

# Theoretische Untersuchung von komplexen GaAs Strukturen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem

FACHBEREICH PHYSIK  
der UNIVERSITÄT GESAMTHOCHSCHULE PADERBORN

von  
Dipl. Phys. Michael Haugk  
geb. am 24. Dezember 1969 in Saalfeld

Eingereicht am 21. Januar 1999



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Quantenmechanische Beschreibung vielatomarer Systeme</b>	<b>9</b>
2.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	10
2.2	Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	11
2.2.1	Das Theorem von Hohenberg und Kohn . . . . .	11
2.2.2	Die Austausch-Korrelationsenergie eines wechselwirkenden $N$ -Elektronensystems . . . . .	12
2.2.3	Das wechselwirkungsfreie System – Die Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	13
2.3	Die Standard DFTB Methode . . . . .	15
2.4	Ladungs-Selbstkonsistente Erweiterung der DFTB . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Die Untersuchung kleiner Cluster</b>	<b>23</b>
3.1	Gallium und Aluminium Cluster . . . . .	23
3.2	Arsen Cluster . . . . .	27
3.3	GaAs und AlAs Cluster . . . . .	30
3.4	Zusammenfassung . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Periodische Systeme</b>	<b>33</b>
4.1	Der ideale Kristall: Das Blochsche Theorem . . . . .	33
4.2	Periodische Randbedingungen . . . . .	34
4.3	$\Gamma$ -Punkt Approximation für große Superelemente . . . . .	35
4.4	Die SCC-DFTB für periodische Systeme . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Die Parallele Implementierung der SCC-DFTB</b>	<b>39</b>
5.1	Mathematische Vorbetrachtungen . . . . .	40
5.2	Technik der Implementierung . . . . .	43
5.3	Programmablauf . . . . .	45
5.4	Effizienz des Parallelcodes und Ausblick . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Der GaAs Kristall</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>Beschreibung ausgedehnter GaAs Strukturen</b>	<b>55</b>
7.1	Stabilität von Oberflächen und Defekten . . . . .	55
7.2	Absättigung hängender Bindungen in III-V Halbleitern . . . . .	59
7.3	Der Energiedichte-Formalismus . . . . .	60
7.4	Die Elektronen-Abzähl-Regel . . . . .	62

<b>8</b>	<b>Struktur und Energie von rekonstruierten Oberflächen</b>	<b>65</b>
8.1	Modellierung von Oberflächen . . . . .	67
8.2	Die (110) Oberfläche . . . . .	68
8.3	Die (100) Oberfläche . . . . .	70
8.4	Die (111) und die ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche . . . . .	73
8.4.1	2×2 Rekonstruktionen . . . . .	73
8.4.2	Die $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ Rekonstruktion der ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche . . . . .	77
8.5	Zusammenfassung . . . . .	82
<b>9</b>	<b>Defekte in GaAs</b>	<b>83</b>
9.1	Modellierung von Defekten . . . . .	83
9.2	Kohlenstoff-Diffusion in GaAs . . . . .	86
9.2.1	Einführung . . . . .	86
9.2.2	Theoretische Voruntersuchungen . . . . .	88
9.2.3	Diffusion von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen . . . . .	90
9.2.4	Zusammenfassung . . . . .	93
9.3	Bildung von Leerstellenclustern . . . . .	94
9.3.1	Einleitung . . . . .	94
9.3.2	Stabilität und Eigenschaften von Leerstellenagglomeraten . . . . .	96
9.3.3	Zusammenfassung . . . . .	101
<b>10</b>	<b>Schlußfolgerung</b>	<b>103</b>
10.1	Zusammenfassung . . . . .	103
10.2	Ausblick . . . . .	104
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>107</b>
A	Einzelheiten der SCC-DFTB Methode . . . . .	107
A.1	Implementierung der Kräfte im DFTB . . . . .	107
A.2	Numerischer Ausdruck für das Hubbard-Funktional . . . . .	108
B	Tight Binding Parameter . . . . .	108
C	Bereich des chemischen Potentials . . . . .	109
C.1	Das chemische Potential der Elemente . . . . .	109
C.2	Das chemische Potential der Elektronen . . . . .	109
D	Optische Anregungen . . . . .	110
	Literaturverzeichnis . . . . .	115

# Kapitel 1

## Einleitung

Die wichtigsten Hochgeschwindigkeits-Komponenten in modernen Computern und Telekommunikations-Anlagen basieren heute auf Silizium (Si) und Galliumarsenid (GaAs) mit verwandten III-V Verbindungen, wie z.B. AlAs und AlGaAs. GaAs hat dabei gegenüber Silizium Vorteile hinsichtlich Schaltgeschwindigkeit (ungefähr zehnmal höher), Signal/Rausch Verhältnis, Energieverbrauch und Strahlungsbeständigkeit. Dies liegt zum Teil an der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und den effektiven Ladungsträgergeschwindigkeiten in GaAs. Zum anderen reduzieren halbleitende Substrate auf III-V Basis parasitäre Kapazitäten beim Verbund mit anderen halbleitenden Materialien.

Demgegenüber stehen jedoch die bis zu zehnmal höheren Produktionskosten von GaAs-Bauelementen im Vergleich zu denen von Si. So hängt z.B. die Qualität der Bauelemente wesentlich von der Reinheit des Materials ab, und bei Verbindungshalbleitern wird diese schon durch das gegenseitige Verhältnis der beiden Komponenten bestimmt. Defekte, die zur Herabsetzung der Leistungsfähigkeit von Bauelementen führen, werden beispielsweise durch einen Mangel an As-Atomen beim Wachstum erzeugt. Dabei entstehen sogenannte „Antisite“ Defekte, wo Ga-Atome auf As-Gitterplätzen sitzen. Diese Probleme gibt es natürlich bei der Produktion von hochreinem Silizium prinzipiell nicht.

In den letzten Jahren haben sich jedoch mit epitaktischen Wachstumsverfahren, wie Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) oder Gasphasen-Epitaxie (VPE), und einer Verbesserung der lithographischen Techniken zur Herstellung von Strukturen neue Möglichkeiten zur Produktion von III-V Halbleiter-Bauelementen ergeben. So erlauben sogenannte Übergitter (superlattices) die einfache Herstellung von Halbleiter-Lasern. Diese Übergitter sind in einer Richtung periodisch strukturiert (Quantum-Wells), so daß die Elektronen in zweidimensionalen Schichten eingeschlossen werden. Für den Aufbau dieser Schichten werden unterschiedlich zusammengesetzte Halbleiterverbindungen (typisch AlGaAs/GaAs) verwendet, die sich mit einer Periode von ca. 100 Å abwechseln.

Die Geschichte der Herstellung von GaAs Bauelementen reicht bis in die 60er Jahre zurück. Zu dieser Zeit wurden elektrische Instabilitäten im GaAs entdeckt, die zur Schwingungserzeugung im Mikrowellenbereich eingesetzt werden können. Der Grund für diese elektrischen Instabilitäten, die als Gunn-Effekt [1] bezeichnet werden, ist eine negative differentielle Elektronenbeweglichkeit im GaAs-Kristall, d.h. eine Abhängigkeit der mittleren Elektronen-Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten Feld. Zusätzlich zu dieser Eigenschaft ist GaAs auch piezoelektrisch, d.h. ein elektrisches Feld führt zu einer merklichen Deformation des Kristallgitters. Damit können die Gunn-Dioden sowohl zur Erzeugung von Mikrowellen auch als von Ultraschall (einige hundert MHz) verwendet werden.

In den letzten Jahren ist besonders der Bedarf an Hochgeschwindigkeits-Bauelementen sehr groß geworden. Gerade hierfür ist GaAs ein ideales Ausgangsmaterial. Am verbreitetsten ist dabei der Einsatz von Feld-Effekt Transistoren (FET). Da es bei GaAs jedoch nicht möglich ist, gute Oxid-Schichten auf die Oberfläche zu bringen<sup>1</sup>, können die von Silizium bekannten Metall—Oxid—Halbleiter FET (MOSFET) nicht hergestellt werden. Alternativ dazu werden jedoch Metall-Halbleiter (MESFET), Übergangs-FET (JFET) und in letzter Zeit Modulations-dotierte FET (MODFET), auch als high-electron-mobility transistor (HEMT) bekannt, hergestellt.

Besondere Bedeutung haben in den vergangenen Jahren auch sogenannte heterojunction bipolar transistors (HBT) erlangt. Sie wurden schon 1957 erdacht, konnten aber aufgrund von technologischen Problemen bei der Herstellung von perfekten Übergängen unterschiedlicher Halbleiter erst in den 80er Jahren produziert werden. Diese Transistoren (typischerweise AlGaAs/GaAs und InGaAs/InP basiert) weisen grundlegende Verbesserungen der Leistungsfähigkeit gegenüber bipolaren Transistoren aus Silizium auf.

Eine der wichtigsten Anwendungen sind jedoch optoelektronische Bauelemente. GaAs ist dafür wegen seiner direkten Bandlücke (Gap) ein bevorzugtes Ausgangsmaterial, das meist noch mit Al dotiert wird, um eine Emission im sichtbaren Bereich zu erhalten (sogenanntes bandgap-engineering).

Gegenwärtige Entwicklungen deuten darauf hin, daß in Zukunft neben Bauelementen auf Basis von 2D Quantum-Wells mehr und mehr die Quanten-Bauelemente auf der Grundlage von 1D (Quantendrähte) und 0D (Quantenpunkte) Strukturen an Bedeutung zunehmen werden. Dies ist zum einen auf die immer kleineren Abmessungen zurückzuführen, die für den Bau von Schaltkreisen (wie z.B. Mikroprozessoren) benötigt werden. Zum anderen kann mit diesen Strukturen auch ein elektrooptischer Effekt erzielt werden. Aufgrund der Verschärfung der Zustandsdichte in 1D oder 0D Strukturen im Vergleich zu den Quantum-Wells ergibt sich hier eine schärfere Resonanz, wodurch z.B. die Linienbreite bei der Lichtemission verringert wird.

Stellvertretend für die Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten von GaAs basierten Bauelementen seien hier genannt:

- Lichtemittierende Dioden (LED) (14 Mrd. LEDs weltweit produziert 1997, mit einem Wert von ca. \$2 Mrd. Dollar) [Autoaußenlicht, Signalanlagen und Farbdisplays, Halbleiterlaser in CD-Spielern und Video-Geräten, Optoelektronische Bauelemente (Detektoren, Empfänger und Transmitter) für Glasfasernetze mit 10 Gb/s Übertragungsrate]
- Transistoren [Privater Mobilfunk mit Verstärkern, Sendern und Empfängern im GHz Bereich, Positionierungssystem GPS]
- Low noise block converter (LNB) [Fernsehen: Satellitenempfang]
- Microwave Monolithic IC (MMIC) [Satelliten Kommunikation, Autoindustrie („smart cars“) mit Mikrowellen Frequenz (76 GHz) Abstandsradar, Computer-Computer drahtlose Verbindungen mit Datenübertragungsgeschwindigkeiten bis zu 5 Gb/s]
- Logische Einheiten in Hochgeschwindigkeits-Mikroprozessoren und Speicherbausteine

---

<sup>1</sup>Erst in letzter Zeit ist es geglückt, über den Umweg Siliziumoxid, d.h. dem Aufwachsen von Siliziumoxid auf die GaAs Oberfläche, Schichten von Sauerstoff auf die GaAs Oberfläche aufzubringen. Ein anderer Weg wird derzeit mit der Verwendung von Schwefel alternativ zum Sauerstoff beschritten, da sich Schwefel aufgrund seiner Größe besser an GaAs Oberflächen anlagert.

