestrahltes Feld $\vec{B}_1$ induzieren lassen, liegen bei der EPR im Mikrowellenbereich. Die beiden wichtigsten Informationen, die ein EPR-Spektrum liefert, sind g-Tensor und Hyperfeintensoren.

Die Mössbauer Spektroskopie [SW92] ist eine kernphysikalische Methode und basiert auf dem 1956 entdeckten Mössbauer Effekt, der rückstossfreien Emission und Absorption von Kern-Gammastrahlung, so daß ähnlich wie in der Atomhülle Kernresonanzfluoreszenz Messungen durchgeführt werden können. Wegen der äußerst geringen energetischen Breite der Emissionslinie führen geringfügige Energieverschiebungen des Zustandes des Atomkerns zu einer Zerstörung der Resonanzbedingung und es findet keine Absorption mehr statt. Solche Energieverschiebungen und quantenmechanische Aufspaltungen werden über elektrische und magnetische Felder von der chemischen und kristallographischen Umgebung des Zinnatomkerns verursacht und diese sind charakteristisch für jede Zinnverbindung, also quasi der Mössbauer-Fingerabdruck jeder zinnhaltigen Struktur. Diese Energieverschiebungen können vermessen werden, indem die Energie des von der radioaktiven Quelle emittierten γ -Quantes mittels des Dopplereffektes, d.h. durch Bewegen der Quelle mit einer bekannten Geschwindigkeit, so weit geändert wird, bis wieder Resonanzabsorption stattfindet.

Unsere Rechnungen sind in lokaler Dichtenäherung (LDA) durchgeführt worden und die maximale Drehimpulsabschneidung beträgt $l_{max} = 4$. Relativistische Effekte bleiben in den *ab initio*-Rechnungen unberücksichtigt. Die Bandlückenzustände in Ge können so in guter Näherung beschrieben werden. Die Gitterkonstanten, die für die Idealkristalle zugrunde liegen, sind aus 'KKR-full potential- $l_{max} = 4$ -LDA' Rechnungen [ASH⁺99] gewonnen. Das be-

deutet für Si eine Gitterkonstante von $10.21a_0$ und für Ge $10.53a_0$. Der Muffin-Tin-Radius für die Zellen des Wirtskristalls wurde um etwa 16% für Si und 12% in Ge verkleinert. Die d-Valenzzustände werden für alle Elemente exakt berücksichtigt. Die Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte in den Rechnungen zum Wirtskristall beträgt 30^3 für die volle Brillouinzone. Die Anzahl der echten Positionen im Cluster des Wirtskristall für die Sn-Leerstelle Komplexe beträgt 76 und die verwendete Punktgruppe ist C_{3v} .

7.1 Die Elektronenstruktur

Im Prinzip kann die Elektronenstruktur der aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe analog verstanden werden, wie wir sie im Falle der aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexe in Abschnitt (6.2) vorgestellt haben. Das heißt, man geht beim Einbau des Sn-Atoms auf das Bindungszentrum von einem Hybridisierungsmechanismus des Sn-Atoms mit den Ligandenorbitalen der Doppel-Leerstelle nach Abschnitt (6.1) und Abbildung (6.4) aus. In der Abbildung (7.1) sind die symmetrieraufgelösten, lokalen Zustandsdichten am Sn-Platz für die aufgespaltene Sn-Leerstelle Konfiguration in Si (oben) und Ge (unten) dargestellt. Man erkennt Strukturen auf dem Sn-Platz, die mit den Ligandenorbitalen der Doppel-Leerstelle identifizierbar sind. Beginnt man mit der Beschreibung der Zustandsdichten in der Bandlücke nahe der Valenzbandkante, so ist der E_g -Zustand (grün) als d-artige Resonanz erkennbar. Das ist in völliger Analogie wie im aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex, da wir dort den E_g -Zustand in der Bandlücke als einen Ligandenzustand nachweisen konnten. Folgt man der Energieskala in das Valenzband, so ist zu erkennen, daß die p-artige Resonanz an der Kante den E_u -Zustand aus der Doppel-Leerstelle darstellt. Weiter ist im Fall von Si bei -2.5eV ein breites Maximum des A_{2u} -Zustand erkennbar, während dieses für Ge bei -2.0eV liegt. Auf der Energieachse bei -5eV bis -9eV folgt sowohl in Si als auch in Ge der A_{1g} -Zustand, der allerdings für Sn eine deutliche Aufspaltung zeigt, die hier den einzigen qualitativen Unterschied zum Cd darstellt und die zu untersuchen ist. Die Analyse der Gesamtladung mit der Lloydschen Formel (siehe Anhang D) zeigt, daß es sich um einen zweifach positiv geladenen Komplex handelt, wenn man alle Zustände bis zur Valenzbandkante besetzt. Auch hier dominiert das Sn-Atom nicht die Elektronenstruktur, sondern in erster Näherung wird die Elektronenstruktur der Doppel-Leerstelle im Valenzband abgebildet. Dabei liegen im Valenzband der A_{1g} , der A_{2u} und der E_u -Zustand, die zusammen mit 8 Elektronen besetzt werden können. Da man im Prinzip aber für einen neutralen Sn-Leerstelle Komplex 6-Elektronen der 'dangling bonds' und 4 Elektronen für das Sn-Atom, also 10 Elektronen zu verteilen hat, ergibt sich ein zweifach positiv geladener

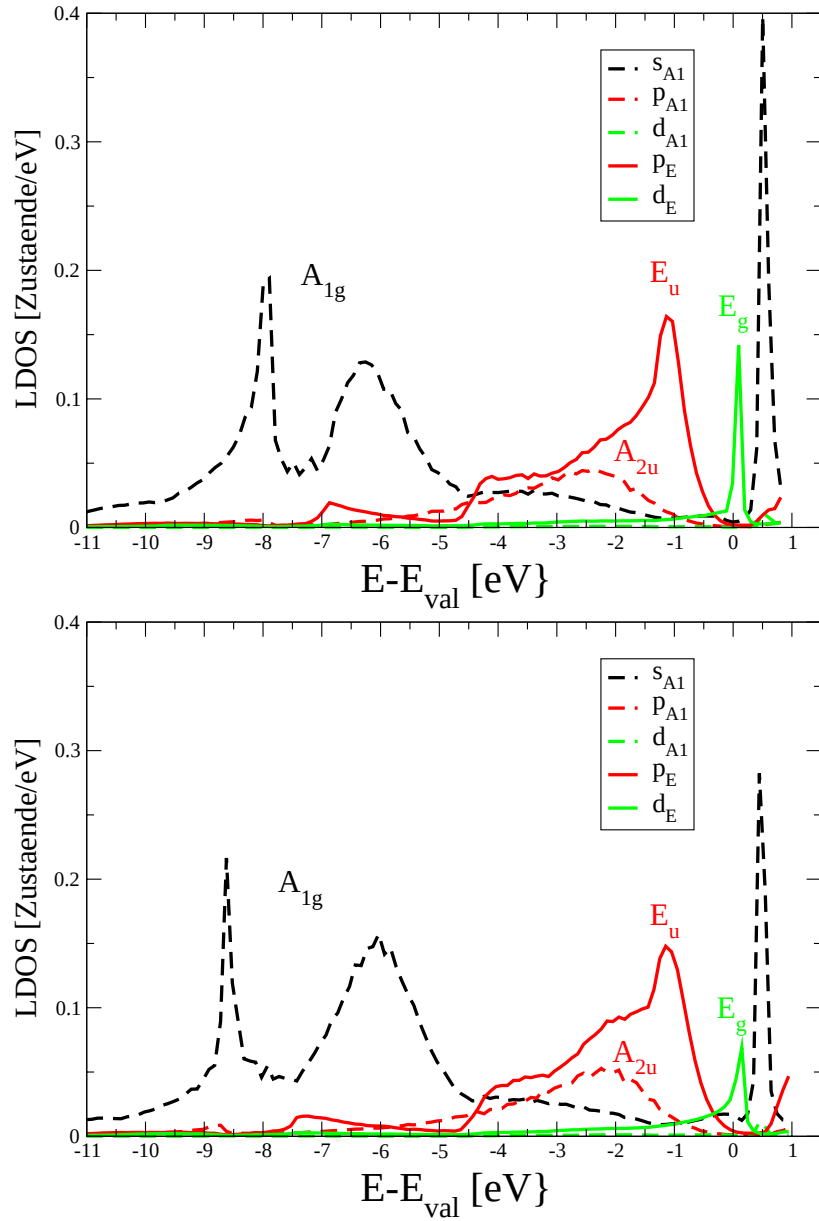


Abbildung 7.1: Die lokale, symmetrieraufgelöste Zustandsdichte pro Spin am Sn-Platz für die aufgespaltene Sn-Leerstelle Konfiguration in Si (oben) und Ge (unten). Gezeigt sind die lokalen Drehimpulsbeiträge (s-d) in den A_1 (gestrichelt) bzw E -Unterräumen für die relaxierte Struktur im Falle des elektronisch zweifach positiv geladenen Komplexes $[Vc|Sn|Vc]^{2+}$. Die Energie E_{val} markiert das Valenzbandmaximum.

Sn-Leerstelle Komplex. Das stimmt somit mit den Rechnungen überein. Die d -Elektronen des Sn werden als lokalisiert betrachtet und müssen bei der Zählung nicht berücksichtigt werden. Dieser $[Vc|Sn|Vc]^{2+}$ -Komplex verhält sich in unserer Interpretation analog zum neutralen, aufgespaltenen $[Vc|Cd|Vc]^0$ -Komplex nach Kapitel (6.2). Allerdings ist die energetische Lage der Zustände bei Anwesenheit des Sn energetisch weiter abgesenkt als bei einem Cd-Atom, was durch das stärker attraktive Potential des im Prinzip vierfach positiv geladenen Sn-Ions zu verstehen ist. Da für Sn die atomaren Valenzniveaus niedriger liegen als für Cd, sind in den Zustandsdichten nach Abbildung (7.1) die $5s$ -Niveaus des Sn-Atoms in der Bandlücke als scharfe s -Intensitäten sichtbar. Außerdem stellt man fest, daß die Zustände für den Sn-Komplex im Vergleich zum Cd etwas stärker verbreitert sind, was auf eine stärkere Hybridisierung schließen läßt. Das bedeutet letztendlich, daß zwar behauptet werden kann, daß der Hauptcharakter der Elektronenstruktur von der Doppel-Leerstelle bestimmt wird, daß es sich aber in Wirklichkeit um weitere Hybride handelt, also um Beimischungen speziell von Sn-Atom, aber auch von allen anderen Atomen des Festkörpers. Zudem ist im Vergleich der Zustandsdichten (6.9) mit (7.1) offensichtlich, daß das Sn-Atom aufgrund der stärkeren Attraktivität des Potentials lokal mehr Ladung akkumuliert und zwar im Si Wirtskristall für den zweifach positiven Komplex 1.87 Elektronen und im Ge Wirtskristall 2.04 Elektronen, ohne Berücksichtigung von d -Anteilen. Dieses Ergebnis muß mit 0.91 Elektronen für den neutralen, aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex in Si und 1.01 Elektronen für den neutralen, aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex in Ge verglichen werden. Die Ladungsschwerpunkte der Hybride verschieben sich stärker in Richtung Sn-Atom.

Wir wollen weiterhin die Aufspaltung des A_{1g} -Zustandes am Beispiel des Komplexes in Si studieren. Dazu dienen die Ladungsdichten in Abbildung (7.2). Die Ladungsdichten wurden in die xz -Ebene projiziert, dabei ist die z -Achse die (111)-Richtung. Auf der linken Seite der Abbildung ist die A_{1g} -Ladungsdichte zwischen $-8.5eV$ und $-8eV$ dargestellt. Aus der Zustandsdichte (7.1) folgt, daß es sich dabei um die niedrige A_{1g} -Resonanz handelt. Im rechten Teil der Abbildung ist die A_{1g} -Ladungsdichte zwischen $-6.5eV$ und $-5.5eV$ dargestellt. Bei dieser handelt es sich nach Abbildung (7.1) um die energetisch höhere Resonanz mit A_{1g} -Symmetrie. Diese Aufspaltung kann man nicht mit einem lokalen Hybridisierungsmodell erklären. Wir müssen daher die Aufspaltung des Zustandes als Folge einer weiteren Hybridisierung des A_{1g} -Zustandes aus dem Molekülkomplex mit den Wirtskristallbändern mit A_{1g} -Symmetrie verstehen. Dabei entstehen keine neuen Zustände und somit ändert sich auch nicht die Gesamtladung des Komplexes. Durch die Hybridisierung der lokalen "Molekülzustände" mit den s -artigen Wirtsbändern, entsteht offensichtlich ein neuer Wirtskristall-artiger Zustand, der mehr oder weniger stark lokalisiert ist, von der Zu-

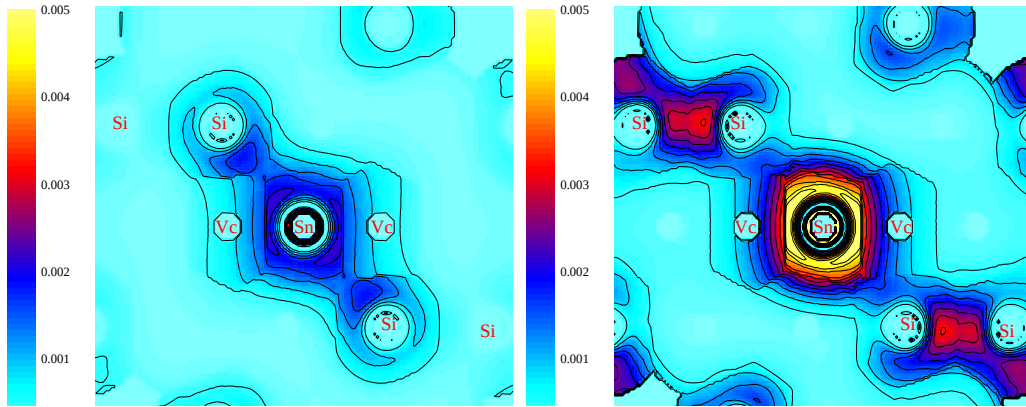


Abbildung 7.2: Die A_1 -Ladungsdichte für die aufgespaltene Sn-Leerstelle Konfiguration in Si. Gezeigt sind Projektionen in die xz -Ebene für die vollrelaxierte Struktur. Auf der linken Seite ist eine Integration über den energetisch niedrigen A_{1g} -Anteil bei ca -8eV und rechts eine Integration über den energetisch höheren A_{1g} -Anteil bei ca -6eV dargestellt.

stands-zählung jedoch aus Zuständen des Wirtskristalls entsteht. Leider können wir nicht eindeutig identifizieren, welcher der beiden A_{1g} -Zustände defektartig bzw. wirtsgitterartig ist, da die Hybridisierung dafür zu stark ist. Daß die Struktur für Sn so deutlich auftritt, während sich diese für Cd nicht so deutlich zeigt, ist dadurch zu erklären, daß die A_{1g} -Niveaus von Sn wesentlich näher an den unteren s-Bändern von Si und Ge liegen.

7.2 Die Gitterrelaxationen

Wir haben die Gitterrelaxationen der 6 nächsten Wirtskristallnachbarn des Sn-Atoms auf dem Bindungszentrum für verschiedene Ladungszustände des Komplexes berechnet. Es wurden die Ladungszustände $+2, +1$ und 0 des $[Vc|Sn|Vc]$ -Komplexes berechnet. Das bedeutet, daß der E_g -Zustand in der Bandlücke sukzessive mit Elektronen besetzt wird. Um diesen Zustand zu erfassen, mußte eine separate Energiekontur genau um die Bandlücke gelegt werden. Diese Technik wurde in Kapitel (3.5.4) beschrieben. Der A_1 -Zustand in der Bandlücke wird dadurch für die Besetzung unproblematisch, da wir nur Zustände mit E -Symmetrien besetzen. Die Rechnungen für $[Vc|Sn|Vc]^+$ und $[Vc|Sn|Vc]^0$ sind spinpolarisiert durchgeführt worden, da wir auch die Hyperfeinfelder dieser Komplexe angeben wollen. Für die Gitterrelaxationen der nächsten Nachbarn wurde die U-Transformation benutzt. Die Ergebnisse für die einzelnen Ladungszustände des Komplexes sind in Abbildung (7.3) für Si und in Abbildung (7.4) für Ge gezeigt. Die Stärke der Relaxationen sind in % des nächsten Nachbarabstandes angegeben. Betrachtet man die Ergebnisse im Si

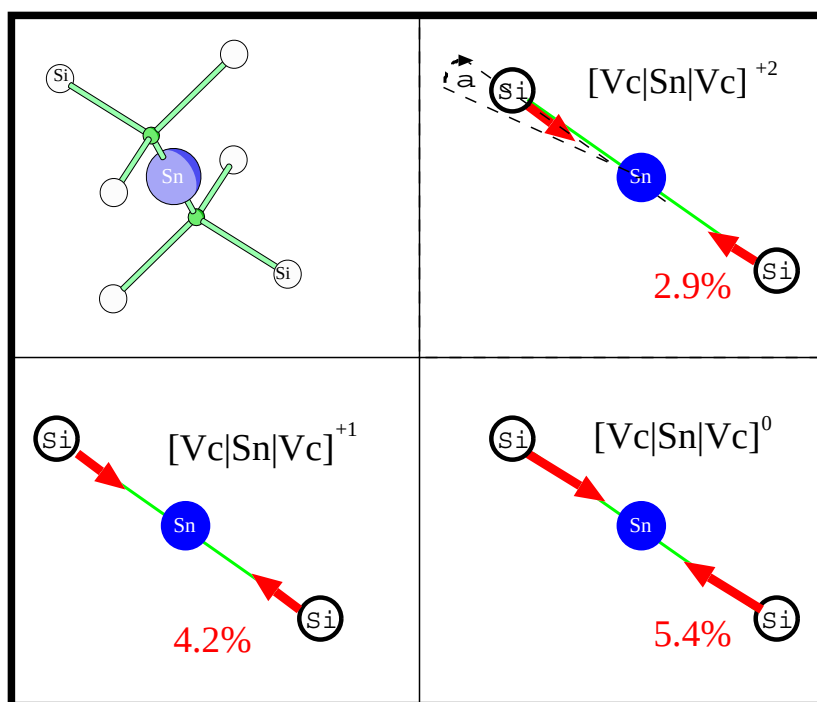


Abbildung 7.3: Ergebnisse der Gitterrelaxationen für die aufgesplante Sn-Leerstelle Konfiguration in Si: dargestellt sind die Resultate für die nächsten Nachbarn der mit der KKR-Methode berechneten Ladungszustände.

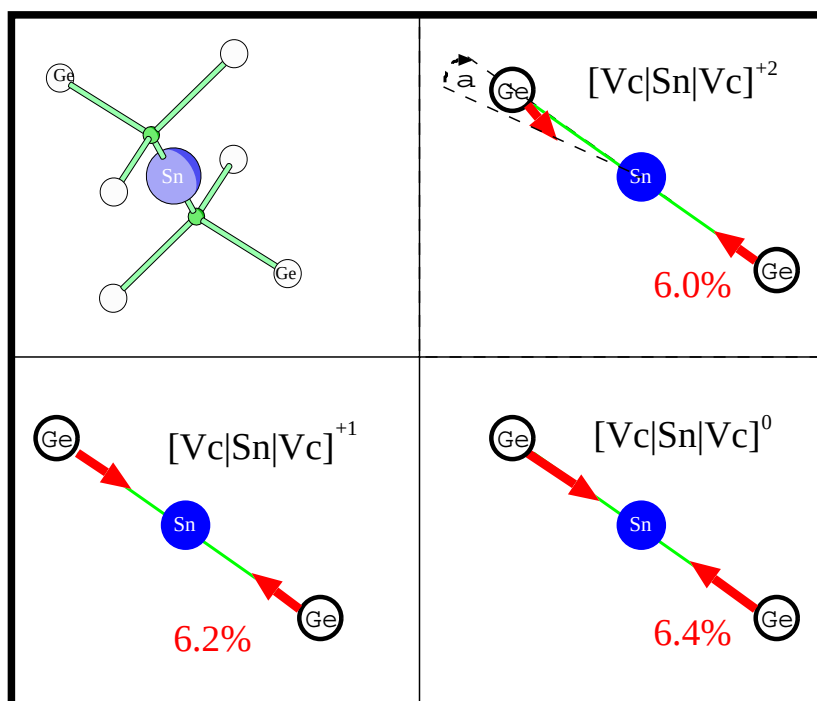


Abbildung 7.4: Ergebnisse der Gitterrelaxationen für die aufgesplante Sn-Leerstelle Konfiguration in Ge: dargestellt sind die Resultate für die nächsten Nachbarn der mit der KKR-Methode berechneten Ladungszustände.

Wirtskristall, so kann man erkennen, daß die Relaxation für alle Ladungszustände auf das Sn-Atom gerichtet ist. Die Relaxation zum Sn-Atom kann man aufgrund des attraktiven Sn-Potentials verstehen, daß auf die Ligandenzustände der Doppel-Leerstelle wirkt. Dabei ist es so, daß die Relaxationstärke zunimmt, je mehr Ligandenzustände mit Elektronen besetzt sind. Am Beispiel des aufgespaltenen Cd-Atoms nach Abbildung (6.17) haben wir ein vollkommen analoges Verhalten beobachtet. Ein Unterschied ist jedoch, daß die Relaxation etwas geringer ausfällt. Der zweifach positiv geladene Sn-Komplex relaxiert 2.9%NN, der einfach positiv geladene Komplex 4.2%NN und der neutrale Komplex 5.4%NN, was ebenfalls eine näherungsweise lineare Abhängigkeit vom Ladungszustand bedeutet. Die Zunahme von $\simeq 1.2\%NN$ pro Elektron im E_g -Zustand ist allerdings größer als für entsprechende Cd-Komplexe. Die Richtungsabhängigkeit der Relaxationen sind in Tabelle (7.1) quantifiziert. Dabei ist der Winkel α die Abweichung von der Verbindungsline Cd-nächster Nachbar auf Idealpositionen. Man erkennt, daß die Atome in sehr guter Näherung entlang der Verbindungsline relaxieren.

Die Relaxationen für den aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplex in Ge sind in Abbildung (7.4) gezeigt. Auch hier läßt sich eine Inwärtsrelaxation der nächsten Nachbarn auf das Sn-Atom erkennen. Allerdings ist die Abhängigkeit vom Ladungszustand des Komplexes sehr gering. Diese Eigenschaft führen wir auf die schwache Lokalisation des E_g -Zustandes in der Bandlücke am Sn-Atom zurück (siehe Abbildung (7.1)). Im Vergleich mit analogen Cd-Komplexen oder Sn-Komplexen in Si ist die Lokalisation des E_g -Zustandes in der Bandlücke am Defektplatz am geringsten. Die Stärke der Relaxation fällt mit $\simeq 6\%NN$ für alle Ladungszustände nur ein klein wenig geringer aus, als für die entsprechenden Cd-Komplexe in Ge. Die Richtungsabhängigkeit der Relaxationen in Ge ist in Tabelle (7.1)

Komplex	α_{KKR} [Grad]
$[Vc Sn Vc]^{+2}$ in Si	0.57
$[Vc Sn Vc]^{+1}$ in Si	0.58
$[Vc Sn Vc]^0$ in Si	0.55
$[Vc Sn Vc]^{+2}$ in Ge	-0.01
$[Vc Sn Vc]^{+1}$ in Ge	-0.07
$[Vc Sn Vc]^0$ in Ge	-0.03

Tabelle 7.1: Richtungsabhängigkeit der Gitterrelaxationen in Ge und Si. Dargestellt ist der Winkel zwischen Verbindungsline Sn-nächster Ge/Si Nachbar in der Startposition und dem Vektor gebildet aus dem Sn-Atom und den Endpositionen für verschiedene Ladungszustände.

gezeigt. Man erkennt, daß die nächsten Nachbarn in sehr guter Näherung entlang der Verbindungslinie zum Sn-Atom relaxieren, da der Winkel α , der die Änderung der Richtung im Vergleich zu den Idealpositionen angibt, fast 0 ist.

7.3 Die Hyperfeinwechselwirkungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Hyperfeinwechselwirkungen der aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Si und Ge vorgestellt. Wir konzentrieren uns dabei auf die Isomerieverschiebungen, deren Quadrupolaufspaltungen und die Hyperfeinfelder der $[Vc|Sn|Vc]^+$ und $[Vc|Sn|Vc]^0$ Komplexe. Wenn man von magnetischen Fremdatomen wie Mn oder Fe absieht, können Hyperfeinfelder in Elementhalbleitern nur durch lokalisierten Defektzustände in der Bandlücke verursacht werden. Das bedeutet für den vorliegenden Fall konkret, daß der E_g -Zustand in der Bandlücke einfach oder doppelt, aber dann für eine Spinrichtung, besetzt sein muß. Das bedeutet auch, daß der einfach positiv geladene Komplex einem Jahn-Teller Effekt unterliegt, der für die Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Für den neutralen Komplex hingegen bedeutet das, daß es keinen Jahn-Teller Effekt, aber ein magnetisches Moment von $2\mu_B$ ($S=1$) gibt. Die Motivation beide Elektronen in einem Spinkanal zu besetzen ist der Gewinn an Austauschenergie.

Wir wollen uns den Hyperfeinfeldern für die Komplexe in beiden Wirtskristallen zuwenden. Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Tabellen (7.2) und (7.3) für beide Wirtskristalle eingetragen. Gezeigt sind die Ergebnisse für die Hyperfeinfelder in kG der ausrelaxierten Strukturen. In Tabelle (7.2) sind die Hyperfeinfelder am Sn-Atom eingetragen. Man erkennt, daß für Si das berechnete Hyperfeinfeld für den neutralen Komplex gut mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt. Bedenkt man, daß es sich um nicht-relativistische

Wirtskristalle	Si $H_{HF}[kG]$	Ge $H_{HF}[kG]$
$[Vc Sn Vc]^+$	139	6.00
$[Vc Sn Vc]^0$	211	14.59
EXP	241 (386MHz)	

Tabelle 7.2: KKR-Hyperfeinfelder am Sn für den aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplex in Si bzw. Ge für die berechneten, relaxierten Konfigurationen im Vergleich zum experimentellen Ergebnis [FB00]. Den Fermikontaktterm in kG erhält man dann aus dem experimentellen Wert (ν) in MHz: $H_{HF}[kG] = \frac{h \times \nu \times S}{g_{Sn} \times \mu_k}$. Der gyromagnetische Faktor für Sn ist -2.09456 und wir nehmen $S=1$ [Wat75] an.

Wirtskristalle	Si $H_{HF}[kG]$	Ge $H_{HF}[kG]$
$[Vc Sn Vc]^+$	-39.59	-44.46
$[Vc Sn Vc]^0$	-82.96	-94.19
EXP	-91.02 (-77.00MHz)	

Tabelle 7.3: KKR-Hyperfeinfelder an den nächsten Nachbarn für den aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplex in Si bzw. Ge für die berechneten, relaxierten Konfigurationen im Vergleich zum experimentellen Ergebnis [FB00]. Den Fermikontaktterm in kG erhält man dann aus dem experimentellen Wert (ν) in MHz: $H_{HF}[kG] = \frac{h \times \nu \times S}{g_{Si} \times \mu_k}$. Der gyromagnetische Faktor für Si ist -1.11058 und wir nehmen $S=1$ [Wat75] an.

Ergebnisse handelt, so ist zu erwarten, daß die berechneten Werte zu niedrig sind. Die Berechnungen stehen im Einklang mit der Interpretation von Watkins *et. al.* [Wat75], die genau diesen Ladungszustand mit $S=1$ vorausgesagt haben. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß dann die Hyperfeinfelder für die einfach positiv geladenen Komplexe geringer ausfallen, da für diese $S = \frac{1}{2}$ gilt. Betrachtet man die Ergebnisse für Ge, so ist am Sn-Atom ein sehr kleines Hyperfeinfeld feststellbar. Das ist ein Ausdruck der sehr geringen Lokalisation des E_g -Zustandes in der Bandlücke am Sn-Platz. In Tabelle (7.3) sind die Ergebnisse für die nächsten Wirtskristall-Nachbarn des Sn-Atoms eingetragen. Auch hier kann man für den Si Wirtskristall eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Hyperfeinfeld für den neutralen Komplex und dem experimentellen Wert feststellen. Für den Ge Wirtskristall ist an den Liganden das Hyperfeinfeld relativ groß, da ein größerer Anteil des E_g -Zustandes dort lokalisiert ist.

Zur Bestimmung der Isomerieverschiebungen muß zunächst die Kalibrierungskonstante α aus Gleichung (5.4) bestimmt werden. Dazu werden eine Reihe von einfachen Sn-Defekten berechnet, um die Kalibrierungskonstante α zu bestimmen. Es werden Sn-Punktdefekte in Si, Ge und α -Sn berechnet. Diese Rechnungen sind mit einem $l_{max} = 4$ ohne Berücksichtigung von Gitterrelaxationen durchgeführt worden, um mit den Ergebnissen von Svane *et. al.* [Sva88] vergleichen zu können. Die Größe des Clusters beträgt 59 Positionen inklusive Leerstellen. Den Rechnungen liegt eine nicht-relativistische Behandlungsweise zu Grunde, um die Kalibrierungskonstante auf die Komplexe übertragen zu können. Wir bestimmen zunächst die Kalibrierungskonstante für substitutionelles Sn in Si mit Hilfe des

System	$n(\vec{r}=0)[\frac{1}{a_0^3}]$	$IS[\frac{mm}{s}]$	$IS^1[\frac{mm}{s}]$
α -Sn	87759.82	ref	ref
Vc in Sn	87761.69	0.40	0.31
Ge in Sn	87759.86	0.009	0.06
Sn in Si	87758.81	-0.22	-0.23
Sn in Ge	87759.25	-0.12	-0.16

Tabelle 7.4: KKR-Isomerieverschiebungen für Sn-Punktdefekte. Referenz¹: [Sva88] ($\alpha = 0.2178 \ a_0^3 \frac{mm}{s}$)

experimentellen Wertes [Sva88], wie folgt:

$$\alpha = \frac{\Delta E_{IS}^{exp.}}{n_{substSn}(\vec{r}=0) - n_{WirtsSn}(\vec{r}=0)} \quad (7.3)$$

$$\alpha = \frac{-0.22}{87758.81 - 87759.82} a_0^3 \frac{mm}{s} = 0.2178 a_0^3 \frac{mm}{s}. \quad (7.4)$$

Dabei haben wir in der 2. Zeile die berechneten Kontaktdichten $n_{WirtsSn}(0) = 87759.82 \ a_0^3$ für α -Sn und $n_{substSn}(0) = 87758.81 \ a_0^3$ für substitutionelles Sn in Si eingesetzt. Der experimentelle Wert $\Delta E_{IS}^{exp.}$ des substitutionellen Sn in Si im Vergleich zum Sn-Idealkristall ist $-0.22 \frac{mm}{s}$. Daraus folgt, daß die Kalibrierungskonstante zu $\alpha = 0.2178 \ a_0^3 \frac{mm}{s}$ bestimmt werden kann. Diese Konstante beinhaltet implizit den relativistischen Shirley-Faktor [Shi64] für Sn, der 2.48 ist. Zieht man diesen aus α heraus, so ergibt sich eine relativistische Kalibrierungskonstante von $\alpha_{rel} = 2.48 \times \alpha = 0.0878 \ a_0^3 \frac{mm}{s}$. Setzt man voraus, daß die Valenzladungsdichten die Isomerieverschiebungen dominieren, so kann mit dem Ergebnis von Svane *et. al.* [SCRM97] von $0.092 \ a_0^3 \frac{mm}{s}$ verglichen werden, da diese Arbeit die Valenzelektronen in einer relativistischen Näherung bestimmt haben. Das zeigt, daß wir Isomerieverschiebungen gut bestimmen können. Zum Vergleich sind weitere Sn-Defekte in Tabelle (7.4) aufgeführt.

Die Sn-Leerstelle Komplexe verursachen aufgrund des nicht-verschwindenden elektrischen Feldgradienten (V_{zz}, η) eine Quadrupolaufspaltung der Linien in der Mössbauerspektroskopie. Diese ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{2} e |Q V_{zz}| (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{2} h |\nu|, \text{ für } \eta = 0 \\ \Rightarrow \Delta^* &= \frac{1}{2} \frac{h |\nu|}{E_{Quelle}} \times c, \text{ für } \eta = 0 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Zusammen können die wichtigsten Parameter für die Mössbauerspektroskopie *ab initio* berechnet werden, und die Ergebnisse sind für die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe

System	$n(\vec{r}=0)[\frac{1}{a_0^3}]$	$IS[\frac{mm}{s}]$	$EFG[MHz]$	$\Delta^*[\frac{mm}{s}]$
α -Sn	87759.82	ref	0.00	0.00
subst. Sn in Si	87758.81	-0.2200	0.00	0.00
$[Vc Sn Vc]^{2+}$ in Si	87759.71	-0.0257	-14.90	0.3875
$[Vc Sn Vc]^+$ in Si	87759.36	-0.1076	-10.59	0.2713
$[Vc Sn Vc]^0$ in Si	87758.99	-0.1942	-5.62	0.1473

Tabelle 7.5: KKR-Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Si. ($\alpha = 0.2178 a_0^3 \frac{mm}{s}, E_{Quelle} = 23.8 keV, Q = -0.124 barn$)

in Si in Tabelle (7.5) eingetragen. Man erkennt, daß am Sn-Atom für die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe die Isomerieverschiebung mit der Anzahl der Elektronen im Bandlückenzustand abfällt. Dieses Verhalten kann aus dem d -Charakter des Bandlückenzustandes am Sn-Atom verstanden werden. d -Anteile können nicht direkt zur Isomerieverschiebung beitragen, da die Wellenfunktionen am Sn-Kern verschwinden. Dafür aber schirmen sie das Kernpotential etwas ab und tragen auf diese Weise zu einer geringeren s -Ladungsdichte und damit auch zu einer kleineren Elektronendichte am Kernort bei. Dabei ist insgesamt $n(\vec{r}=0)$ für alle Ladungszustände höher als für den substitutionellen Sn-Defekt in Si und niedriger als für reines α -Sn. Damit zeigt sich, daß sich der $[Vc|Sn|Vc]^0$ -Komplex nur geringfügig vom substitutionellen Sn-Atom in Si unterscheidet. Die Quadrupolaufspaltung kann keine große Hilfe zur Unterscheidung sein, da der EFG mit $-5.62 MHz$, genau wie für die aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexe, sehr klein ist. Erschwerend kommt dabei das sehr geringe Quadrupolmoment des Sn-Kerns mit $-0.124 barn$ hinzu. In Experimenten von Weyer *et. al.* [WLHN80] werden bisher nicht eindeutig identifizierte Linien angegeben, die Sn-Leerstelle Komplexen zugeschrieben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle (7.6) eingetragen. Der Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnisse läßt nur den Schluß zu, daß keine Messung eine gute Überein-

System	$IS[\frac{mm}{s}]$	$\Delta^*[\frac{mm}{s}]$
subst Sn	1.83	0.0
Sn-Vc ₁	2.6	0.0
Sn-Vc ₂	2.6	0.3

Tabelle 7.6: experimentelle Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen [WLHN80] für Sn-Leerstelle Komplexe in Si.

stimmung zu den berechneten Isomerieverschiebungen für den mittels EPR indentifizierten $[Vc|Sn|Vc]^0$ -Komplex liefert. Ferner erkennen wir, daß das Experiment entsprechend einer Isomerieverschiebung von $0.83 \frac{mm}{s}$ eine deutlich höhere Ladungsdichte am Kernort für die Sn-Leerstelle Komplexe im Vergleich zum substitutionellen Sn-Defekt erhält. Dieser relativ große Unterschied müßte sich daher auch in den Rechnungen zeigen und ist für keinen Ladungszustand groß genug. Aber es ist relativ eindeutig, sofern der neutrale Ladungszustand des Komplexes auch im Mössbauerexperiment vorliegt, daß das Quadrupolmoment in guter Näherung verschwinden muß. Aus dieser Sicht wäre daher nur $Sn-Vc_1$ der richtige Kandidat.