Der große Erfolg von GaAs Bauelementen im Vergleich zu anderen III-V Halbleitern läßt sich verstehen, wenn man die physikalischen Eigenschaften betrachtet, die für die Funktionsweise von Bauelementen von Bedeutung sind (Tab. 1.0.1). Von den aufgeführten Ver-

Verbindung	Effektive Elektronen- masse	Elektronen- beweglichkeit für kleine Felder ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Direktes Gap (eV)
AlAs	$0.227^t/1.56^l$	300	2.98
GaP	$0.25^t/0.91^l$	160	2.78
GaAs	0.063	9200	1.424
GaSb	0.042	3750	0.75
InP	0.079	5370	1.344
InAs	0.0219	33000	0.354
InSb	0.0136	77000	0.230

Tabelle 1.0.1: Kritische Parameter für ausgewählte Verbindungshalbleiter bei Raumtemperatur [2]. <sup>t</sup>, <sup>l</sup> beziehen sich auf  $m_t$ , die effektive Masse senkrecht zur [100]-Richtung, und  $m_l$  die effektive Masse parallel zu dieser Richtung [3].

bindungshalbleitern haben AlAs und GaP ein indirektes Gap. GaAs, InP, InAs und InSb besitzen einen Bereich negativer differentieller Beweglichkeit. Man sieht aus Tabelle 1.0.1, daß neben GaAs auch InAs und InSb aufgrund ihrer geringen effektiven Elektronenmasse und der hohen Elektronen-Beweglichkeit als Materialien für Hochgeschwindigkeits-Bauelemente geeignet sind. Betrachtet man jedoch die intrinsische Ladungsträgerkonzentration in Tab. 1.0.2, so sieht man, daß InAs und InSb für unipolare Quellen ungeeignet sind. Da in diesen beiden Verbindungen sowohl n- als auch p-Ladungsträger in hoher Konzentration vorhanden sind, ist eine Herstellung von ausschließlich n- oder p-leitendem Material nicht sinnvoll. Das kleine Gap würde schon bei relativ niedrigen Temperaturen den Übertritt eines hohen Anteils von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband zulassen.

Verbindung	n ( $1/\text{cm}^3$ )
GaAs	$2.1 \times 10^6$
InP	$1.2 \times 10^8$
InAs	$1.3 \times 10^{15}$
InSb	$2.0 \times 10^{16}$

Tabelle 1.0.2: Intrinsische Ladungsträger-Konzentration[2]

Aufgrund der genannten Vorteile hat GaAs in der Halbleiterindustrie einen festen Platz eingenommen. Dementsprechend gibt es viele experimentelle Untersuchungen. Es bleiben aber auch Fragen, die von technologischem und physikalischem Interesse sind, auf die bisher noch keine befriedigenden Antworten gefunden werden konnten. So ist zum Beispiel ein qualitativ hochwertiges Substrat eine grundlegende Voraussetzung für die Herstellung von Schaltkreisen. Hier ist das Verständnis von Defekten, die die elektrischen und optischen Eigenschaften beeinflussen, von entscheidender Bedeutung. Oft sind jedoch selbst die Struktur und die Eigenschaften einfacher Punkt-Defekte noch nicht völlig geklärt. Als bekanntes Beispiel sei hier der sogenannte EL2 Defekt im GaAs angeführt. Dieser ist einer

der wichtigsten intrinsischen Defekte [4], der als tiefer (Doppel-) Donator zusammen mit Kohlenstoff-Akzeptoren die freie Elektronenkonzentration bestimmt und dessen Struktur bis heute nicht klar identifiziert werden konnte.<sup>2</sup>

Neben den Defekten sind die Eigenschaften der Oberflächen von elementarer Bedeutung für die Herstellung und Funktionsweise von Halbleiterbauelementen. Kristallwachstum und Defekthäufigkeit im Volumen werden letztlich über das Anlagerungsverhalten und die Diffusionseigenschaften von verschiedenen Atomen auf der Oberfläche der Kristalle bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche sind dabei von besonderem Interesse, da sie häufig direkten Messungen zugänglich sind (z.B. Bestimmung von Oberflächenzuständen, –rekonstruktionen und Schwingungseigenschaften). Desweiteren bildet die Kenntnis der Oberflächenstrukturen mit minimaler Energie die Grundlage für die Erklärung von Wachstums<sup>3</sup>– und Anlagerungseigenschaften. Theoretischen Modellen kommt dabei die Aufgabe zu, aus den oft indirekten experimentellen Ergebnissen konkrete Aussagen über das Wachstum und die Eigenschaften von bestimmten Strukturen zu entwickeln. In den letzten Jahren konnten bei der Charakterisierung von Oberflächen durch verbesserte experimentelle Verfahren [6, 7, 8] und theoretische Methoden [9, 10, 11] große Fortschritte erzielt werden. Allerdings findet man experimentell auch im GaAs zum Teil Konfigurationen mit großer Periodizität [12], deren theoretische Untersuchung aufgrund ihrer Größe bisher nicht möglich war.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mittels einer geeigneten theoretischen Methode große Systeme von Oberflächen und Defekten zu untersuchen. Zu Beginn wird die verwendete Methode und ihre Erweiterung auf Strukturen mit Ladungstransfer, wie z.B. GaAs, vorgestellt. Daran schließen sich Rechnungen zu kleinen Molekülen an, wie sie zum Beispiel während des Wachstums von GaAs mittels Gasphasenepitaxie auftreten. Im folgenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Behandlung periodischer Systeme erläutert. Dafür mußte die vorhandene Methode so modifiziert werden, daß langreichweitige Coulomb–Beiträge auch für periodische Systeme berechnet werden können. Damit werden dann verschiedene Oberflächen von GaAs und deren Rekonstruktionen untersucht. Im Vergleich der hier gewonnenen Ergebnisse mit experimentellen und anderen theoretischen Resultaten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Aufbauend auf dieser soliden Grundlage werden Rechnungen zu verschiedenen ausgedehnten Konfigurationen der GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )–Oberfläche vorgestellt. Diese Rechnungen führen zu einem Vorschlag für eine Minimalenergie–Struktur, deren Merkmale in aktuellen Raster–Tunnel–Mikroskop Aufnahmen tatsächlich gefunden werden. Aus den Eigenschaften dieser Oberfläche wird weiterhin ein einfaches Modell für die Vorhersage stabiler metallischer Oberflächen für III-V Halbleiter abgeleitet.

Die Untersuchung von Defekten gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird die Kohlenstoff–Diffusion in GaAs behandelt. Kohlenstoff kann bis zu Konzentrationen von  $10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$  in GaAs eingebaut und als Akzeptor aktiviert werden. Er stellt daher einen fast idealen Akzeptor in GaAs dar. Dem steht jedoch eine starke Reduktion der Ladungsträgerkonzentration bei sehr hoher Kohlenstoff–Dotierung und bei Erwärmung dieses dotierten Materials gegenüber. Es wird daher versucht, den Diffusionsweg und die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kohlenstoff zu bestimmen und zu experimentellen Ergebnissen in Beziehung zu setzen. Im zweiten Abschnitt werden ausgedehnte intrinsische Defekte im GaAs studiert. Damit sollen Ergebnisse interpretiert werden, die man experimentell bei der Positronenannihilation in deformiertem GaAs erhält. Bei der plastischen Deformation von

<sup>2</sup>Es gibt heutzutage zwei theoretische Modelle zur Beschreibung dieses Defekts. Zum einen ein As Antisite, d.h. ein As auf einem Ga–Platz, und einen As Antisite–As Interstitial (Zwischengitter–Atom) Komplex.

<sup>3</sup>Das einfachste Beispiel ist sicher die Bestimmung der Wachstumsrichtung aufgrund charakteristischer Eigenschaften der Oberfläche, wie sie z.B. im GaN angewendet wird [5].

GaAs erwartet man, daß Ketten von Einfachleerstellen entstehen. Experimentell mißt man jedoch Positronenlebenszeiten, die darauf hindeuten, daß sich keine Einfachleerstellen, sondern Leerstellenkomplexe im GaAs bilden. Daher werden verschiedene Leerstellenkomplexe bezüglich ihrer Stabilität charakterisiert und die Positronenlebensdauern in diesen Defekten berechnet. Aus diesen Ergebnissen folgt die Existenz von Leerstellenclustern mit bestimmter Größe („magic number clusters“) in GaAs. Aufbauend auf den Ergebnissen sollen in Zukunft die Erzeugung von Leerstellen bei der Deformation und die Stabilisierung von GaAs Versetzungen mittels Einfachleerstellen theoretisch untersucht werden. Ein Ziel ist, eine Erklärung dafür zu liefern, warum Versetzungen mittels Positronenannihilation beobachtet werden.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Behandlung aller in dieser Arbeit untersuchten ausgedehnten Strukturen bildet die Implementierung der vorgestellten Methode auf Parallelrechnern. Hierbei wird eine wesentliche Verkürzung der Rechenzeit erreicht, indem eine Berechnung auf mehreren Prozessoren simultan ausgeführt wird. Dies ermöglicht die Behandlung großer Systeme (bis zu  $10^3$  Teilchen). Das Kapitel zur Parallelisierung stellt daher einen zentralen Teil der vorliegenden Arbeit dar.



## Kapitel 2

# Quantenmechanische Beschreibung vielatomarer Systeme

Im Prinzip können mit der Lösung der sogenannten Schrödinger-Gleichung und den daraus gewonnenen Größen alle Eigenschaften einer beliebigen Anordnung von Atomen, wie geometrische Struktur, elektrische und optische Eigenschaften, bestimmt werden. Diese Gleichung stellt jedoch eine Differentialgleichung zweiter Ordnung dar, die von den Elektronen- und Kernpositionen abhängt und sich für die Elektronenkoordinaten nicht separieren läßt. Sie ist damit im allgemeinen analytisch nicht lösbar. Um trotzdem zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen, ist man gezwungen, verschiedene Näherungen zu verwenden. Einige bestimmte sollen im folgenden erläutert werden und schließlich zu einer Methode führen, mit der die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse berechnet wurden.

### Die Schrödinger-Gleichung eines Systems aus Elektronen und punktförmigen Atomkernen

Wir beschreiben das ins Auge gefaßte System aus  $N$  Elektronen und  $N_K$  Atomkernen durch eine (im allgemeinen zeitabhängige) Wellenfunktion

$$\Psi(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_K}, \underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N, t) \quad (2.0.1)$$

wobei  $\underline{R}_i$  die Kernpositionen und  $\underline{x}_i = (\underline{r}_i, s)$  die Elektronenkoordinaten (Orts- und Spinvariable) darstellen.

Die (nichtrelativistische) Schrödingergleichung des Systems hat dann die Form

$$\mathbb{H}_G \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (2.0.2)$$

Diese Gleichung kann für zeitunabhängige  $\mathbb{H}_G$  durch die Separation von  $\Psi$  in Zeit- und Ortsanteil weiter vereinfacht werden und man erhält die bekannte stationäre Form der Schrödinger-Gleichung:

$$\mathbb{H}_G \Psi' = E \Psi', \quad (2.0.3)$$

wobei  $E$  als Energie des Gesamtsystems zu interpretieren ist.

$\mathbb{H}_G$  wird als Gesamt-Hamilton Operator bezeichnet und setzt sich zusammen aus  $\mathbb{H}_G = \mathbb{H}_e + \mathbb{H}_K + V_{e-K}$  mit den einzelnen Anteilen

$$\mathbb{H}_e = \sum_{\nu=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{\nu}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu, \nu \\ (\mu \neq \nu)}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_{\nu} - \underline{r}_{\mu}|} \quad (2.0.4)$$

$$\mathbb{H}_K = \sum_{j=1}^{N_K} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + V_K^{(j)} \right) \quad (2.0.5)$$

$$V_K^{(j)} = \frac{1}{2} \sum_{i(\neq j)} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{R}_i - \underline{R}_j|} \quad (2.0.6)$$

$$V_{e-K} = - \sum_{\nu, j}^{N, N_K} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_{\nu} - \underline{R}_j|} \quad (2.0.7)$$

wobei  $\mathbb{H}_e$  die Elektron-Elektron-Wechselwirkung,  $\mathbb{H}_K$  die Kern-Kern-Wechselwirkung und  $V_{e-K}$  die Elektron-Kern-Wechselwirkung beschreibt. ( $Z_i$  ist die Kernladungszahl des  $i$ -ten Atoms.)

## 2.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Eine der wichtigsten Näherungen zur Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.0.2) ist die von M. Born und R. Oppenheimer [13] vorgeschlagene Entkoppelung des elektronischen Problems von der Dynamik der Atomkerne. Grund für dieses Vorgehen ist der große Massenunterschied von Elektronen und Kernen.

Wir betrachten zunächst das im vorigen Abschnitt festgelegte System für den hypothetischen Fall unbewegter Atomkerne. Wir nehmen also an, daß die Kerne die festen Positionen  $\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_K}$  einnehmen. Dann reduziert sich die Systembeschreibung auf das Auffinden der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_e(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N, \underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_K})$ , die der Schrödinger-Gleichung

$$(\mathbb{H}_e + V_{e-K})\Psi_e^{(\alpha)} = E_{\alpha}\Psi_e^{(\alpha)} \quad (2.1.8)$$

genügt. Dabei sind die Eigenwerte  $E_{\alpha}$  natürlich von den Kernpositionen abhängig ( $E_{\alpha} = E_{\alpha}(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_K})$ ). Die Lösungen  $\Psi_e^{(\alpha)}$  von (2.1.8) bilden im allgemeinen einen vollständigen Satz orthogonaler Funktionen, nach dem sich die ( $\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N$ ) Abhängigkeit der Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \dots, \underline{R}_{N_K}, \underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N, t)$  entwickeln läßt<sup>1</sup>:

$$\Psi(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_{N_K}, \underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N, t) = \sum_{\beta=0}^{\infty} \Phi_{\beta}(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_{N_K}, t) \Psi_e^{(\beta)}(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N, \underline{R}_1, \dots, \underline{R}_{N_K}) \quad (2.1.9)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten  $\Phi_{\beta}$ .

Nun ist:

$$\mathbb{H}_K \Phi_{\beta} \Psi_e^{(\beta)} = \sum_{j=1}^{N_K} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + V_K^{(j)} \right] \Phi_{\beta} \Psi_e^{(\beta)}$$

<sup>1</sup>In der Gleichung für die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ist natürlich die Kernbewegung eingeschlossen.

$$= \Psi_e^{(\beta)} \mathbb{H}_K \Phi_\beta + \sum_{j=1}^{N_K} \frac{1}{M_j} \left( \underline{\mathbb{P}}_j \Phi_\beta \right) \cdot \left( \underline{\mathbb{P}}_j \Psi_e^{(\beta)} \right) + \sum_{j=1}^{N_K} \frac{1}{2M_j} \Phi_\beta \mathbb{P}_j^2 \Psi_e^{(\beta)} \quad (2.1.10)$$

Setzt man (2.1.9) in (2.0.2) ein und berücksichtigt (2.1.8) und (2.1.10), so ergibt sich für  $\int \Psi_e^{(\alpha)*} \cdot (2.0.2) d^4 x_1 \dots d^4 x_N$ :

$$\begin{aligned} (\mathbb{H}_K + E_\alpha) \Phi_\alpha(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}, t) &+ \overbrace{\sum_{j=1}^{N_K} \frac{1}{2M_j} \sum_{\beta} \left( \langle \mathbb{P}_j^2 \rangle_{\alpha\beta} + 2 \langle \underline{\mathbb{P}}_j \rangle_{\alpha\beta} \underline{\mathbb{P}}_j \right) \Phi_\beta(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}, t)}^{:= F_\alpha} \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_\alpha(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}, t) \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Dabei wurden als Abkürzung  $\langle \underline{\mathbb{P}}_j \rangle_{\alpha\beta} := \int \Psi_e^{(\alpha)*} \underline{\mathbb{P}}_j \Psi_e^{(\beta)} d^4 x_1 \dots d^4 x_N$  und  $\langle \mathbb{P}_j^2 \rangle_{\alpha\beta} := \int \Psi_e^{(\alpha)*} \mathbb{P}_j^2 \Psi_e^{(\beta)} d^4 x_1 \dots d^4 x_N$  verwendet.

Die Größen  $\frac{1}{2M_j} \langle \mathbb{P}_j^2 \rangle_{\alpha\beta} = \frac{m_0}{M_j} \frac{1}{2m_0} \langle \mathbb{P}_j^2 \rangle_{\alpha\beta}$  haben die Bedeutung der zusätzlichen kinetischen Energie der Elektronen, die aufgrund der Kernbewegung auftritt, multipliziert mit dem Massenquotienten  $\frac{m_0}{M_j} \lesssim 10^{-3}$ . Diese Größen können daher im Vergleich zu  $\int \Phi_\alpha^* \frac{\mathbb{P}^2}{2M_j} \Phi_\beta d^3 \underline{R}_1 \dots d^3 \underline{R}_{N_K}$  (kinetische Energie der Kerne) vernachlässigt werden. Entsprechendes gilt für die anderen Größen  $\frac{1}{M_j} \langle \underline{\mathbb{P}}_j \rangle_{\alpha\beta} \int \Phi_\alpha^* \underline{\mathbb{P}}_j \Phi_\beta d^3 \underline{R}_1 \dots d^3 \underline{R}_{N_K}$ .

Die Vernachlässigung des Ausdrucks  $F_\alpha$  in Gleichung (2.1.11) wird als „**Born-Oppenheimer-Näherung**“ bezeichnet. In dieser Näherung erhält man also für die Kernbewegung<sup>2</sup>:

$$\left[ \mathbb{H}_K + E_\alpha(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}) \right] \Phi_\alpha(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_\alpha(\underline{R}_1 \dots \underline{R}_{N_K}, t) \quad (2.1.12)$$

Dies bedeutet, daß die Gleichungen (2.1.8) und (2.1.12) unabhängig voneinander gelöst werden können.

## 2.2 Reduktion des $N$ -Elektronen-Problems auf ein 1-Elektronen-Problem: Die Dichtefunktional-Theorie

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß sich die Lösung der Schrödinger-Gleichung auf das Auffinden der elektronischen Wellenfunktionen reduzieren läßt. Die dabei zu lösende Differentialgleichung (2.1.8) kann nun nicht für jedes Elektron in ein System unabhängiger Differentialgleichungen zerlegt und damit praktisch gelöst werden. Dazu sind noch weitere Näherungen notwendig, die auf verschiedene Art und Weise (z.B. Hartree-Fock Theorie) realisiert werden können. Im folgenden soll die heute erfolgreichste und verbreitetste Näherung, auf der auch unsere Rechnungen beruhen, beschrieben werden, die Dichtefunktionaltheorie (DFT).

### 2.2.1 Das Theorem von Hohenberg und Kohn

Das Theorem von Hohenberg und Kohn [14] besagt:

<sup>2</sup>Die stationären Lösungen dieser Gleichung sind die Phononen

„Die Gesamtenergie eines wechselwirkenden  $N$ –Elektronensystems im nichtentarteten Grundzustand ist ein eindeutiges Funktional der elektronischen Ladungsdichte  $\rho(\underline{r})$ .“

Anders ausgedrückt: Gegeben sei  $\rho(\underline{r})$  im nichtentarteten Grundzustand des  $N$ –Elektronensystems, dann ist das äußere Potential  $V_{ext}(\underline{r})$ , in dem sich diese Dichte einstellt, eindeutig bestimmt, d.h. es gibt zu dieser Dichte kein zweites äußeres Potential.

So kann zum Beispiel ein System aus 60 Elektronen ganz verschiedenen Verbindungen (d.h. Kernart und –anzahl) entsprechen. Das Theorem sagt, daß jede dieser verschiedenen Konfigurationen ein eindeutig zuzuordnendes  $\rho(\underline{r})$  erzeugt, an dem man theoretisch die Konfiguration erkennen kann.

## 2.2.2 Die Austausch–Korrelationsenergie eines wechselwirkenden $N$ –Elektronensystems

Im weiteren werden zur Schreibvereinfachung atomare sogenannte Hartree–Einheiten eingeführt, durch die Festsetzung, daß alle Längen in Einheiten von Bohrschen Radien  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}$  gemessen werden und Energien in Einheiten von Hartree  $= \frac{\hbar^2}{m_0} \left(\frac{1}{a_0}\right)^2$ . Die elektronische Wellenfunktion wird im folgenden mit  $\psi$  bezeichnet.

Damit nimmt der Hamiltonoperator  $\mathbb{H}$  des elektronischen Problems (siehe (2.1.8)) die Form an:

$$\mathbb{H} = \sum_{\nu=1}^N \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 \right) + V_{ext}(\underline{r}_{\nu}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu \\ \nu \neq \mu}} \frac{1}{|\underline{r}_{\nu} - \underline{r}_{\mu}|} \quad (2.2.13)$$

Die Gesamtenergie des  $N$ –Elektronensystem läßt sich dann schreiben:

$$E = \langle \mathbb{H} \rangle = \langle T_{e-e} \rangle + \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d^3 r + \langle V_{e-e} \rangle \quad (2.2.14)$$

mit

$$\langle T_{e-e} \rangle = \sum_{\nu=1}^N \int \psi^*(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 \right) \psi(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) d^4 x_1 \dots d^4 x_N \quad (2.2.15)$$

und

$$\langle V_{e-e} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ \nu \neq \mu}} \sum_{\nu,\mu} \int \left[ \int \frac{|\psi(\underline{x}_1 \dots \underline{x}_N)|^2}{|\underline{r}_{\nu} - \underline{r}_{\mu}|} d^3 \underline{r}_{\nu} d^3 \underline{r}_{\mu} \right] d^4 x_1 \dots d^4 x_{\nu-1} d^4 x_{\nu+1} \dots d^4 x_{\mu-1} d^4 x_{\mu+1} \dots d^4 x_N. \quad (2.2.16)$$

(Die Schreibweise  $e - e$  bezieht sich dabei auf die Tatsache, daß hier die kinetische Energie wechselwirkender Elektronen gemeint ist.) Die Summe  $\sum_{s,s'}$  läuft über die Spins  $s, s'$ .

Es läßt sich nun zeigen [15], daß  $V_{e-e}$  überführt werden kann in die Form:

$$\langle V_{e-e} \rangle = \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r}') \rho(\underline{r})}{|\underline{r}' - \underline{r}|} d^3 r' d^3 r}_{= \langle V_C \rangle} + \underbrace{\sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \epsilon_{XC}(\underline{r}, s) d^3 r}_{= E_{XC}} \quad (2.2.17)$$

wobei  $\rho_s(\underline{r}) = N \int |\psi(\underline{x}, \underline{x}_2 \dots \underline{x}_N)|^2 d^4 x_2 \dots d^4 x_N$  die Einteilchendichte zur Spinorientierung  $s$  ( $= \pm \frac{\hbar}{2}$ ) und  $\epsilon_{XC}(\underline{r}, s)$  die „Austausch–Korrelationsenergie pro Teilchen“ ist. ( $\rho(\underline{r}) = \sum_s \rho_s(\underline{r})$ , Dichten beider Spinsysteme am Ort  $\underline{r}$  addiert.)