Die berechneten Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Ge sind in Tabelle (7.7) eingetragen. Auch für Ge fällt die Isomerieverschiebung mit Besetzung des Bandlückenzustandes ab. Alle Ladungszustände des Komplexes zeigen allerdings im Vergleich zu entsprechenden Komplexen in Si und im Vergleich zu substitutionellen Sn in Ge deutlich höhere Elektronendichten am Kernort. Diese Dichten sind zudem auch höher als die des reinen α -Sn. Sofern im Experiment der neutrale Ladungszustand verwirklicht wird, muß somit die korrespondierende Isomerieverschiebung um $0.28 \frac{mm}{s}$ höher als für substitutionelles Sn in Ge liegen. Der Trend der Elektronendichten am Kernort für die Sn-Leerstelle Komplexe in beiden Wirtskristallen fällt damit eindeutig zu Gunsten höherer Dichte aus. Die Quadrupolaufspaltung ist wie im Si-Wirtskristall aufgrund des geringen elektrischen Feldgradienten für alle Ladungszustände klein. Im Experiment von Weyer *et. al.* kann diese aufgrund der sehr großen Linienbreiten von ca $1.00 \frac{mm}{s}$ nicht angegeben werden. Der Trend des elektrischen Feldgradienten folgt den Aussagen, die wir für die aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexe abgeleitet haben. Allerdings ist das unterschiedliche Vorzeichen des Quadrupolmomentes ($Sn:-0.124, Cd:0.83$) zu beachten. Übertragen auf die aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexe müßte das Vorzeichen des EFG bei Besetzung bis zur Valenzbandkante positiv sein und somit der EFG mit Besetzung abnehmen. Dieser Trend ist in den Sn-Rechnungen gegeben. Die gemessenen Isomerieverschiebungen sind in Tabelle (7.8) eingetragen. Auch hier werden zwei Linien gefunden, die Sn-Leerstelle Komplexen zugeordnet werden. Durch Vergleich mit den berechneten Isomerieverschiebungen nach Tabelle (7.7) erkennt man, daß im Prinzip nur die Linie $Sn-Vc_2$ mit $2.36 \frac{mm}{s}$ ein möglicher Kandidat für den aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplex sein kann, da die Elektronendichte am Sn entsprechend $0.46 \frac{mm}{s}$ höher ausfällt als für substitutionelles Sn in Ge. Trotzdem können wir nicht mit den berechneten Werten 0.28 bis $0.31 \frac{mm}{s}$ identifizieren, da die Unterschiede mit mindestens $0.15 \frac{mm}{s}$ zu groß sind. Auf jeden Fall kann aber der Defekt $Sn-Vc_1$ mit $1.41 \frac{mm}{s}$ als Kandidat für einen aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplex ausgeschlossen werden, da die Elektronendichte am Kernort

System	$n(\vec{r}=0)[\frac{1}{a_0^3}]$	$IS[\frac{mm}{s}]$	$EFG[MHz]$	$\Delta^*[\frac{mm}{s}]$
α -Sn	87759.82	ref	0.00	0.00
subst. Sn in Ge	87759.26	-0.1400	0.00	0.00
$[Vc Sn Vc]^{2+}$ in Ge	87760.61	0.17	-12.05	0.31
$[Vc Sn Vc]^+$ in Ge	87760.55	0.16	-8.08	0.1938
$[Vc Sn Vc]^0$ in Ge	87760.46	0.14	-3.97	0.1027

Tabelle 7.7: KKR-Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für die aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexe in Ge. ($\alpha = 0.2178 a_0^3 \frac{mm}{s}, E_{Quelle} = 23.8 keV, Q = -0.124 barn$)

niedriger als für substitutionelles Sn in Ge ist.

Betrachtet man alle gezeigten Ergebnisse dieses Abschnittes zusammen, so liegt der Schluß nahe, daß es zwar eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Existenz des aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexes gibt, daß aber der relaxierte Defekt mit der Mössbauerspektroskopie nicht gemessen wurde. Insbesondere sollte der neutrale Ladungszustand in Si, der mittels EPR gemessen wurde, auch der beste Kandidat für Mössbauermessungen sein. Letztendlich zeigen aber alle Rechnungen zur Isomerieverschiebung keinen eindeutigen Nachweis für die aufgespaltene Konfiguration im Vergleich zum Experiment. Lediglich die verschwindende Quadrupolaufspaltung für den neutralen Komplex in Si und die allgemeine Tendenz zu höheren Elektronendichten am Kernort als der entsprechend substitutionelle Sn-Defekt in Si bzw. Ge können als Indikatoren für die Existenz in der Mössbauerspektroskopie dienen. Für Si würde man damit zu dem Schluß kommen, daß der neutrale Komplex praktisch mit der Mössbauerspektroskopie gar nicht nachgewiesen werden kann, da die Isomerieverschiebung praktisch die gleiche wie für substitutionelles Sn ist. Darüberhinaus verschwindet die Quadrupolaufspaltung in diesem Fall. In Ge allerdings sollte zumindest die Isomerieverschiebung des Komplexes aufgelöst werden können. Dabei kann über den Ladungszustand spekuliert werden. Insbesondere der zweifach positiv geladene Komplex scheint bessere

System	$IS[\frac{mm}{s}]$
subst Sn	1.90
Sn-Vc ₁	1.41
Sn-Vc ₂	2.36

Tabelle 7.8: Experimentelle Isomerieverschiebungen [WDPH80] für Sn-Leerstelle Komplexe in Ge.

Übereinstimmungen zu zeigen, die aber für einen eindeutigen Nachweis immer noch nicht gut genug sind.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist die Berechnung der Elektronenstruktur von Defektkomplexen in den Elementhalbleitern Si und Ge. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Berechnung der Gitterrelaxationen [Set99] und der Hyperfeineigenschaften [AAB⁺90] solcher Komplexe. Komplexe mit Cd und Sn Atomen sind dabei von besonderem Interesse, da hierfür viele experimentelle Daten vorliegen. Beide Kerne stellen ausgezeichnete Sondenatome für PAC-, EPR- oder Mössbauer-Spektroskopie [SW92] dar, da sie geeignete Kern- bzw. Zerfallsparameter für diese Spektroskopien haben und auch in der Lage sind, intrinsische Defekte einzufangen. Die Messung der Hyperfeineigenschaften am Sondenatom stellt somit den Fingerabdruck des Gesamtkomplexes dar.

Wir haben einige spezielle Defektkonfigurationen untersucht, die aus experimenteller Sichtweise als mögliche Kandidaten für gemessene Hyperfeineigenschaften betrachtet werden. Der wichtigste intrinsische Defekt in Elementhalbleitern ist die Leerstelle. Leerstellen erweisen sich als extrem mobil und können sich damit leicht an andere Defektatome anlagern. Ein wichtiger Punkt hierbei ist, daß die Leerstelle verschiedene Ladungszustände (2+ bis 1−) in Halbleitern [H99] annehmen kann und daher die Coulombwechselwirkung oft die Anlagerung an Defekte begünstigt. Das bedeutet, daß bei der Implantation von Sonden oder Dotieratomen, einfache Komplexe aus einem Sondenatom und einer Leerstelle gebildet werden sollten. Daher werden in Hyperfeinexperimenten mit Cd und Sn-Sonden sehr oft $[Cd|Vc]$ und $[Sn|Vc]$ als mögliche Komplexkandidaten gehandelt [WLHN80] [WDPH80] [Sie98] [HSZ98] [ZSH⁺97] [FVP90] [DGR⁺87] [FMW⁺87] [WDG⁺89]. Die Elektronenstruktur dieser Komplexe und die Identifizierung der gemessenen Hyperfein-”Fingerabdrücke” ist daher das zentrale Thema dieser Arbeit.

Die vorgestellten Rechnungen sind auf Basis der Dichtefunktionaltheorie [HK64] durchgeführt worden. Im besonderen findet die Korringa-Kohn-Rostoker Greenfunktionsmetho-

de (KKR) in der lokalen Dichtenäherung [ZD79] [PZD80] [BZAD84] ihren Einsatz. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß sie zum einen ein “all electron” Verfahren ist und zum anderen speziell für die Behandlung von Defekten in Kristallen entwickelt wurde, so daß sie für die Berechnung der Hyperfeineigenschaften von Defektkomplexen sehr gut geeignet ist.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 1-5) wird die KKR-Methode detailliert vorgestellt. Dabei wird besonders viel Wert auf eine transparente Darstellung der Methode zur Behandlung von sehr großen Gitterrelaxationen gelegt. Die dazu vorgestellte Brillouin-Zonen Methode wurde in das bestehende ‘tight binding’-KKR Programm [ZDU⁺95] [Zel97] zur Berechnung der Idealkristallgreenfunktion auf Nicht-Gitterplätzen implementiert und stellte die erste zu überwindende Hürde zur Berechnung von sehr stark verzerrten Strukturen dar. Wir zeigen am Beispiel von zwei entlang der (111)-Richtung auseinander geschobenen Si-Atomen im Idealkristall, daß der Algorithmus für kleine Verschiebungen eine perfekte Übereinstimmung mit älteren Näherungsverfahren (U-Transformation) ergibt und darüberhinaus konsistente Ergebnisse für sehr große Verschiebungen liefert. Bei der KKR-Methode ist man auf eine Zerlegung des Kristalls in volumenfüllende Streuzentren angewiesen. Wir konnten zeigen, daß bei geeigneter Wahl der Einfluß der Zelleinteilung auf die l -Konvergenz der Elektronenstruktur für realistische Strukturen keinen wesentlichen Einfluß hat. Dabei mag auch die relativ hohe Drehimpulsabschneidung von $l_{max} = 4$, die in den Rechnungen verwandt wurde, hilfreich sein; dies zeigt aber, daß die Elektronenstruktur prinzipiell auch für komplexere Zellformen noch mit guter Genauigkeit bestimmt werden kann, sofern die Zelleinteilung physikalisch sinnvoll gewählt wird.

Wir diskutieren in Kapitel 6 die erhaltenen Ergebnisse für Cd-Komplexe in Si und Ge. Wir finden die aufgespaltene Cd-Leerstelle Konfiguration als energetisch stabilen Komplex. Zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften des Komplexes trägt die Analyse der Elektronenstruktur für die Doppel-Leerstelle bei. Es zeigt sich, daß das Cd-Atom selbst keinen qualitativen Einfluß auf die Gesamtelektronenstruktur des Komplexes hat, da wegen der großen Abstände alle Bindungen zu den nächsten Nachbarn aufgebrochen sind und daß in erster Näherung die elektronischen Niveaus einer Doppel-Leerstelle das Verhalten im Valenzband dominieren. Der Einfluß des Cd-Atoms ist dabei im wesentlichen rein elektrostatischer Natur; das heißt ein Cd^{2+} -Ion wird auf dem Bindungszentrum implantiert und senkt die symmetriangepaßten (D_{3d}) Kombinationen aus bindenden ‘dangling bond’-Zuständen der Liganden (A_{1g} , A_{2u} , E_u , E_g) energetisch ab. In erster Linie sind davon nur die vollsymmetrischen ‘dangling bond’-Zustände (A_{1g}) betroffen. Für den Komplex existiert weiterhin ein E_g -Zustand in der Bandlücke, dessen Besetzung zu unterschiedlichen Ladungszuständen führt. Wir haben die Ladungszustände 0, -1 und -2 selbstkonsistent

berechnet. Die 6 nächsten Nachbarn des Cd-Atom relaxieren in Richtung des Cd-Atoms im neutralen Zustand um etwa 4.2% in Si und 6.6% in Ge. Daher sind die Abstände immer so groß, daß sich keine Bindungen zu diesen Atomen bilden. Die Relaxationen verlaufen mit steigender Besetzung stärker auf das Cd-Atom zu und zwar um rund 1%NN pro Elektron für Si und Ge. Die Relaxation in Richtung des Cd kann mit der Anziehung des Cd^{2+} -Potentials begründet werden. Der Betrag des elektrischen Feldgradienten ist für alle Ladungszustände klein, z.B. $-55MHz$ in Ge und $-28MHz$ in Si für die einfach negativ geladenen Komplexe, was eine Folge der nahezu oktaedrischen Struktur des Komplexes ist. Mit der Besetzung des Bandlückenzustandes nimmt die Anisotropieladung zu, was zu einer Erhöhung des Betrages des elektrischen Feldgradienten führt. Dieses Anwachsen mit der Besetzung kann aus dem dominierenden d_{xz}, d_{yz} -Charakter des E_g -Bandlückenzustandes abgeleitet werden, so daß Anisotropien mit gleichem Vorzeichen zur bestehenden p_z -Anisotropie addiert werden müssen. Der Vergleich mit dem Experiment [DGR+87] [FMW+87] [WDG+89] [FVP90] [Sie98] läßt mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß es sich bei den EFG-Messungen um den einfach negativ geladenen, aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplex in Si und Ge handelt.

In Kapitel 6.3 ist der substitutionelle Cd-Leerstelle Komplex in Si und Ge berechnet worden, der nach PSP-Rechnungen instabil ist. Im Prinzip hat das Cd-Atom wiederum auf die Elektronenstruktur keinen qualitativen Einfluß und die Modifikationen durch Einbau des Sondenatoms im Vergleich zur Doppel-Leerstelle sind im wesentlichen rein elektrostatischer Natur. Ein wesentliches Element ist aber die Symmetrierniedrigung, die zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Vergleich zur Doppel-Leerstelle führt. Dies hat auch einen wichtigen Effekt auf den elektrischen Feldgradienten, der jetzt ein positives Vorzeichen hat und somit durch p_x, p_y -Anisotropie auf einen Wert von $536MHz$ in Ge und $588MHz$ in Si für die einfach negativ geladenen Komplexe führt. Der Effekt der Besetzung des Bandlückenzustand auf den EFG ist sehr gering, da der E_g -Zustand aus der Doppel-Leerstelle überwiegend am substitutionellen Leerstellenplatz lokalisiert ist. Die Rechnungen zeigen, daß die Gesamtenergie für die neutrale, substitutionelle Konfiguration in beiden Materialien um über $1eV$ höher liegt als die neutrale, aufgespaltene Konfiguration.

Eine Konkurrenzstruktur in Bezug auf den hohen gemessenen EFG ist der Cd-Zwischengitteratom-Komplex. Wir haben dazu in Kapitel 6.4 Rechnungen durchgeführt. Es zeigt sich, daß eine substitutionelle Konfiguration bestehend aus einem Cd-Atom auf einem regulären Gitterplatz und einem Eigenzwischengitteratom in direkter Nachbarschaft auf einem Leerstellenplatz instabil ist. Stattdessen relaxiert die Struktur in einen aufgespaltenen Komplex mit dem Cd auf dem Bindungszentrum und zwei Wirtskristallatomen auf Zwischengitter-

plätzen in (111)-Richtung. Es ist nicht sinnvoll die resultierenden elektronischen Zustände von der Doppel-Leerstelle ausgehend zu betrachten. Stattdessen scheinen richtige Ansätze für eine einfache Erklärung die Betrachtung der aufgebrochenen sp_3 -Bindungen in Folge der ins Zwischengittergebiet verschobenen Wirtsatome zu sein. Daraus folgt, daß an den beiden Zwischengitteratomen je ein lokalisierter “dangling bond” Zustand im Valenzband induziert wird, die in Folge ihrer Hybridisierung untereinander über das Bindungszentrum hinweg den elektrischen Feldgradienten bestimmen. Die Anwesenheit des Cd-Atoms auf dem Bindungszentrum selbst hat wiederum rein elektrostatische Auswirkungen. Der elektrische Feldgradient wird dadurch, mit -395MHz in Ge und -345MHz in Si, relativ groß und hat aufgrund der starken p_z -Anisotropie ein negatives Vorzeichen. Die z -Achse ist die ausgezeichnete (111)-Richtung, in der die Hybridisierung stattfindet. Die experimentellen Arbeiten hierzu weisen elektrische Feldgradienten von $|\pm 415|\text{MHz}$ [Sie98] in Ge und $|\pm 455|\text{MHz}$ [WDG⁺89] in Si auf. Auf der Grundlage der berechneten Absolutbeträge der elektrischen Feldgradienten für die aufgespaltene Cd-Zwischengitteratom Konfiguration kann somit in Si keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Zudem existiert eine Spezies InX_2 entsprechend einem EFG von $|\pm 334|\text{MHz}$, für die bisher von experimenteller Seite keine eindeutige Defektzuordnung getroffen werden konnte und die ein möglicher Kandidat für den Cd-Zwischengitteratom Komplex ist. In Ge glauben wir dagegen einen aufgespaltenen Cd-Zwischengitteratom Komplex identifizieren zu können. Am Beispiel des Si-Wirtskristalls bleiben noch einige Fragen offen, die aber mit Hilfe der detaillierten Analysen der vorliegenden Arbeit in Zukunft geklärt werden könnten. Das wird aber wahrscheinlich nur unter Hinzunahme weiterer Messmethoden, wie z.B. temperaturabhängige DLTS, zu bewerkstelligen sein.

In Kapitel 7 haben wir die aufgespaltene Sn-Leerstelle Konfiguration in Si und Ge berechnet. Diese ungewöhnliche Konfiguration wurde zuerst von Watkins *et. al.* [Wat75] auf der Grundlage von EPR-Messungen für diesen Komplex vorgeschlagen. Die Rechnungen dazu zeigen, daß die Elektronenstruktur wie im Fall des aufgespaltenen Cd-Leerstelle Komplexes, also aus der Doppel-Leerstelle, verstanden werden kann. Das Experiment schlägt einen neutralen Komplex vor, bei dem in Übereinstimmung mit unseren Rechnungen 2 Elektronen im E_g -Zustand in der Bandlücke besetzt sind. Wir können in Si die mit EPR gemessenen Hyperfeinfelder mit guter Genauigkeit reproduzieren und weisen so die Existenz des neutralen, aufgespaltenen Sn-Leerstelle Komplexes auch von theoretischer Seite nach. Etwas schwieriger gestaltet es sich zu zeigen, daß auch in Mössbauerexperimenten [WLHN80] [WDPH80] eine aufgespaltene Sn-Leerstelle Konfiguration vorlag. Hier können wir die berechneten Ergebnisse zu Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung nicht eindeutig den Experimenten zuordnen. Dennoch lassen sich, wenn man die allgemeinen

Tendenzen aus den Rechnungen als Indikator heranzieht, wichtige Übereinstimmungen feststellen. So sind zum Beispiel im Experiment und in den Rechnungen die Elektronendichten am Sn-Kern für den aufgespaltenen Komplex stets höher als für das substitutionelle Sn-Fremdatom im entsprechenden Wirtskristall. Für $[Vc|Sn|Vc]^{2+}$ in Ge äußert sich dieser Unterschied der Isomerieverschiebung in $0.31 \frac{mm}{s}$ in den Rechnungen bzw. $0.46 \frac{mm}{s}$ im Experiment. Wenn man die Gesamtdatenlage betrachtet, haben wir aber Zweifel, daß dieser Komplex auch gemessen wurde.

Anhang A

Die optimierte Form der Dysongleichung

Wir gehen im Folgenden davon aus, daß ein Referenzsystem durch die Matrix $\mathbf{g}$ beschrieben wird und wir uns für die strukturelle Greenfunktion des Systems $\mathbf{G}$ interessieren. Die Differenz t-Matrix $\Delta\mathbf{t}$ bedeutet dann:

$$\Delta t_{\mu'' L''}^{n'' L'''}(E) = t_{\mu'' L''}^{n'' L'''}(E) - t_{\mu'' L''}^{ref n'' L'''}(E). \quad (\text{A.1})$$

Die Lösung bekommen wir über eine algebraische Dyson-Gleichung:

$$G_{\mu L}^{n \mu'}(E) = g_{\mu L}^{n \mu'}(E) + \sum_{L'' L'''} g_{\mu L}^{n \mu''} (E) \Delta t_{\mu'' L''}^{n'' L'''}(E) G_{\mu'' L''}^{n'' \mu'}(E). \quad (\text{A.2})$$

Diese kann man auch darstellen durch:

$$G_{\mu L}^{n \mu'}(E) = \sum_{n'' L''} \{1 - \mathbf{g} \Delta \mathbf{t}\}_{n'' L''}^{-1} g_{\mu L}^{n'' \mu'}(E). \quad (\text{A.3})$$

(A.3) in (A.2) ergibt dann:

$$G_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) = g_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) + \sum_{L'' L'''} g_{\mu_L \mu_{L''}}^{n \ n''}(E) \Delta t_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^{n'' \ n'}(E) \\ \sum_{n''', \mu''' L'''} \{1 - \mathbf{g} \Delta \mathbf{t}\}_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{-1} g_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{n''' \ n'}(E) \quad (\text{A.4})$$

$$= g_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) + \sum_{L'' L'''} g_{\mu_L \mu_{L''}}^{n \ n''}(E) \\ \sum_{n''', \mu''' L'''} \Delta t_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^{n'' \ n'}(E) \{1 - \mathbf{g} \Delta \mathbf{t}\}_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{-1} g_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{n''' \ n'}(E) \quad (\text{A.5})$$

$$= g_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) + \sum_{\mu_{L''} \mu_{L'''} L'' L'''} g_{\mu_L \mu_{L''}}^{n \ n''}(E) \\ \underbrace{\sum_{L'''} \Delta t_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^{n'' \ n'}(E) \{1 - \mathbf{g} \Delta \mathbf{t}\}_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{-1}}_{=T_{\mu_{L''} \mu_{L'''} L'' L'''}^{n'' \ n'''}} g_{\mu_{L'''} \mu_{L''''}}^{n''' \ n'}(E). \quad (\text{A.6})$$

Wir tauschen jetzt zur besseren Darstellung L''' mit L'' und erhalten:

$$G_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) = g_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) \\ + \sum_{\mu_{L''} \mu_{L'''} L'' L'''} g_{\mu_L \mu_{L''}}^{n \ n''}(E) T_{\mu_{L''} \mu_{L'''} L'' L'''}^{n'' \ n'''} g_{\mu_{L'''} \mu_{L''}}^{n''' \ n'}(E) \quad (\text{A.7})$$

Diese Form der Dysongleichung hat nun den Vorteil, daß sich im Spezialfall, $\Delta t_{\mu_L \mu_{L'}}^{n \ n'}(E) = 0$ auf bestimmten Plätzen (n, μ) , die aufwendige Matrixinversion (um $\mathbf{T}$ zu berechnen) auf die übrigen Gitterplätze reduziert. Zudem ist die Summe n'', n''', μ'', μ''' ebenfalls auf diese Positionen beschränkt.

Anhang B

Cluster mit 2 Atomen und einem virtuellen Streuzentrum

Wir wollen uns in den folgenden Ableitungen auf ein Beispiel beschränken, daß die Streuung an 2 Atomen mit t -Matrizen t_1 und t_2 und eine zusätzliche nicht besetzte Position 3 mit t -Matrix $t_3 = 0$ einschließt, die die durch die Gitterrelaxation einzunehmende Position von Atom 2 darstellen soll. Wir konstruieren daher die Greenfunktion G für dieses System im freien Raum, der durch die Greenfunktion g beschrieben wird, mit 3 Positionen, d.h. 3 verschiedenen $\mathbf{t}$ -Matrizen (t_1, t_2, t_3):



Abbildung B.1: Schematische Darstellung der drei Zentren.