Die Größe  $E_{XC}$  in (2.2.17) heißt „Austausch–Korrelationsenergie“. Sie ist negativ und korrigiert die in  $V_C$  (Coulomb Term) enthaltene Selbstwechselwirkung.

Es ist üblich (2.2.17) mittels des sogenannten „Hartree-Potentials“

$$V_H(\underline{r}) = \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}' - \underline{r}|} d^3 r' \quad (2.2.18)$$

zu schreiben:

$$\langle V_{e-e} \rangle = \frac{1}{2} \int \rho(\underline{r}) V_H(\underline{r}) d^3 r + \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \epsilon_{XC}(\underline{r}, s) d^3 r. \quad (2.2.19)$$

Im nächsten Kapitel wird nun gezeigt, daß mit Hilfe dieser Zerlegung von  $V_{e-e}$  die gekoppelten Differentialgleichungen (DGL) für die elektronische Wellenfunktion in ein System unabhängiger DGL zerlegt werden können.

### 2.2.3 Zurückführen des wechselwirkenden $N$ -Elektronensystems auf ein wechselwirkungsfreies System – Die Kohn–Sham Gleichungen

Siehe dazu [16]. Wir betrachten die Lösung des  $N$ -Elektronen–Problems im Zustand niedrigster Gesamtenergie (Grundzustand) für eine  $\lambda$ -reduzierte  $e^- - e^-$ -Wechselwirkung ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ):

$$\mathbb{H}(\lambda)\psi(\lambda, \underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) = E_0(\lambda)\psi(\lambda, \underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) \quad (2.2.20)$$

mit

$$\mathbb{H}(\lambda) := \sum_{\nu=1}^N \sum_{s_\nu} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 + V_{ext}(\underline{r}_\nu) + \tilde{V}_{ext}(\lambda, \underline{r}_\nu, s_\nu) \right] + \frac{\lambda}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \nu \neq \mu}} \frac{1}{|\underline{r}_\nu - \underline{r}_\mu|}. \quad (2.2.21)$$

Dabei soll  $\tilde{V}_{ext}(\lambda, \underline{r}_\nu, s_\nu)$  so gewählt werden, daß  $\rho_s(\lambda, \underline{r}) = \rho_s(\underline{r})$ . Die Dichten  $\rho_\uparrow(\underline{r})$  und  $\rho_\downarrow(\underline{r})$  des ursprünglichen Systems sollen also für alle Kopplungsstärken (also alle Werte von  $\lambda$ ) erhalten bleiben.

Wir benutzen jetzt das sogenannte „Hellmann–Feynman–Theorem“ [17, 18]:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \lambda} = \langle \psi \left| \frac{\partial \mathbb{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle \quad (2.2.22)$$

und beachten, daß mit (2.2.21) folgt:

$$\frac{\partial \mathbb{H}(\lambda)}{\partial \lambda} = \sum_{\nu=1}^N \sum_{s_\nu} \frac{\partial \tilde{V}_{ext}(\lambda, \underline{r}_\nu, s_\nu)}{\partial \lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu \\ \nu \neq \mu}} \frac{1}{|\underline{r}_\nu - \underline{r}_\mu|}. \quad (2.2.23)$$

Bildet man hiervon den Erwartungswert und beachtet, daß  $|\psi_0(\lambda)|^2$  nach Konstruktion für jedes  $\lambda$  dieselben Dichten  $\rho_\uparrow(\underline{r})$  und  $\rho_\downarrow(\underline{r})$  liefert, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0}{\partial \lambda} &\stackrel{(2.2.22)}{=} \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \frac{\partial \tilde{V}_{ext}(\lambda, \underline{r}_\nu, s_\nu)}{\partial \lambda} d^3 r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' \\ &+ \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \epsilon_{XC}(\underline{r}, s, \lambda) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

Wir bilden jetzt (unter Beachtung des Mittelwertsatzes der Integralrechnung [MWS]):

$$\begin{aligned}
\int_0^1 \frac{\partial E_0(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda &= \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) [\tilde{V}_{ext}(\lambda = 1, \underline{r}, s) - \tilde{V}_{ext}(\lambda = 0, \underline{r}, s)] d^3 r \\
&+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' + \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \bar{\epsilon}_{XC}(\underline{r}, s) d^3 r \\
&= \underbrace{E_0(\lambda = 1)}_{\text{gesucht}} - \underbrace{E_0(\lambda = 0)}_{\text{ww.-frei}}.
\end{aligned} \tag{2.2.25}$$

Für  $\bar{\epsilon}_{XC}$  gilt nach dem MWS  $\epsilon_{XC}(\lambda = 0) \leq \bar{\epsilon}_{XC} \leq \epsilon_{XC}(\lambda = 1)$ . Aus (2.2.21) folgt natürlich, daß  $E_0(\lambda = 0) = \langle T \rangle_0 + \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d^3 r + \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \tilde{V}_{ext}(\lambda = 0, \underline{r}, s) d^3 r$ , wobei  $\langle T \rangle_0$  die kinetische Energie bezeichnet, die mit einer wechselwirkungsfreien Wellenfunktion gebildet wird. Damit erhält man für die gesuchte Energie  $E_0(\lambda = 1)$ :

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle T \rangle_0 + \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' \\
&+ \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \bar{\epsilon}_{XC}(\underline{r}, s) d^3 r.
\end{aligned} \tag{2.2.26}$$

(Man beachte, daß  $\tilde{V}_{ext}(\lambda = 1) = 0$  sein muß.) Dieser Energieausdruck hängt nun nur noch von wechselwirkungsfreien Dichten (Wellenfunktionen) ab.

Für das ursprüngliche System hätte sich ergeben:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle T \rangle + \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' \\
&+ \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) \epsilon_{XC}(\underline{r}, s) d^3 r,
\end{aligned} \tag{2.2.27}$$

d.h. nahezu der gleiche Ausdruck bis auf  $\epsilon_{XC} \leftrightarrow \bar{\epsilon}_{XC}$  und  $\langle T \rangle \leftrightarrow \langle T \rangle_0$ .

Die in (2.2.26) enthaltene Information zur Berechnung von  $E_0$  stammt (bis auf die für  $\bar{\epsilon}_{XC}$ ) aus der Wellenfunktion, für die nun der übliche Ansatz einer „Slater“-Determinante gemacht werden kann. Die zugehörige Schrödingergleichung

$$\mathbb{H}(\lambda = 0)\psi_0(\lambda = 0, \underline{x}_1 \dots \underline{x}_N) = E_0(\lambda = 0)\psi_0(\lambda = 0, \underline{x}_1 \dots \underline{x}_N). \tag{2.2.28}$$

läßt sich durch Separation auf  $N$  1-Teilchen-Gleichungen zurückführen:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\underline{r}) + \tilde{V}_{ext}(\lambda = 0, \underline{r}, s) \right) \psi_{m_i}(\underline{r}) = \epsilon_{m_i} \psi_{m_i}(\underline{r}). \tag{2.2.29}$$

( $m_i = (i, s)$ ) Über das Potential  $\tilde{V}_{ext}$  ist zunächst noch nichts bekannt. Bildet man jedoch die Variation von  $E_0$  aus Gleichung (2.2.26) und beachtet das  $E_0$  im Grundzustand ein Minimum annimmt ( $\delta E_0 = 0$ ), dann folgt unter Verwendung von (2.2.29)

$$\tilde{V}_{ext}(\lambda = 0, \underline{r}, s) = V_H(\underline{r}) + V_{XC}(\underline{r}, s) + V_0 \tag{2.2.30}$$

wobei  $V_0$  eine willkürliche Konstante gleich 0 gewählt wird und  $V_{XC}$  festgelegt ist durch die Definition  $\delta \bar{E}_{XC} = \sum_s \int V_{XC}(\underline{r}, s) \delta \rho_s(\underline{r}) d^3 r$ . Damit nimmt dann (2.2.29) die als „**Kohn–Sham–Gleichung**“ [19] bekannte Form an:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\underline{r}) + V_H(\underline{r}) + V_{XC}(\underline{r}, s) \right) \psi_{m_i}(\underline{r}) = \epsilon_{m_i} \psi_{m_i}(\underline{r}). \tag{2.2.31}$$

Ein Vergleich der Eigenwerte mit (2.2.26) liefert die wichtige Formel zur praktischen Energieberechnung:

$$E_0 = \sum_s \sum_i \varepsilon_{m_i} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r d^3r' + \sum_s \int \rho_s(\underline{r}) [\bar{\varepsilon}_{XC}(\underline{r}, s) - V_{XC}(\underline{r}, s)] d^3r.$$

## 2.3 Die Standard DFTB Methode

Die Berechnung der Energie einer gegebenen Struktur mittels der Dichtefunktional-Theorie, wie im Kapitel 2.2.3 dargestellt, ist mit sehr hohem Rechenaufwand verbunden. Dies liegt zum einen an der Tatsache, daß zur genauen Beschreibung des Systems sehr viele Einteilchen-Wellenfunktionen berücksichtigt werden müssen; zum anderen sind Informationen aus den Wellenfunktionen (über die Dichte) in den Potentialen enthalten, was bedeutet, daß die Kohn–Sham Gleichungen (2.2.31) in einem Selbstkonsistenz–Zyklus, d.h. iterativ, gelöst werden müssen. Dementsprechend sind Methoden, die eine strenge Implementierung der Dichtefunktional–Theorie benutzen, auf Systemgrößen bis ca. 100 Atome beschränkt. In den letzten Jahren wurden Methoden, die unter Verwendung sogenannter Pseudo–Potentiale<sup>3</sup> eine drastische Reduzierung der zu berücksichtigenden Wellenfunktionen erlauben, sehr populär. Jedoch ist es auch mit diese Methoden nur möglich, Systeme bis ca. 300 Atome zu behandeln.

Empirisch konstruierte Zwei– oder Mehrkörper–Potentiale für die Atombewegung erlauben die Simulation von Systemen mit Atomzahlen von einigen 10000 Atomen. Der Nachteil dieser Methoden liegt jedoch in der prinzipiellen Unmöglichkeit, elektronische Einflüsse, wie sie zum Beispiel bei geladenen Defekten oder beim Ladungstransfer zwischen gebrochenen Bindungen an der Oberfläche oder in neutralen Defekten auftreten, zu beschreiben. Sie sind daher für die Untersuchung von III–V Halbleitern nicht geeignet.

Eine Alternative zu diesen beiden Methoden stellen die sogenannten tight binding (TB) Verfahren dar. Diese Verfahren stehen in ihrer Genauigkeit den *ab initio* Methoden oft nur wenig nach, erlauben aber, aufgrund ihres einfachen Schemas, die Behandlung von Systemen mit  $\sim 1000$  Atomen. In den Standard TB Verfahren werden dabei die Wellenfunktionen in eine Basis atomartiger Funktionen entwickelt (LCAO–Ansatz).<sup>4</sup> Diese werden benutzt um die Schrödingergleichung in eine Matrix–Gleichung umzuschreiben. Die Elemente der entsprechenden Hamilton– und Überlapp–Matrix werden dann parametrisiert und an die Bandstruktur eines frei gewählten Referenz–Systems angepaßt. Neben der willkürlichen Wahl dieses Referenz–Systems ist auch die eigentliche Fitprozedur oft kompliziert und es kann keine Transferabilität für andere Systeme garantiert werden.