Da g den freien Raum beschreibt und G den Cluster mit zusätzlicher Position 3 repräsentiert, wobei dort $V = 0$ ist, soll gelten:

$$t_1 = t_2 = t \neq 0 \quad \text{und} \quad t_3 = 0. \quad (\text{B.1})$$

Dann haben wir eine Dysongleichung der Form (3.66) zu lösen, wobei wir berücksichtigen wollen, dass die 'onsite'-Elemente der freien strukturellen Greenfunktion verschwinden:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & 0 & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & 0 & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{G} \quad (\text{B.2})$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & 0 & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & g_{12}t & 0 \\ g_{21}t & 0 & 0 \\ g_{31}t & g_{32}t & 0 \end{pmatrix} \mathbf{G} \quad (\text{B.3})$$

Daraus folgt:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1 & -g_{12}t & 0 \\ -g_{21}t & 1 & 0 \\ -g_{31}t & -g_{32}t & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & 0 & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Da $g_{nn'} = g_{n'n}$ ist, folgt:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1 & -g_{12}t & 0 \\ -g_{12}t & 1 & 0 \\ -g_{13}t & -g_{23}t & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & 0 & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} & g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} & 0 \\ g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} & \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} & 0 \\ (g_{23}t + g_{13}t(g_{12}t)^{-1}) \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12}t & (g_{23} + g_{13}tg_{12})t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & 0 & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

Bei der Berechnung der Matrizen haben wir offensichtlich berücksichtigt, daß es sich bei den Elementen $g_{nn'}$ bzw t_n wiederum um Matrizen in Drehimpulsentwicklung handelt.

Deshalb sind die Multiplikationen im Prinzip nicht vertauschbar. Man erhält letztendlich:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12} & & & & \\ \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12} & & & & \\ (\mathbf{g}_{23} + g_{13}t g_{12})t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12} + g_{13} & & & & \\ \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12} & & & & \\ \dots & g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12} & & & \dots \\ (g_{23}t + g_{13}t(g_{12}t)^{-1}) \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12}t g_{12} + \mathbf{g}_{23} & & & & \\ \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{13} + g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} \mathbf{g}_{23} & & & & \\ \dots & g_{12}t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{13} + \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} \mathbf{g}_{23} & & & \\ (g_{23}t + g_{13}t(g_{12}t)^{-1}) \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} g_{12}t g_{13} + (\mathbf{g}_{23} + g_{13}t g_{12})t \frac{1}{1-(g_{12}t)^2} \mathbf{g}_{23} & & & & \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

Anhand dieser Berechnung können wir feststellen, daß die numerische Berechnung der $G_{13}, G_{23}, G_{33}, G_{32}, G_{31}$ Probleme bereitet, wenn die Positionen 2 und 3 nahe zusammenrücken. In diesem Falle wird das Element g_{23} entsprechend Gleichung (3.108) divergieren. Da wir Position 3 im Hinblick auf Gitterrelaxationen eingebaut haben, kann nur entweder Position 2 oder Position 3 in den Rechnungen mit Atomen besetzt sein, nicht aber beide gleichzeitig. Das bedeutet, daß entweder Greenfunktionselemente aus dem (1,2)-Unterraum oder aus dem (1,3)-Unterraum für die Rechnungen benötigt werden. Da im obigen Beispiel der (1,2)-Unterraum mit Atomen besetzt ist, werden letztendlich nur die entsprechenden Greenfunktionselemente benötigt, d.h. $G_{11}, G_{12}, G_{21}, G_{22}$. Diese bereiten keine Schwierigkeiten. Analoges gilt, wenn das Atom 2 auf Position 3 in den Folgeschritten verschoben wird; dann ist $t_1 = t_3 \neq 0$ und $t_2 = 0$. In der Berechnung des Unterraumes (1,3) treten wiederum nicht die Terme mit den extrem großen strukturellen Greenfunktionselementen g_{23} auf. Numerische Probleme gäbe es erst, wenn man beide Positionen 2 und 3 gleichzeitig besetzen würde. Dies ist aber nur für hinreichend große Abstände (2-3) möglich, da sich die Atome stark abstoßen.

Anhang C

Punktsymmetrie für mehrere Atome pro Einheitszelle

Wir betrachten ein Gebiet im Idealkristall, wobei wir ein Zentrum mit Punktsymmetrieoperationen ($\mathbf{D}_i$) definieren. Weiter sollen Atomsorten äquivalent sein, d.h. $\mathbf{D}_i \vec{R}_\mu = \vec{P}_i^\mu + \vec{R}_\nu$, wobei $\vec{P}_i^\mu$ ein primitiver Gittervektor sein muß. Gleiches gilt für das Basisatom $\vec{R}_{\mu'}$: $\mathbf{D}_i \vec{R}_{\mu'} = \vec{P}_i^{\mu'} + \vec{R}_{\nu'}$. Daraus folgt für die Kopplungen:

$$G_{\substack{\nu \\ L}}^{\mathbf{D}_i n + P_i^\mu} \substack{\nu' \\ L'}^{\mathbf{D}_i n' + P_i^{\mu'}} (E) = \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{\substack{\mu \\ L''}}^n \substack{\mu' \\ L'''}^{n'} (E) D_{L'''L'}^i. \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist:

$$D_{LL'}^i = \int d\Omega Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\mathbf{D}_i \hat{r}) \quad (\text{C.2})$$

und die Indizes der Einheitszellen folgen der Notation ihrer Vektoren ($n = \vec{R}^n$, usw.). Wir wollen nun zeigen, wie sich diese Symmetrieoperationen in den reziproken Raum übertragen lassen.

Wir wenden zunächst die Definition der Fouriertransformation auf den gedrehten $\vec{k}$ -Vektor an, d.h.:

$$G_{\substack{\nu \\ L}}^{\nu'} \substack{\nu' \\ L'}^{\nu'} (\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{\substack{\nu \\ L}}^n \substack{0 \\ L'}^{\nu'} (E) e^{-i\mathbf{D}_i \vec{k} \vec{R}^n}$$

Im nächsten Schritt identifizieren wir, daß $(\mathbf{D}_i \vec{k}) \vec{R}^n = \vec{k} \mathbf{D}_i^{-1} \vec{R}^n$ ist und somit sich in den Phasenfaktoren der Fouriertransformation die Drehung auf den Ortsvektor übertragen läßt:

$$G_{\substack{\nu \\ L}}^{\nu'} \substack{\nu' \\ L'}^{\nu'} (\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{\substack{\nu \\ L}}^a \substack{0 \\ L'}^{\nu'} (E) e^{-i\vec{k} \mathbf{D}_i^{-1} \vec{R}^n}$$

Wir führen nun eine Indextransformation der folgenden Art durch: $\vec{R}^n = \mathbf{D}_i^{-1} \vec{R}^n$, nummerieren die Einheitszellen entsprechend und erhalten:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{\nu_L \nu'_L}^{D_i n \quad 0} (E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$$

Da wir von einem translationsinvarianten Gitter ausgehen, können wir alle Größen um $+\vec{P}_i^\mu$ verschieben. Dies drückt sich in unserer Betrachtung wie folgt aus:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n} G_{\nu_L \nu'_L}^{D_i n + P_i^\mu \quad P_i^\mu} (E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$$

An dieser Stelle erkennt man, daß die erste Indexspalte gerade der Drehung des Atoms n, μ entspricht. Wir können also die 1. Indexspalte ersetzen:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n, L''} D_{L''L}^i G_{\mu_{L''} \nu'_L}^n (E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$$

Wir führen nun eine erneute Translation $-\vec{P}_i^\mu + \vec{P}_i^{\mu'}$ durch:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n, L''} D_{L''L}^i G_{\mu_{L''} \nu'_L}^{n - P_i^\mu + P_i^{\mu'} \quad P_i^{\mu'}} (E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$$

Jetzt können wir auch die 2. Indexspalte durch eine Drehung des Atoms $0, \mu'$ ersetzen:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n, L'', L'''} D_{L''L}^i G_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^{n - P_i^\mu + P_i^{\mu'} \quad 0} (E) D_{L'''L'}^i e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$$

Die erneute Indexverschiebung $\vec{R}^n - \vec{P}_i^\mu + \vec{P}_i^{\mu'} \rightarrow \vec{R}^n$ führt auf das Endergebnis:

$$G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{\vec{R}^n, L'', L'''} D_{L''L}^i G_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^n (E) D_{L'''L'}^i e^{-i\vec{k}(\vec{R}^n + \vec{P}_i^\mu - \vec{P}_i^{\mu'})}$$

Ersetzt man noch $G_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^n (E) e^{-i\vec{k}\vec{R}^n}$ durch die Fouriertransformierte $G_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^n(\vec{k}; E)$, so erhält man:

$$\Rightarrow G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E) = \sum_{L'', L'''} D_{L''L}^i G_{\mu_{L''} \mu_{L'''}}^n(\vec{k}; E) D_{L'''L'}^i e^{-i\vec{k}(\vec{P}_i^\mu - \vec{P}_i^{\mu'})} \quad (\text{C.3})$$

Man erkennt, daß man auf die explizite Fouriertransformation des $\mathbf{D}_i \vec{k} = \vec{k}'$ -Vektors verzichten kann und ein entsprechendes Kopplungselement $G_{\nu_L \nu'_L}(\mathbf{D}_i \vec{k}; E)$ aus der Anwendung von Gleichung (C.3) gewinnt, was nur die Kenntnis aller Symmetrioperationen und Strukturkonstanten im Fourierraum für den Vektor $\vec{k}$ voraussetzt. Dies führt dazu, daß nur ein Teil der Brillouinzone für den k-Punktsatz berücksichtigt werden muß. Die Kopplungen (nn') lassen sich im Ortsraum dann wieder über eine Brillouinonenintegration (V_{irBZ}) über den irreduziblen Teil gewinnen:

Anhang D

Die Lloydsche Formel unter Verwendung der Void-Greenfunktion

Die verallgemeinerte Friedelsche Summenregel [Set99]

$$\begin{aligned}\Delta N(E) &= N(E) - N_0(E) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_n (-\ln |\text{Det} \alpha_{LL'}^n(E)| + \ln |\text{Det} \alpha_{LL'}^{0n}(E)|) \right. \\ &\quad \left. + \ln |\text{Det} [\delta_{nn'} \delta_{LL'} - \sum_{L''} G_{LL''}^{nn'}(E) \Delta t_{L''L'}^{n'}(E)]| \right\},\end{aligned}\quad (\text{D.1})$$

bestimmt die Änderung der integrierten Zustandsdichte, d.h. die Änderung der integrierten Zustandsdichte $N(E)$ des defekten Kristalls im Vergleich zur entsprechenden Dichte $N_0(E)$ des idealen Kristalls. Dabei ist $\mathbf{G}$ die strukturelle Greenfunktion des Idealkristalls und $\Delta \mathbf{t} = \mathbf{t}^i - \mathbf{t}^h$ die Differenz der $\mathbf{t}$ -Matrizen im defekten ($\mathbf{t}^i$) und idealen ($\mathbf{t}^h$) Kristall. Entsprechend bilden die $\alpha_{LL'}^n(E)$ die α -Matrizen des Defektclusters und die $\alpha_{LL'}^{0n}(E)$ die α -Matrizen im Idealkristall. Für die weitere Diskussion spielen die α -Matrizen keine Rolle, da beide im Impurity Programm ohne Schwierigkeiten berechnet werden. Wir konzentrieren uns auf den Vielfachstreuterm in Gleichung (D.1). Für relaxierte Atompositionen bestimmt man die betreffende Determinante nach folgender Form:

$$\text{Det} |\mathbf{1} - \mathbf{G} \Delta \mathbf{t}^i|, \quad (\text{D.2})$$

wobei die $\mathbf{t}^i$ die $\mathbf{t}$ -Matrizen der Potentiale des defekten Kristalls an den korrekten verschobenen Positionen darstellt, während $\mathbf{t}^h$ die $\mathbf{t}$ -Matrizen der Wirtsatome auf den zugehörigen idealen Gitterplätzen angibt. Die ungestörte Greenfunktion $\mathbf{G}$ muß daher sowohl an den Plätzen des idealen Gitters als auch an den verschobenen Positionen bekannt sein. Sie ist in

diesem Sinne eine Supermatrix, die beide Gitter, das ideale als auch das der verschobenen Plätze miteinander verknüpft. Die Einführung einer solchen Supermatrix kann man wie folgt vermeiden. Es gilt

$$\mathbf{1} - \mathbf{G}(\mathbf{t}^i - \mathbf{t}^h) = (\mathbf{1} + \mathbf{G}\mathbf{t}^h)(\mathbf{1} - \frac{1}{\mathbf{1} + \mathbf{G}\mathbf{t}^h}\mathbf{G}\mathbf{t}^i), \quad (\text{D.3})$$

wie man durch Ausführung der Multiplikation leicht erkennt. Die Greenfunktion in der zweiten Klammer ist identisch mit der "Void"-Greenfunktion für einen Cluster mit entfernten Atompotentialen im idealen Kristall.