Aus diesem Grund wurde von Seifert, Eschrig und Bieger [20, 21] eine Methode entwickelt, die diese Schwierigkeiten beim Fit und bei der Auswahl des Referenz–Systems vermeidet. Diese Methode basiert auf einem optimierten LCAO Verfahren, das ursprünglich von Eschrig und Bergert [22] für Bandstrukturrechnungen entwickelt wurde. Anstelle der empirischen Parametrisierung der Hamilton– und Überlapp–Matrixelemente, werden hier diese Elemente aus einer *ab initio* DFT Rechnung gewonnen. Damit gibt es im Gegensatz zu anderen TB Verfahren für diese Methode eine wohldefinierte Prozedur zur Bereitstellung der gewünschten Matrixelemente.

<sup>3</sup>Bei diesen Potentialen werden die stark gebundenen (lokalisierten) „Kern–Elektronen“ über ein effektives (Pseudo–) Potential und nicht mehr explizit berücksichtigt.

<sup>4</sup>Hierbei beschränkt man sich häufig auf die Valenz–Zustände der betrachteten Atome.

Diese einfache Methode bildet die Grundlage für unsere Rechnungen und soll daher im folgenden dargestellt werden. Eine ladungs-selbstkonsistente Erweiterung, die es erlaubt, Systeme mit Ladungstransfer genauer zu beschreiben, wird dann im nächsten Kapitel behandelt.

Für die Ableitung der Methode gehen wir von der Gleichung (2.2.14) der Dichtefunktional-Theorie unter Berücksichtigung von (2.2.17) aus. Die Gleichung für die Gesamtenergie läßt sich dann schreiben

$$E = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r' | \Psi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\underline{r})] + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{N_K} \frac{Z_I Z_J}{|\underline{R}_I - \underline{R}_J|}, \quad (2.3.32)$$

wobei die erste Summe über alle besetzten Zustände  $\Psi_i$  läuft, der zweite Term die Austausch-Korrelations Energie und der letzte Term die Kern-Kern Wechselwirkung beschreibt.

Man ersetzt nun die (normalerweise selbstkonsistent berechnete) Ladungsdichte, entsprechend einer Arbeit von Foulkes und Haydock [23], durch eine Summe aus einer sogenannten Start- oder Input-Ladungsdichte  $\rho_0 = \rho_0(\underline{r})$  und einer kleinen Ladungsdichtefluktuations  $\delta\rho_0 = \delta\rho_0(\underline{r})$ , welche so gewählt wird, daß  $\rho_0 + \delta\rho_0$  gerade die ursprüngliche (exakte) Ladungsdichte  $\rho$  ergibt. Man erhält damit aus Gleichung (2.3.32)

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho'_0}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[\rho_0] | \Psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho_0)}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' \\ &- \int V_{xc}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho_0) d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho_0)}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{KK} \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

wobei man zur Schreibvereinfachung  $\rho'_0 = \rho_0(\underline{r}')$ ,  $\delta\rho'_0 = \delta\rho_0(\underline{r}')$  und die Kern-Kern Wechselwirkung mit  $E_{KK}$  bezeichnet. Entwickelt man die Austausch-Korrelations Energie  $E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho_0]$  in eine Taylor-Reihe und bricht nach dem zweiten Glied ab, dann erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[\rho_0] - \int V_{xc}[\rho_0] \rho_0 d^3 r + E_{KK} \\ &+ \frac{1}{2} \iint \left( \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho \delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) \delta\rho \delta\rho' d^3 r d^3 r', \end{aligned} \quad (2.3.34)$$

Die Gleichung (2.3.34) ist also bis zur zweiten Ordnung in der Dichtefluktuations genau. Man beachte, daß sich alle linearen Terme in  $\delta\rho_0$  herausheben.

Beim Standard TB Verfahren wird versucht eine Start-Ladungsdichte  $\rho_0$  so zu wählen, daß man möglichst nahe an der realen (selbstkonsistent berechneten) Ladungsdichte  $\rho$  liegt. Dann wird  $\delta\rho_0$  so klein, daß alle Terme höherer Ordnung in  $\delta\rho_0$ , insbesondere der letzte Term in (2.3.34), vernachlässigt werden können. Der Vorteil, der sich daraus ergibt, ist, daß man nun keinen selbstkonsistenten Zyklus für die Berechnung der Ladungsdichte mehr benötigt. Im Falle, daß es nicht mehr einfach möglich ist, zu einer gegebenen Atom-Konfiguration eine geeignete Start-Ladungsdichte zu erzeugen, werden natürlich auch die höheren Terme in  $\delta\rho_0$  wichtig, was im nächsten Kapitel behandelt wird.

Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall kleiner  $\delta\rho_0$ . Desweiteren werden alle Terme in Gleichung (2.3.34), die ausschließlich von  $\rho_0$  abhängen, d.h. alle Terme außer  $\langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle$ , in eine Summe aus Zweikörper-Potentialen zusammengefaßt. Diese Potentiale, deren Summe

im folgenden mit  $E_{rep}$  bezeichnet wird, sind repulsiv und kurzreichweitig. Damit ergibt sich für die Gesamtenergie des Systems in der Standard TB Form:

$$E = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle + E_{rep}. \quad (2.3.35)$$

Für die Wellenfunktionen  $\Psi_i$  wird nun der übliche LCAO-Ansatz (für  $M$  Basisfunktionen) gemacht:<sup>5</sup>

$$\Psi_i(\underline{r}) = \sum_{\nu}^M c_{\nu i} \varphi_{\nu}(\underline{r} - \underline{R}_I), \quad (\nu \in I), \quad (2.3.36)$$

wobei die  $\varphi_{\nu}(\underline{r} - \underline{R}_I)$  die Valenzwellenfunktionen darstellen, die am Atom am Ort  $\underline{R}_I$  zentriert sind. Diese atomaren Wellenfunktionen  $\varphi_{\nu}$  werden in einer selbstkonsistenten Dichtefunktionalrechnung gewonnen, wobei ein zusätzliches, kontrahierendes Potential  $\left(\frac{r}{r_0}\right)^n$  [22, 24] eingeführt wird:

$$\left[ \hat{T} + V_{Kern}(\underline{r}) + V_H(\underline{r}) + V_{xc}[\rho_{psat}(\underline{r})] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \right] \varphi_{\nu}(\underline{r}) = \epsilon_{\nu}^{psat} \varphi_{\nu}(\underline{r}). \quad (2.3.37)$$

Der Index *psat* soll zum Ausdruck bringen, daß man mit dieser Gleichung künstlich kontrahierte Pseudoatome beschreibt. Diese Kontraktion ist notwendig um gute Start-Dichten zu erzeugen. Sie basiert auf der Tatsache, daß die Ladungsdichte in Molekülen und Festkörpern gegenüber der Überlagerung freier Atomdichten komprimiert ist, siehe Abb. 2.3.1.

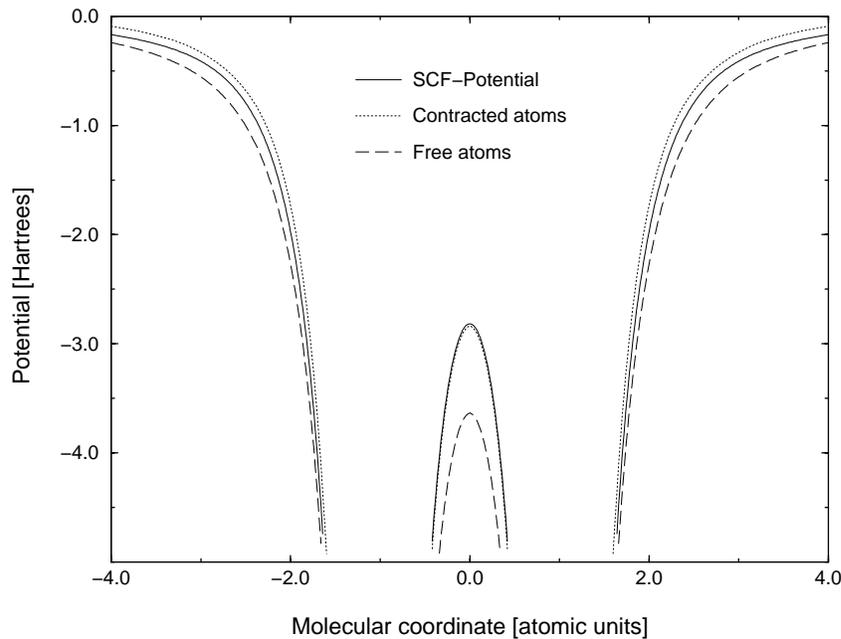


Abbildung 2.3.1: SCF-LSDA Potential für das  $N_2$  Molekül entlang der Bindungsachse (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Superposition freier Atom Potentiale (gestrichelte Linie) und einer Überlagerung von kontrahierten Atom Potentialen (gepunktete Linie,  $r_0 = 2.6$  atomare Einheiten) [25]

<sup>5</sup>Im Gegensatz zu Pseudopotentialen wird hierbei eine sogenannte „frozen-core“ Näherung verwendet. Das bedeutet, daß die Valenz-Wellenfunktionen noch ihre alte Form haben und im Kernbereich oszillieren können. Die Kern-Wellenfunktionen bleiben erhalten. Bei der Verwendung von Pseudopotentialen würden dagegen die Valenzorbitale die untersten Atomorbitale darstellen.

Für das Austausch–Korrelations Potential wird die von Perdew und Zunger [26] parametrisierte Form verwendet. Die in Gleichung (2.3.37) auftauchenden Parameter  $r_0$  und  $N$  können nun optimiert werden um möglichst gute Resultate für alle Atomkonfigurationen zu erhalten. Dabei haben sich  $r_0 \approx 2r_{\text{cov}}$  (mit  $r_{\text{cov}}$  der kovalente Radius des betrachteten Atoms) und  $n = 2$  als allgemein gute Ansätze erwiesen.

Der Hamiltonoperator (für die  $N$  Atome) in Gleichung (2.3.35) wird nun entwickelt in der Form:

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + V_{\text{eff}}(\underline{r}) \quad \text{mit} \quad V_{\text{eff}}(\underline{r}) = \sum_I^{N_K} V_0^I(|\underline{r} - \underline{R}_I|). \quad (2.3.38)$$

Die  $V_0^I$  sind dabei die Kohn–Sham Potentiale unter Verwendung der kontrahierten Elektronendichte. Dies entspricht exakt den kontrahierten Pseudoatom–Potentialen, wie sie sich aus der selbstkonsistenten Lösung der Gleichung (2.3.37) ergeben, *OHNE* den zusätzlichen Term  $\left(\frac{r}{r_0}\right)^n$ .

Man wendet weiterhin das bekannte Variationsprinzips unter der Nebenbedingung der Normerhaltung (Ladungserhaltung) auf Gleichung (2.3.35) [ nach dem Einsetzen von (2.3.36) ] an und erhält:

$$\frac{\partial}{\partial c_{\mu i}^*} \left[ E - \varepsilon_i \left( \sum_{\delta}^{\text{occ}} n_{\delta} \sum_{\sigma}^M \sum_{\nu}^M c_{\sigma\delta}^* S_{\sigma\nu} c_{\nu\delta} - N_{\text{el}} \right) \right] \stackrel{!}{=} 0, \quad (2.3.39)$$

mit den Lagrangeschen Multiplikatoren  $\varepsilon_i$ . Daraus ergeben sich schließlich die zu lösenden algebraischen Gleichungen:

$$\sum_{\nu}^M c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \forall \mu, i, \quad (2.3.40)$$

mit den Hamilton– und Überlappmatrixelementen  $H_{\mu\nu}^0$  und  $S_{\mu\nu}$ :

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | \hat{H}_0 | \varphi_{\nu} \rangle; \quad S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle. \quad (2.3.41)$$

Bei der Berechnung der Hamilton–Matrixelemente werden, wie üblich, nur die Zweizentren–Integrale berücksichtigt. Mehrzentren–Beiträge (wie z.B. Kristallfeld–Integrale) können vernachlässigt werden, so daß man letztlich erhält:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon_{\mu}^{\text{neutrales freies Atom}} & \text{falls } \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu(I)} | \hat{T} + V_0^I + V_0^J | \phi_{\nu(J)} \rangle & \text{falls } I \neq J \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases}. \quad (2.3.42)$$

$I$  und  $J$  indizieren die Atome, an denen die Wellenfunktionen und die Potentiale zentriert sind. Die Eigenwerte freier Atome werden als Diagonalelemente gewählt. Dies gewährleistet, daß im Fall isolierter Atome<sup>6</sup> der richtige Grenzwert erreicht wird. Weiterhin ist zu beachten, daß im Gegensatz zu anderen tight binding Verfahren nicht nur nächste Nachbarn in die Berechnung der Hamiltonmatrix–Elemente eingehen, sondern es werden alle Zweizentren–Integrale bis zum Abklingen der Wechselwirkung berücksichtigt.

Unter Verwendung der Lösung des generalisierten Eigenwert–Problems (2.3.40) kann die Gleichung (2.3.35) nun auch geschrieben werden:

$$E = \sum_i^{\text{occ}} n_i \varepsilon_i + E_{\text{rep}}, \quad (2.3.43)$$

<sup>6</sup>In Fall unendlich weit entfernter, d.h. isolierter Atome, werden die Nebendiagonalelemente aufgrund der Normiertheit der Wellenfunktionen natürlich Null.

mit den Besetzungszahlen  $n_i$  und den Einteilchenenergien  $\varepsilon_i$ .  $E_{rep}$  wird, wie schon erwähnt, durch eine Summe von universellen, kurzreichweitigen Zweikörper–Potentialen  $E_{rep} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} V_{rep}(|\underline{R}_I - \underline{R}_J|) = \sum_I \sum_{J>I} V_{rep}(|\underline{R}_I - \underline{R}_J|)$  genähert. Diese Potentiale können parametrisiert und durch eine Vergleichsrechnung mit einem *ab initio* Verfahren für eine geeignete Referenzstruktur bestimmt werden:

$$E_{rep} = \sum_I \sum_{J>I} V_{rep}(|\underline{R}_I - \underline{R}_J|) = \left( E_{tot}^{ab\ initio} - \sum_i^{occ} n_i \varepsilon_i \right) \Big|_{\text{Referenzstruktur}}. \quad (2.3.44)$$

So würde sich für ein Dimer zum Beispiel ergeben:  $V_{rep}(R_{IJ}) = E_{tot}^{ab\ initio}(R_{IJ}) - \sum_i n_i \varepsilon_i(R_{IJ})$ .

Die Kräfte, die für eine Strukturrelaxation oder Molekulardynamik notwendig sind, können analytisch durch Ableiten der Gesamtenergie nach den Atomkoordinaten, unter Berücksichtigung der Normerhaltung, gewonnen werden [27]:

$$F_I^{(s)} = -\frac{\partial E}{\partial R_I^{(s)}} = -\sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu\nu}^M c_{\mu i}^* c_{\nu i} \left[ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial R_I^{(s)}} - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_I^{(s)}} \right] - \sum_{\substack{J \\ J \neq I}}^{N_K} \frac{\partial V_{rep}(|\underline{R}_I - \underline{R}_J|)}{\partial R_I^{(s)}}, \quad (2.3.45)$$

wobei  $s = x, y, z$  die drei Raumrichtungen bezeichnet. Bei dieser Gleichung ist zu beachten, daß die Ableitungen der Besetzungszahlen nicht berücksichtigt wurden.<sup>7</sup> Die hier angegebenen Kräfte sind also streng genommen nur für die Temperatur  $T = 0\text{K}$  korrekt, bei welcher die  $n_i$  eine konstante Funktion (die Fermi–Verteilung für  $T = 0\text{K}$ ) darstellen. Am Rande sei hier bemerkt, daß eine sehr elegante Methode zur Berücksichtigung der Normerhaltung bei der Berechnung der Kräfte darin besteht, sie als „Zwangsbedingung“, wie aus der klassischen Mechanik bekannt, in die Ableitung einzubeziehen:

$$F_I^{(s)} = -\frac{\partial}{\partial R_I^{(s)}} \left[ E - \sum_i^{occ} n_i \varepsilon_i \left( \sum_{\sigma} \sum_{\nu} c_{\sigma i}^* c_{\nu i} S_{\sigma\nu} - 1 \right) \right]. \quad (2.3.46)$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig und wird auch im folgenden Kapitel zur Berechnung der Kräfte in der erweiterten Methode dienen.

Mit der hier vorgestellten Methode konnten nun für eine Reihe von Systemen [28, 29, 30] sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Da diese Methode auf der Dichtefunktional–Theorie basiert wird sie auch als Dichtefunktional–tight binding (DFTB) Methode bezeichnet. Allerdings ergeben sich mit dieser einfache Methode für verschiedene Systeme mit merklichem Ladungstransfer (insbesondere für GaN, aber auch zum Teil für GaAs) Probleme bei der Gesamtenergieberechnung und Strukturrelaxation. Deshalb ist eine Verbesserung dieser einfachen Methode notwendig, welche im folgenden vorgestellt werden soll.

## 2.4 Ladungs–Selbstkonsistente Erweiterung der DFTB

Im vorigen Abschnitt ergab sich, daß es für die DFTB Methode entscheidend ist, mittels der Überlagerung von neutralen (Pseudo–) Atomdichten die Gesamtladungsdichte gut zu beschreiben. Einige Systeme, wie GaN und GaAs, weisen aber einen zum Teil beträchtlichen Ladungstransfer zu Atomen mit niedrigerer Elektronegativität auf, z.B. von Ga zu N

<sup>7</sup>Diese müßten streng genommen über das Verhältnis  $\frac{\partial n_i}{\partial R_I^{(s)}} = \frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial R_I^{(s)}}$  aus den Ableitungen der Eigenwerte  $\varepsilon_i$  gewonnen werden.

oder As. Daraus folgt, daß mit einer Überlagerung von neutralen (Pseudo–) Atomdichten die tatsächlichen Gegebenheiten im System nicht mehr richtig wiedergegeben werden. Die Abweichung  $\delta\rho_0$  der Startladungsdichte von der „realen“ Ladungsdichte, die man bei einer Überlagerung atomarer Ladungsdichten erhält, ist jetzt also nicht mehr klein und der letzte Term in Gleichung (2.3.34) kann nicht vernachlässigt werden.

Von Elstner *et al.* [31] konnte nun gezeigt werden, daß sich dieser letzte Term mittels einer Zerlegung von  $\delta\rho_0$  in atomzentrierte Beiträge schreiben läßt:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_I^{N_K} \sum_J^{N_K} \Delta q_I \Delta q_J \gamma_{IJ}, \quad (2.4.47)$$

wobei natürlich für die Summe der Einzelbeiträge gilt  $\sum_I \Delta q_I = \int \delta\rho_0(\underline{r}') d^3r'$ . Der Ausdruck  $\gamma_{IJ}$  bezeichnet die bei der Entwicklung auftretenden Funktionale [31].

Für das Funktional  $\gamma_{IJ}$  können nun Abschätzungen angegeben werden. Im Falle großer atomarer Abstände repräsentiert  $E_{2nd}$  eine reine Coulomb–Wechselwirkung der Punktladungen  $\Delta q_I$  und  $\Delta q_J$ . In diesem Falle sollte  $\gamma_{IJ}$  also den Grenzwert  $\frac{1}{|\underline{R}_I - \underline{R}_J|}$  haben. Im entgegengesetzten Fall erhält man näherungsweise den Hubbard–Parameter  $u_I$  des Atoms, welcher für jedes Atom mittels DFT als zweite Ableitung der Gesamtenergie nach der Besetzungszahl des höchsten besetzten Atomorbitals berechnet werden kann [25]. Herkömmliche empirische Parametrisierungen des Funktionals  $\gamma_{IJ}$ , wie z.B. in MINDO [32], sind ungeeignet für die Anwendung auf periodische Systeme, da coulombartiges Verhalten erst für sehr große Abstände erreicht wird oder die Energie bezüglich der Hubbard–Parameter schlecht konditioniert ist, d.h. kleine Änderungen in den Parametern geben große Abweichungen in den Energien.

In dieser Arbeit wurde deshalb ein analytischer Ausdruck für  $\gamma_{IJ}$  benutzt, der konsistent mit den oben angeführten Bedingungen und für alle Arten von Systemen geeignet ist. Dabei werden exponentiell abfallende sphärische Ladungsverteilungen zur Berechnung benutzt [31, 27], so daß sich letztlich ergibt ( $|\underline{R}_I - \underline{R}_J| = R_{IJ}$ ):

$$\gamma_{IJ} = \frac{1}{R_{IJ}} - S(u_I, u_J, R_{IJ}). \quad (2.4.48)$$

Die Funktion  $S$  klingt hierbei exponentiell mit  $R_{IJ}$  ab (siehe A.2), so daß, wie gefordert, für große Abstände coulombartiges Verhalten erzielt wird.

Mit dem Ausdruck (2.4.47) kann (2.3.34), äquivalent zum vorigen Kapitel Gleichung (2.3.35), geschrieben werden als

$$E = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I^{N_K} \sum_J^{N_K} \Delta q_I \Delta q_J \gamma_{IJ} + E_{rep}, \quad (2.4.49)$$

mit  $\gamma_{IJ} = \gamma_{IJ}(u_I, u_J, |\underline{R}_I - \underline{R}_J|)$ . Wie früher schon diskutiert, hängen die Beiträge zu  $\hat{H}_0$  ausschließlich von  $\rho_0$  ab und sind daher dieselben wie im vorigen Kapitel. Zur Berechnung der Energie werden die Basisfunktionen wieder in atomzentrierte Basisfunktionen entwickelt (2.3.36). Die Ladungsfuktuation  $\Delta q_I = q_I - q_I^0$  gewinnt man aus einer Mulliken Ladungsanalyse:

$$q_I = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu}^M \sum_i^{occ} \left( c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} + c_{\nu i}^* S_{\nu\mu} c_{\mu i} \right). \quad (2.4.50)$$

Für  $q_I^0$  wird die jeweilige Anzahl von Valenzelektronen des entsprechenden Atoms gewählt.

Unter Verwendung des Variationsprinzips (2.3.39) erhält man dann aus Gleichung (2.4.49) wieder die zu lösenden Einteilchen–Gleichungen:

$$\sum_{\nu}^M c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \forall \mu, i, \quad (2.4.51)$$

diesmal allerdings mit

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \langle \varphi_{\mu} | \hat{H}_0 | \varphi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_L^{N_K} (\gamma_{IL} + \gamma_{JL}) \Delta q_L \quad \mu \in I, \nu \in J \\ &= H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1; \quad S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle. \end{aligned} \quad (2.4.52)$$

Da  $H_{\mu\nu}$  nun selbst wieder von den Ladungen abhängt, also von einer Größe, die man erst aus der Rechnung erhält, müssen die Einteilchen–Gleichungen in diesem Fall selbstkonsistent gelöst werden. Diese Methode wird daher auch als ladungselbstkonsistente DFTB (SCC-DFTB) Methode bezeichnet. Da pro Selbstkonsistenz (sc)–Zyklus etwa 8 Schritte benötigt werden, ist diese erweiterte Methode auch um diesen Faktor langsamer als das Standard DFTB Verfahren. Allerdings liegt sie im Rechenzeitaufwand immer noch mehr als zwei Größenordnungen unter dem herkömmlicher *ab initio* Methoden.