$$\mathbf{G}^v = \frac{1}{\mathbf{1} - \mathbf{G}(\mathbf{t}^v - \mathbf{t}^h)}\mathbf{G} = \frac{1}{\mathbf{1} + \mathbf{G}\mathbf{t}^h}\mathbf{G}, \quad \text{da } \mathbf{t}^v = 0. \quad (\text{D.4})$$

Nach der Produktregel von Determinanten, d.h. $\text{Det}(AB) = \text{Det}(A) \times \text{Det}(B)$ erhält man daher aus Gleichung (D.2) :

$$\text{Det}|\mathbf{1} - \mathbf{G}\Delta\mathbf{t}^{ih}| = \text{Det}|\mathbf{1} + \mathbf{G}\mathbf{t}^h| \times \text{Det}|\mathbf{1} - \mathbf{G}^v\mathbf{t}^i|. \quad (\text{D.5})$$

Für die erste Determinante $|\mathbf{1} + \mathbf{G}\Delta\mathbf{t}^h|$ benötigt man die ideale Greenfunktion $\mathbf{G}$ nur auf den unverschobenen Positionen des Voidclusters, d.h. nur auf idealen Gitterplätzen. Die Determinante enthält daher nur Matrixelemente auf diesem Untergitter. Die zweite Determinante enthält andererseits nur Matrixelemente für die verschobenen Atompositionen i , so daß die Void-Greenfunktion nur das Untergitter der verschobenen Positionen miteinander verknüpft. Da wir im Programm de facto für das Void-System nicht alle Potentiale 'leeren' sondern lediglich die Host $\mathbf{t}^h$ -Matrizen für die Plätze auf dem idealen Untergitter eliminieren, für die auch Verschiebungen stattfinden, ist es sinnvoller obige Gleichungen noch etwas zu verallgemeinern:

$$\text{Det}|\mathbf{1} - \mathbf{G}\Delta\mathbf{t}^{ih}| = \text{Det}|\mathbf{1} - \mathbf{G}\Delta\mathbf{t}^{vh}| \times \text{Det}|\mathbf{1} - \mathbf{G}^v\Delta\mathbf{t}^{iv}|, \quad (\text{D.6})$$

wobei die $\mathbf{t}^v$ analog zu Gleichung (4.23) definiert sind, d.h.:

$$t_{L' \mu}^{v n} = \left\{ \begin{array}{ll} t_{L \mu}^{h n} & \text{für Plätze ohne Gitterrelaxationen} \\ 0 & \text{für zu "leerende" Pot. , ideal. UG} \\ 0 & \text{für zu "leerende" Pot. , versch. UG} \end{array} \right\}. \quad (\text{D.7})$$

Dies besagt aber, daß die erste Determinante nur über die idealen Gitterplätze läuft, während die zweite Determinante alle verschobenen Atome und gestörte Potentiale beinhaltet.

Literaturverzeichnis

- [AAB⁺90] Hisazumi Akai, Masako Akai, S. Bügel, B.Drittler, H. Ebert and Kiyoyuki Terakura, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Theory of Hyperfine Interactions in Metals. *Progress of Theoretical Physics*, Supplement 101, (1990).
- [Abr91] K. Abraham. *Berechnung von Kräften und Gitterrelaxationen für Punktdefekte in Metallen, Diplomarbeit*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**2451** , (1991).
- [ASH⁺99] M. Asato, A. Settels, T. Hoshino, T. Asada, S. Bügel, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Full-potential KKR calculations for metals and semiconductors. *Phys. Rev. B*, **60**(8):5202, (1999).
- [Ato] N. Atodiresei. private Aufzeichnungen.
- [AW73] O. K. Andersen and R. G. Wolley. *Molec. Phys*, **26**:905, (1973).
- [BAS90] F. Beeler, O.K. Andersen, and M. Scheffler. Electronic and magnetic structure of 3d- transition-metal point defects in silicon calculated from first principles. *Phys. Rev. B*, **41** :1603, (1990).
- [BB49] J. Bardeen and W. H. Brattain. Physical Principles Involved in Transistor Action. *Rhys Rev.*, **75** (8):1208, (1949).
- [Bee67] J.L. Beeby. The density of electrons in a perfect or imperfect lattice. *Proc. Roy. Soc. A*, **302** :113, (1967).
- [Bee86] F. Beeler. *Berechnung der Elektronischen Struktur Tiefer Störstellen in Silizium, Dissertation*. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, (1986).

- [Bel01] V. Bellini. *Electronic Structure of Low-Dimensional Magnetic Systems, Dissertation RWTH Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**3856**, (2001).
- [BSD88] P. Blaha, K. Schwartz, and P.H. Dederichs. First-Principle Calculations of the electric field gradient in hcp metals. *Phys. Rev. B*, **37**(6):2792, (1988).
- [BSH85] P. Blaha, K. Schwartz, and P. Herzig. First-Principle Calculations of the Electric Field Gradient of Li_3N . *Phys. Rev. Lett.*, **54**(11):1192, (1985).
- [BZAD84] P.J. Braspenning, R. Zeller, A.Lodder, and P.H. Dederichs. Selfconsistent cluster calculation with correct embedding for 3d, 4d and some sp impurities in copper. *Phys. Rev. B*, **29**(2):703, (1984).
- [CA80] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, **45** (7):566, (1980).
- [CNZD02] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Orbital magnetism of transition-metal adatoms and clusters on the Ag and Au(001) surfaces. *Phys. Rev. B*, **65**:054414, (2002).
- [Cor69] J. F. Cornwell. *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam London, (1969).
- [Ded90] P. H. Dederichs. *Grundlagen der Bändertheorie, Vorlesungsmanuskripte zum 21. IFF-Ferienkurs*. Forschungszentrums Jülich GmbH, Jülich, (1990).
- [DEZD89] B. Drittler, H. Ebert, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Ab initio calculations of NMR satellite data for 3d impurities in Cu. *Phys. Rev. B*, 10(**39**):6334, (1989).
- [DGR⁺87] M. Deicher, G. Grübel, E. Recknagel, H. Skudlik, and Th. Wichert. Structural Lattice Defects In Silicon Observed At ^{111}In By Perturbed Angular Correlation. *Hyperfine Interactions*, **35** :719, (1987).
- [DKCU98] M. Dietrich, J. Kortus, W. Cordts, and S. Unterricker. Electric Field Gradients in Wurtzite-Type Semiconductors. *phys. stat. sol. (b)*, **207**:13, (1998).
- [DLvE97] J.P. Dekker, A. Lodder, and J. van Ek. Theory for the electronmigration wind force in dilute alloys. *Phys. Rev. B*, **56** :12167, (1997).

- [DR97] G. Denninger and D. Reiser. Determination of electric-field gradients in semiconductors with high precision and high sensitivity. *Phys. Rev. B*, **55**(8):5073, (1997).
- [Dri91] B. H. Dittler. *KKR-Greensche Funktionsmethode für das volle Zellpotential, Dissertation RWTH-Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**2445**, (1991).
- [Dup61] Thomas H. Dupree. Electron Scattering in a Crystal Lattice. *Annals of Physics*, **15**:63, (1961).
- [Ebe85] H. Ebert. *NMR-Untersuchungen zur elektronischen Struktur metallischer Systeme - Theorie und Experiment, Dissertation*. Ludwig Maximilian Universität, München, (1985).
- [EDZD92] H. Ebert, B. Dittler, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Theoretical study of anisotropic hyperfine interaction of Cu atoms close to 3d impurities. *Phys. Rev. B*, **45**:7841, (1992).
- [FB00] M. Fanciulli and J.R. Byberg. Divacancy-tin complexes in electron-irradiated silicon studied by EPR. *Phys. Rev. B*, **61**(4):2657, (2000).
- [FFP95] S. Ferreira and S. Frota-Pessôa. Theoretical studies of vacancies in Al and Cu. *Phys. Rev. B*, **51**(4):2045, (1995).
- [Fle87] R. Fletcher. *Practical Methods of Optimization*. John Wiley and Sons, New York, (1987).
- [FMW⁺87] D. Forkel, F. Meyer, W. Witthuhn, H. Wolf, M. Deicher, and M. Uhrmacher. PAC Studies Of Ion Implanted Silicon. *Hyperfine Interactions*, **35**:715, (1987).
- [FPB⁺02] M. Freyss, N. Papanikolaou, V. Bellini, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Electronic structure of Fe/semiconductor/Fe(001) tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, **66**:014445, (2002).
- [FVP90] U. Feuser, R. Vianden, and A.F. Pasquevich. Defect-Acceptor Pairs In Germanium. *Hyperfine Interactions*, **60**:829, (1990).
- [GR91] L. Greengard and Y. Rokhlin. On numerical solution of two-point boundary value problems. *Comm. Pure Appl.*, **44**:419, (1991).

- [Gre91] L. Greengard. Spectral Integration and Two-Point Boundary Value Problems. *SIAM J. Numer. Anal.*, **28**(4):1071, (1991).
- [GSYKR99] R. A. Gonzales, I. Koltracht S.-Y. Kang, and G. Rawitscher. Integral Equation Method for Coupled Schrödinger Equations. *J. Comput. Phys.*, **153**:160, (1999).
- [Hö99] H. Höhler. *Leerstellen in Halbleitern: Elektronenstruktur und Hyperfeineigenschaften, Diplomarbeit*. RWTH, Aachen, (1999).
- [Her85] P. Herzig. Electrostatic potentials, fields and field gradients from a general crystalline charge density. *Theoretica Chimica Acta*, **67**:323, (1985).
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(**3B**):B864, (1964).
- [Hol75] N.A.W. Holzwarth. Theory of impurity scattering in dilute metal alloys based on the muffin-tin model. *Phys. Rev. B*, **11** (10):3718, (1975).
- [HSZ98] Helmut Haesslein, Rainer Sielemann, and Christian Zistl. Vacancies and Self-Interstitials in Germanium Observed by Perturbed Angular Correlation Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **80** (12):2626, (1998).
- [HTO88] Oc Hee Han, H. K. C. Timken, and E. Oldfield. *J. Chem. Phys.*, **89**:6046, (1988).
- [iPMJW71] H.L. Davis in: P.M. Marcus, J.F. Janak, and A.R. Williams. *Computational Methods in Band Theory: Efficient Numerical Techniques for the Calculation of KKR Structure Constants*. Plenum Press, New York, (1971).
- [Kit93] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, (1993).
- [Kor] T. Korhonen. private Aufzeichnungen.
- [Kor47] J. Korrynga. on the calculation of the energy of a bloch wave in a metal. *Physica*, **13** (6-7):392, (1947).
- [KR54] W. Kohn and N. Rostoker. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Phys. Rev.*, **94** (5):1111, (1954).

- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140** (4A):A1133, (1965).
- [KSP⁺00] T. Korhonen, A. Settels, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou. Lattice Relaxations and Hyperfine Fields of Heavy Impurities in Fe. *Phys. Rev. B*, **62**:452, (2000).
- [Kub91] M. Kubon. *Photolumineszenzmessungen an MBE-Aluminiumgalliumarsenide/Galliumarsenide-Halbleiterschichtsystemen zur Optimierung der Wachstumsparameter*. Forschungszentrum Jülich, Jül-**2507**, (1991).
- [KV83] W. Kohn and P. Vashishta. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum, New York, 1983.
- [LB81] M. Lannoo and J. Bourgoin. *Point Defects in Semiconductors I*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1981).
- [LC88] W. Ludwig and C. Falter. *Symmetries in Physics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, (1988).
- [Lev79] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76** (12):6062, (1979).
- [LGM⁺00] A. Nylandsted Larsen, J.J. Goubet, P. Mejlholm, J. Sherman Christensen, M. Fanciulli, H.P. Gunnlaugsson, G. Weyer, J. Wulff Petersen, A. Resende, M. Kaukonen, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, B.G. Svensson, J.L. Lindström, and S. Dannefaer. Tin-vacancy acceptor levels in electron-irradiated n-type silicon. *Phys. Rev. B*, **62**(7):4535, (2000).
- [MMZ87] I. Mertig, E. Mrosan, and P. Ziesche. *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties, volume 11*. Teubner-Texte, Leipzig, (1987).
- [MP] Ph. Mavropoulos and N. Papanikolaou. private Aufzeichnungen.
- [MPD00] Ph. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P.H. Dederichs. Complex Bandstructure and Tunneling through Ferromagnet/ Insulator/ Ferromagnet Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:1088, (2000).