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wird auch hier das repulsive Potential  $E_{rep}$  parametrisiert und an eine *ab initio* Referenz–Struktur Rechnung angepaßt. Die Kräfte können wieder mittels Gleichung (2.3.46) analytisch berechnet werden und man erhält:

$$\begin{aligned} \underline{F}_I &= - \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu\nu}^M c_{\mu i}^* c_{\nu i} \left( \left[ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \underline{R}_I} + \frac{1}{2} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \underline{R}_I} \sum_L^{N_K} (\gamma_{KL} + \gamma_{JL}) \Delta q_L \right] - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \underline{R}_I} \right) \\ &\quad - \Delta q_I \sum_L^{N_K} \frac{\partial \gamma_{IL}}{\partial \underline{R}_I} \Delta q_L - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \underline{R}_I}, \quad \mu \in K, \nu \in J. \end{aligned} \quad (2.4.53)$$

Für einige Probleme, wie der Berechnung der Oberflächen– und Defektbildungsenergie (siehe Kapitel 7.3), ist es nützlich, den Energiebeitrag eines einzelnen Atoms zur Gesamtenergie zu kennen. Dieser ergibt sich für das Atom  $I$  zu:

$$E_I = \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu}^M \sum_i^{occ} n_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_J^{N_K} (q_I - q_I^0)(q_J - q_J^0) \gamma_{IJ} + \sum_{J \neq I} V_{rep}(I, J). \quad (2.4.54)$$



## Kapitel 3

# Die Untersuchung kleiner Cluster

Durch die Einführung neuer Wachstumsverfahren wie Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) oder Molecular Beam Epitaxie (MBE) zur Herstellung von Substraten oder sehr kleiner Strukturen besteht auch ein zunehmendes Interesse am Verständnis der dadurch induzierten Wachstumsprozesse. Dazu ist es für die Beschreibung von Anlagerungsprozessen und –eigenschaften oder den Einbau von Störstellen wichtig, die während des Wachstums auf die Oberfläche auftreffenden Atome oder Moleküle zu identifizieren. Wir haben deshalb die für das Wachstum von GaAs und  $\text{Ga}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{As}$  wichtigen Moleküle und Cluster auf ihre Stabilität und Geometrie untersucht [33]. Diese Ergebnisse geben uns dann die Möglichkeit, in späteren Arbeiten Wachstumsprozesse mittels molekuldynamischer Simulation zu studieren. Daneben dienen sie uns im Vergleich zu *ab initio* Rechnungen als erstes Maß für die Genauigkeit der Standard-DFTB Methode und der von uns verwendeten Parameter.<sup>1</sup>

### 3.1 Gallium und Aluminium Cluster

Die Cluster der Gruppe III Elemente Aluminium und Gallium gehören zu den am meisten studierten metallischen Clusterverbindungen.  $\text{Al}_n$  Verbindungen wurden dabei intensiv experimentell auf Ionisationsenergien, Reaktivitäten und statische Polarisation untersucht [34, 35, 36]. Außerdem wurden an  $\text{Al}_n^-$  und  $\text{Ga}_n^-$  Clustern Photoelektronen–Spektroskopie–Experimente vorgenommen, in denen Übergänge zwischen den Zuständen des Anions und des neutralen Clusters beobachtet werden können [37, 38]. Galliumcluster verschiedener Größe wurden weiterhin bei der Laserverdampfung von GaAs direkt beobachtet [39]. Weiterhin besteht ein großes Interesse am Verständnis von Clustern mit besonders hoher Stabilität. Diese besitzen oft eine bestimmte Anzahl von Atomen oder Elektronen, die als „magische Zahlen“ (engl: magic numbers) bezeichnet werden. Weiterhin interessiert man sich für den Übergangsmechanismus von kleinen Strukturen zu Kristallen.

Im Hinblick auf die Modellierung von epitaktischen Wachstumsprozessen von GaAs und GaAlAs, bei denen Ga und Al als molekulare Dämpfe verwendet werden, haben wir im folgenden verschiedene Clusterkonfigurationen dieser beiden Elemente untersucht, die in diesen Dämpfen vorhanden sein können. Für Al wurden die stabilsten Strukturen bisher von Paccioni und Koutecky [40], Upton [41] und Jones [42] theoretisch bestimmt. Im Falle von Gallium wurden für  $\text{Ga}_2$  und  $\text{Ga}_3$  umfangreiche Berechnungen von Balasubramanian *et al.*

---

<sup>1</sup>Die ladungsselbstkonsistente DFTB Methode stand zum Zeitpunkt der Untersuchung kleiner Cluster noch nicht zur Verfügung.

[43] vorgenommen, für Cluster bis zu vier Atomen von Meier *et al.* [44] und für bis zu 10 Atomen von Jones [42]. Unsere Ergebnisse werden wir im folgenden Abschnitt mit den von diesen Autoren vorgestellten vergleichen.

### Ga<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>

Die Dimere von Ga und Al sind nur schwer klar zu definieren, da es für beide Elemente jeweils zwei Zustände mit nahezu gleicher Energie, aber unterschiedlicher Bindungslänge gibt [42]. In DFTB Rechnungen ergibt sich für Al<sub>2</sub> nur ein Minimum bei 5.24 a.u.. Dies entspricht einer Elektronenkonfiguration von  $^3\Pi_u$  und wird mittlerweile auch als leicht stabilere Konfiguration, allerdings mit etwas kürzerem Bindungsabstand, angesehen [42].

Eine ähnliche Situation ergibt sich auch für das Ga<sub>2</sub>, welches in der gleichen Elektronenkonfiguration den stabilsten Zustand bildet (r=5.41 a.u.). Beim Ga Dimer finden wir ebenfalls den  $^3\Sigma_g^-$  Zustand als lokales Minimum (r=4.28 a.u.), welcher in unseren Rechnungen allerdings 0.77 eV über dem Grundzustand liegt. Mit anderen Methoden [42, 43] ergibt sich dieser Zustand jedoch wiederum als nahezu isoenergetisch zur  $^3\Pi_u$  Konfiguration. Die dabei bestimmten Werte für die Bindungslängen liegen wiederum unter den von uns berechneten.

### Ga<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>

Configuration Interaction (CI) [45, 41] Rechnungen für das Aluminium Trimer sagen ein gleichschenkliges Dreieck mit einem Bindungswinkel  $\alpha$  zwischen 56.2° [45] und 60.5° [41] und Bindungslängen von  $r \approx 5$  a.u. als Grundzustand voraus. Nach SCF-LDA Rechnungen von Jones *et al.* [42] bildet ein gleichseitiges Dreieck mit einer Bindungslänge von r=4.65 a.u. den Grundzustand. In unseren DFTB Rechnungen finden wir ebenfalls ein gleichschenkliges Dreieck ( $\alpha = 62^\circ$ ) mit Bindungslängen von r=5.39 a.u. als stabilste Struktur. Die lineare Kette (r=5.16 a.u.) liegt als lokales Minimum 0.3 eV darüber.

Für das Ga<sub>3</sub> Molekül werden in der Literatur eine Reihe von energetisch günstigen Zuständen mit sehr unterschiedlichen Geometrien angegeben. Balasubramanian und Feng [43] finden ein gleichschenkliges Dreieck ( $\alpha = 61.2^\circ$ , r=4.88 a.u.) als Grundzustand. Eine ähnliche Geometrie sagen auch Meier *et al.* [44] als stabilste voraus, jedoch mit wesentlich längeren Bindungsabständen (0.3–0.4 a.u.). Im Gegensatz dazu ist nach Jones *et al.* [42] ein gleichseitiges Dreieck mit wesentlich kürzeren Bindungslängen (r=4.39 a.u.) die energetisch günstigste Struktur. Weiterhin liegt bei ihm die lineare Kette als metastabile Anordnung 0.9 eV höher in der Energie. In unseren Rechnungen finden wir eine Reihe von stabilen Geometrien mit nahezu entarteten Energien. So unterscheiden sich bei uns ein flaches gleichschenkliges Dreieck ( $\alpha = 129^\circ$ , r=9.1 a.u.), ein gleichseitiges Dreieck (r=5.31 a.u.), die lineare Kette und ein zweites gleichschenkliges Dreieck ( $\alpha = 50.5^\circ$ , r=4.42 a.u.) nur um 0.04 eV in ihrer Energie. Da diese kleinen Energiedifferenzen innerhalb des Fehlertoleranzbereiches der DFTB Methode liegen, sind wir nicht in der Lage, die stabilste Struktur anzugeben. Hinzu kommt, daß in unseren DFTB Rechnungen die Spinwechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Dies kann jedoch besonders bei kleinen Molekülen zu einer Änderung der Geometrie und der Gesamtenergie führen.

**Ga<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>**

Für Al<sub>4</sub> haben wir mit einer SCF-LDA Methode [46] eine sehr flache Energiefläche in Abhängigkeit von der Geometrie gefunden. Aus diesen Rechnungen folgt, daß jeder Rhombus mit Winkeln zwischen 72° und 90° stabil ist. Während Jones nun einen Rhombus ( $D_{2h}$ ,  $\alpha = 56.5^\circ$ ) als günstigste Konfiguration angibt, finden wir in unseren DFTB Rechnungen ein Quadrat als Grundzustand ( $D_{4h}$ ,  $r=5.14$  a.u.). Pacchioni und Koutecky [40] und Meier *et al.* [44] sagen ebenfalls einen rhombischen Grundzustand voraus, wobei aber das Quadrat energetisch nur sehr wenig darüber liegt (0.005 eV bzw. 0.04 eV). In Übereinstimmung mit Jones [42] finden wir weiterhin eine Reihe höher liegender lokaler Minima.

Der stabilste Ga<sub>4</sub> Cluster ist in unseren Rechnungen ebenfalls wieder das Quadrat ( $r=5.06$  a.u.). Diese Geometrie liegt damit zwischen den isoenergetischen Strukturen eines Quadrats ( $r=4.63$  a.u.) und eines Rhombus ( $\alpha = 71.6^\circ$ ,  $r=4.49$  a.u.), welche von Jones [42] gefunden wurden, und einem mit Hilfe von CI berechneten Quadrat mit wesentlich längerer Bindungslänge ( $r=5.31$  a.u.). In den DFTB Rechnungen ergaben sich weiterhin ein zweites Quadrat ( $r=4.74$  a.u.,  $\Delta E = 0.19$  eV) und ein Rhombus ( $\alpha = 50^\circ$ ,  $\Delta E = 1$  eV) als metastabile Zustände.

**Ga<sub>5</sub>, Al<sub>5</sub>**

Für das Aluminium-Pentamer finden sich in der Literatur ebenfalls verschiedene Angaben. So bildet nach CI Rechnungen [41] und semi-empirischen LCAO Rechnungen [47] eine pyramidale Struktur (Jahn-Teller gestörte  $C_{2v}$  bzw.  $C_{4v}$  Symmetrie) den Grundzustand. Petterson *et al.* [48] sagen dagegen voraus, daß eine planare Struktur ( $C_{2v}$ ) mit gleichen Bindungsabständen zwischen den Atomen 0.2 eV stabiler ist als die Pyramide. Dagegen findet Jones [42] zwei tiefliegenden Strukturen mit nahezu identischer Energie: eine stark verformte Pyramide und eine planare ( $C_{2h}$ ) Struktur. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von uns gefundenen überein, wobei wir eine leicht deformierte Al<sub>5</sub> Pyramide als Grundzustand erhalten und eine planare Struktur ( $C_{2h}$ , Abb. 3.1.1(a)), welche 0.25 eV höher in der Energie liegt.