- [New82] R. G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1982).
- [Nol93a] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik, Quantenmechanik Teil1: Grundlagen*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, (1993).
- [Nol93b] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik, Quantenmechanik Teil2: Methoden und Anwendungen*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, (1993).
- [Non96] B. R. Nonas. *Ab-initio Rechnungen zur elektronischen Struktur von Metalloberflächen*. RWTH, Aachen, (1996).
- [Non00] B. R. Nonas. *Magnetische Adatome und Nanostrukturen auf Metalloberflächen, Dissertation RWTH Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**3791** , (2000).
- [OH93] G. Otter and R. Honecker. *Atome Moleküle Kerne*. Teubner Verlag, Stuttgart, (1993).
- [ONM75] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami. *J. Appl. Phys.*, **46**:3432, (1975).
- [Osw85] A. Oswald. *Magnetische 3d-Fremdatome und ihre Wechselwirkung in Kupfer, Silber und Palladium, Dissertation RWTH-Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**2015** , (1985).
- [PFP90] H.M. Petrilli and S. Frota-Pessôa. Real-space method for calculation of the electric field gradient in systems without symmetry. *J. Phys.: Condens Matter*, **2**:135, (1990).
- [PY86] John P. Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **33** (12):8800, (1986).
- [PY89] John P. Perdew and Wang Yue. Erratum: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **40** :3399, (1989).
- [PZD80] R. Podloucky, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Electronic structure of magnetic impurities calculated from first principles. *Phys. Rev. B*, **22**(12):5777, (1980).

- [PZDS97a] N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou. Ab initio study of structural distortion and its influence on the magnetic properties of metallic alloys. *Comp. Mater Sci*, **8** :131, (1997).
- [PZDS97b] N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou. Lattice distortion in Cu-based dilute alloys: A first-principles study by the KKR Green-function method. *Phys. Rev. B*, **55** (7):4157, (1997).
- [Ric93] P. Richard. *Iterative Lösung der Schrödinger Gleichung für große Systeme*. RWTH, Aachen, (1993).
- [SAZ90] N. Stefanou, H. Akai, and R. Zeller. An efficient numerical method to calculate shape truncation functions for Wigner-Seitz atomic polyhedra. *Computer Physics Communications Elsevier Science Publishers B. V.*, **60**:231, (1990).
- [SBB⁺01] T. Stepanyuk, D.I. Bazhanov, A.N. Baranov, W. Hergert, A.A. Katsnelson, P.H. Dederichs, and J. Kirschner. Atomistic processes and the strain distribution in the early stages of thin film growth. *Appl. Phys. A*, **A72**:443, 2001.
- [SBZ⁺87] N. Stefanou, P.J. Braspenning, R. Zeller, A.Lodder, and P.H. Dederichs. Treatment of lattice relaxation in dilute alloys within the Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method. *Phys. Rev. B*, **36**(12):6372, (1987).
- [Sch] K. Schroeder. private Aufzeichnungen.
- [Sch55] C. Schwartz. *Phys. Rev.*, **97** (380), (1955).
- [Sch93] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1993).
- [SCRM97] A. Svane, N. E. Christiansen, C.O. Rodriguez, and M. Methfessel. Calculations of hyperfine parameters in tin compounds. *Phys. Rev. B*, **55**(18):12572, (1997).
- [Set96] A. Settels. *Elektronische Struktur und Hyperfeineigenschaften von Störstellen in Halbleitern, Diplomarbeit*. RWTH, Aachen, (1996).
- [Set99] A. Settels. *Hyperfeineigenschaften und Gitterrelaxation von Defekten in Halbleitern und Metallen, Dissertation*. RWTH, Aachen, (1999).

- [Shi64] D. A. Shirley. Application and Interpretation of Isomer Shifts. *Review of Modern Physics*, **36**:339, (1964).
- [Sie98] R. Sielemann. Study of intrinsic defects in semiconductors with radioactive probes. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B*, **146** :329, (1998).
- [SS83] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.*, **51** :1888, (1983).
- [SSK⁺00] A. Settels, K. Schroeder, T. Korhonen, N. Papanikolaou, M. Aretz, R. Zeller, and P.H. Dederichs. In-donor complexes in Si and Ge: structure and electric field gradient. *Solid State Commun.*, **113**:239, (2000).
- [ST77] H. Schulz and S. K. H. Thiemann. *Solid State Commun.*, **23**:815, (1977).
- [Sva88] A. Svane. Electronic Structure and isomer shifts of Ge, Sn and Sb impurities in elemental semiconductors. *Journal of Physics C*, **21**:5369, (1988).
- [SW92] G. Schatz and A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, (1992).
- [Sze81] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, (1981).
- [uHL93] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen* . Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1993).
- [vBH72] U. von Barth and L. Hedin. Local density approximation. *J. Phys. C.*, **5** :1629, (1972).
- [vWM77] J. van W. Morgan. *J. Phys. C.*, **10**:1181, (1977).
- [VWN80] S.H. Vosko, L. Wilk, and N. Nussair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, **58** :1200, (1980).
- [WAMS92] Th. Wichert, N. Achtziger, H. Metzner, and R. Sielemann. *Perturbed Angular Correlation, in: Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors*. Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [Wat75] G. D. Watkins. Defects in irradiated silicon: EPR of the tin-vacancy complex. *Phys. Rev. B*, **12** (10):4383, (1975).

- [Wat83] G. D. Watkins. Deep Levels in Semiconductors. *Physica*, **117B**:9, (1983).
- [WC65] G. D. Watkins and J. W. Corbett. Defects in irradiated silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy. *Physical Review*, **138** (2A):A543, (1965).
- [WDG⁺89] Th. Wichert, M. Deicher, G. Grübel, R. Keller, N. Schulz, and H. Skudlik. Indium-Defect Complexes in Silicon Studied by Perturbed Angular Correlation Spectroscopy. *Appl. Phys. A*, **48** :59, (1989).
- [WDL⁺95] K. Wildberger, P.H. Dederichs, P. Lang, V. Stepanyuk, and R. Zeller. *Elektronische Struktur von Punktdefekten an Oberflächen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**3022** , (1995).
- [WDPH80] G. Weyer, S. Damgaard, J.W. Petersen, and J. Heinemeier. Sn impurity defects in germanium from ion implantations of radioactive ¹¹⁹In. *Physics Letters A*, **76A**:321, (1980).
- [Wil97] K. Wildberger. *Tight-Binding-Korringa-Kohn-Rostoker-Methode und Grenzflächenreflektivität in magnetischen Schichtsystemen*, *Dissertation RWTH Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-**3463** , (1997).
- [WLHN80] G. Weyer, A. Nylansted Larsen, N. E. Holm, and H. L. Nielsen. Radiation defects in ion-implanted silicon. I. Mössbauer spectroscopy of Sn defect structures from implantations of radioactive antimony. *Phys. Rev. B*, **21**(11):4939, (1980).
- [WN95] A. F. Wright and J. S. Nelson. Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, **51**(12):7866, (1995).
- [Wun03] O. Wunnicke. *ab initio Rechnungen zum spinabhängigen Transport*, *Dissertation RWTH Aachen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, (2003).
- [Wyc86] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Wiley, New York, (1986).
- [Zab00] J. Zabloudil. *The full-potential screened KKR method*, *Dissertation*. Technische Universität, Wien, (2000).
- [Zav45] E. Zavoisky. *Fiz. Zh. (USS R)*, **9**:211, (1945).

- [ZBM⁺98] P. Zahn, J. Binder, I. Mertig, R. Zeller, and P.H. Dederichs. Origin of giant magnetoresistance: bulk or interface scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:4309, (1998).
- [ZD79] R. Zeller and P.H. Dederichs. Electronic Structure of Impurities in Cu, Calculated Self-Consistently by Korringa-Kohn-Rostoker Green's Function Method. *Phys. Rev. Lett.*, **42**(25):1713, (1979).
- [ZDU⁺95] R. Zeller, P.H. Dederichs, B. Ujfalussy, L. Szunyogh, and P. Weinberger. Theory and convergence properties of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method. *Phys. Rev. B*, **52**:8807, (1995).
- [Zec01] Ch. Zecha. *Treatment of structural disorder in crystalline solids and hyperfine fields of light interstitials in ferromagnetic metals*. Dissertation Ludwig Maximilians Universität München, (2001).
- [Zel87] R. Zeller. Multiple-scattering solution of Schrödingers equation for potentials of general shape. *J. Phys. C.*, **20**:2347, (1987).
- [Zel97] R. Zeller. Evaluation of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method for accurate and large-scale electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, **55**:9400, (1997).
- [ZLDD92] R. Zeller, P. Lang, B.H. Drittler, and P.H. Dederichs. A full-potential KKR-green's function method to calculate the electronic structure of surfaces. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **253**:357, (1992).
- [ZSH⁺97] Ch. Zistl, R. Sielemann, H. Haesslein, S. Gall, D. Bräunig, and J. Bollmann. DLTS Combined With Perturbed Angular Correlation (PAC) On Radioactive ¹¹¹In Atoms In Ge. *Material Science Forum*, **258-263** :53, (1997).

Danksagung

Ein großer Dank gilt Herrn Professor Dr. P.H. Dederichs für die interessante Aufgabenstellung. Seine konstruktiven Vorschläge und die sachlichen Diskussionen mit ihm in allen Phasen dieser Arbeit haben wesentlich zum Gelingen beigetragen. Ohne sein persönliches Engagement und die Förderung, die er mir zukommen ließ, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Herrn Dr. R. Zeller gilt mein aufrichtiger Dank für die Hilfe, die er mir bei zahlreichen technischen und methodischen Problemen gewährte.

Herrn Professor Dr. K. Schroeder gilt mein Dank für zahlreiche Diskussionen und die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. P. Mavropoulos danke ich für die Korrektur von Teilen des Manuskripts und die stete Bereitschaft sich meinen Fragen anzunehmen.

Herrn O. Wunnicke gilt mein freundschaftlicher Dank für das intensive Korrekturlesen und für seine Hilfe bei wichtigen Fragen. Das überaus kollegiale Verhältnis zu ihm hat auch dazu beigetragen, daß die letzten 3 Jahre für mich in schöner Erinnerung bleiben.

Bei Herrn N. Adotiresei möchte ich mich für die viele Arbeit bedanken, die er sich gemacht hat, denn seine Rechnungen die Gitterrelaxationen betreffend, waren für mich von großem Nutzen.

Ein herzlicher Dank gilt Professor Dr. H. Müller-Krumbhaar für die Möglichkeit an seinem Institut diese Arbeit durchführen zu können. Die Freiheiten, die er seinen Mitarbeitern für ihre Forschung gewährt, sind nicht selbstverständlich.

Auch allen anderen Mitarbeitern des Instituts Theorie III, insbesondere F. Gutheim, M Hartmann und R. Spatschek, danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für interessante Diskussionen im Rahmen unserer "Kaffeerunde".

Meiner Freundin K. Iland danke ich liebevollster Weise für ihre treue Unterstützung. Sie hat mich durch alle Phasen der Arbeit mit größter Zuneigung begleitet und mir in stressigen Zeiten viel Toleranz entgegengebracht.

Zutiefst dankbar bin ich meinen Eltern, die in mich immer das größte Vertrauen setzen und mir darüberhinaus immer ihre volle Unterstützung zukommen ließen.

Holger Höhler
Jülich, im Juli 2003

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4126
April 2004
ISSN 0944-2952