Im Fall von Ga<sub>5</sub> erhalten wir ein Quadrat mit einem zusätzlich über eine Seite platzierten Atom (siehe Abb. 3.1.1(b)) als stabilste Geometrie, was sehr gut mit SCF-LDA Rechnungen übereinstimmt [42]. Eine planare Struktur (Abb. 3.1.1(a)) und eine Pyramide bilden metastabile Zustände mit einer höheren Energie von 0.27 eV bzw. 0.14 eV.

**Ga<sub>6</sub>, Al<sub>6</sub>**

In unseren Rechnungen ergibt sich für Al<sub>6</sub> der reguläre Oktaeder  $O_h$  ( $r=5.07$  a.u.) als tiefstliegende Struktur, in Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen von Petterson [48] für symmetrische Strukturen. Jones [42] und Jug [47] finden, daß der Oktaeder einer Jahn-Teller Störung unterliegt und in einen stabileres trigonales Antiprisma übergeht ( $D_{3d}$ ). Weiterhin erhalten wir in den DFTB Rechnungen eine metastabile Prismastruktur ( $D_{3h}$ , Abb. 3.1.1(c)) 0.26 eV über dem Grundzustand. Entsprechend Jones [42] ergibt sich, daß die stabilste planare Geometrie, welche sich aus zwei aneinandergfügten Rhomben zusammensetzt ( $\alpha = 60^\circ$ , Abb. 3.1.1(d)), energetisch deutlich ungünstiger ist ( $\Delta E = 0.9$  eV).

Die Situation für Ga<sub>6</sub> ist der für Al<sub>6</sub> sehr ähnlich. Wiederum bildet das Oktaeder  $O_h$  ( $r=5.13$  a.u.) die stabilste Struktur, wobei sie das Prisma nahezu entartet ist. Die stabilste planare Struktur, zwei aneinandergfügte Quadrate, hat deutlich höhere Energie ( $\Delta E = 0.54$  eV).

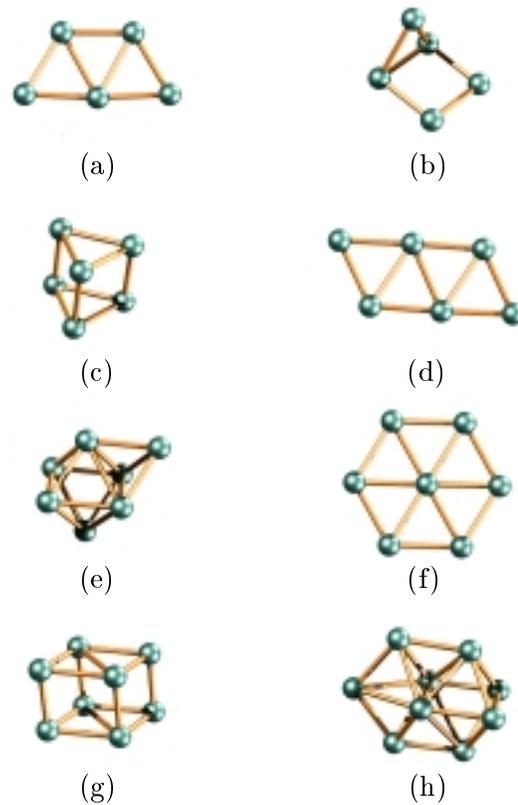


Abbildung 3.1.1: Stabile Aluminium und Gallium Cluster bis 9 Atome.

### **Ga<sub>7</sub>, Al<sub>7</sub>**

Analog zu den Berechnungen von Jug *et al.* [47], Raghavachari [49] und Jones [42] bestimmen wir den Al<sub>7</sub> Grundzustand als  $C_{3v}$  Struktur, welche als „mit einem Adatom versehenes Antiprisma“ bezeichnet werden kann (Abb. 3.1.1(e)). Energetisch folgt als lokales Minimum die planare Struktur in Abb. 3.1.1(f) mit  $\Delta E = 1.4$  eV.

Der selbe Grundzustand wie für Al<sub>7</sub> ergibt sich auch für Ga<sub>7</sub>. Die planare Struktur liegt für Gallium 1.33 eV höher in ihrer Energie.

### **Ga<sub>8</sub>, Al<sub>8</sub>, Ga<sub>9</sub>, Al<sub>9</sub>**

Für die 8 und 9 atomigen Cluster finden sich Ergebnisse mit SCF-LDA [42] und semiempirische LCAO Rechnungen [47]. In Übereinstimmung mit Jones bestimmen wir den in Abb. 3.1.1(g) gezeigten Cluster als stabilste Konfiguration. Diese Struktur stellt ein Prisma mit rhomboedrischer Grundfläche dar. Sie ähnelt daher in ihrer Form einer primitiven Einheitszelle im kubisch flächenzentrierten Gitter, ist jedoch etwas gestört: Bindungswinkel und Bindungslängen variieren zwischen  $50^\circ$  und  $80^\circ$  bzw. 4.91 a.u. und 5.05 a.u., wogegen sie  $60^\circ$  und 5.41 a.u. in der primitiven kfz-Zelle betragen. Für Ga<sub>8</sub> erhalten wir eine sehr ähnliche Struktur mit etwas unterschiedlichen Bindungslängen.

Abschließend haben wir Al<sub>9</sub> Cluster untersucht und finden hier in guter Übereinstimmung mit Jones [42] die in Abb. 3.1.1(h) zu sehende Struktur als Grundzustand. Wiederum ergibt

sich für  $\text{Ga}_9$  eine ähnliche Geometrie, welches ebenfalls durch die Ergebnisse von Jones [42] bestätigt wird.

In Abb. 3.1.2 haben wir die Bindungsenergie pro Atom in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Wie man sieht stimmen die Ergebnisse gut mit den SCF-LDA Ergebnissen von Jones [42] überein. Bei der Abbildung der Clusterenergien für Ga fällt auf, daß die Kurve systematisch leicht nach unten verschoben ist. Ein Grund dafür liegt in der Wahl des neutralen Atoms als Bezugssystem, welcher für unterschiedliche Methoden (die sich z.B. in der Berücksichtigung des Spins unterscheiden) nicht gut geeignet ist. Zusätzliche Abweichungen in den Energien für einige Cluster sind darauf zurückzuführen, daß aufgrund der komplexen Struktur der Energiefläche eine Reihe von lokalen Minima möglich sind, die relativ nah am „wirklichen“ Grundzustand liegen. Außerdem kann die Berücksichtigung des Spins in den Rechnungen von Jones [42] bei einigen Clustern zu einer Energie führen, die sich von der von uns gefunden unterscheidet.

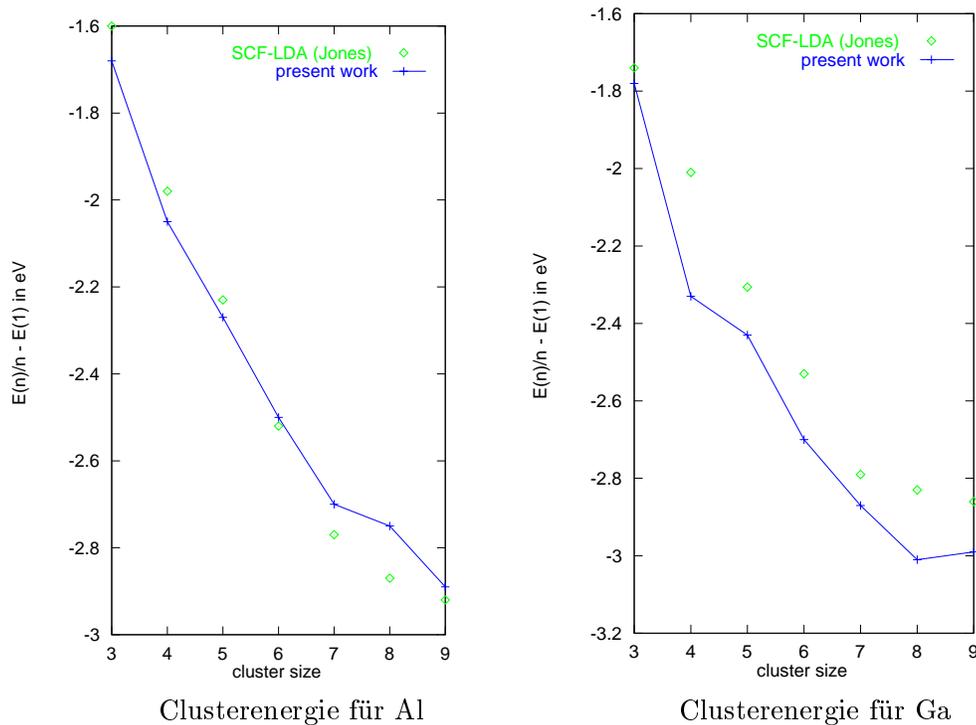


Abbildung 3.1.2: Energien für kleine Ga und Al Cluster.

## 3.2 Arsen Cluster

Das Interesse an der Untersuchung von Arsen Clustern hat besonders durch den verbreiteten Einsatz von As Dampf für das epitaktische Wachstum von GaAs zugenommen. Dabei werden als die am häufigsten vorkommende Komponenten  $\text{As}_2$  und  $\text{As}_4$  favorisiert. Zugleich finden sich eine Reihe von Untersuchungen von  $\text{As}_n$  als Komponenten in organometallischen und anderen Molekülen, die ebenfalls als Precursor für das GaAs Wachstum Verwendung finden. Unser Interesse gilt wieder vorrangig dem Studium des Wachstums von GaAs und daher den im As Dampf auftretenden Komponenten. Die im folgenden untersuchten Konfigurationen von  $\text{As}_n$  wurden mit Arbeiten von Jones [50], Igel-Mann [51] und Balasubramanian [52] verglichen.

**As<sub>2</sub>**

Wie für die meisten Elemente, so ist auch für As das Dimer der theoretisch und experimentell am besten studierte Cluster. Der experimentell bestimmte Abstand liegt bei 3.973 a.u. [53]. Mit verschiedenen theoretischen Methoden wurden für die Bindungslänge Werte zwischen 3.89 a.u. [50] und 4.12 a.u. [54] berechnet. Der von uns bestimmte Wert von 3.74 a.u. liegt dabei etwa 6% unter dem experimentellen Wert. Ein großer Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) deutet darauf hin, daß das As Dimer sehr stabil ist.

**As<sub>3</sub>**

Das Arsen Trimer konnte experimentell in Gasphasen-Ladungstransfer-Reaktionen nachgewiesen werden [55]. Theoretisch wurde dieser Cluster mittels SCF-LDA und HF-CI Methoden von Jones [50], Igel-Mann *et al.* [51] und Balasubramanian *et al.* [52] untersucht. Übereinstimmend mit diesen Rechnungen finden wir, daß im gleichseitigen Dreieck ( $D_{3h}$  Struktur,  $r = 4.40$  a.u.) das HOMO doppelt entartet ist.<sup>2</sup> Eine Jahn-Teller Störung führt daher zu einem leichten Absenken der Energie und es ergeben sich zwei energetisch nahezu entartete gleichschenklige Dreiecke ( $C_{2v}$ ) als Grundzustand. Die Energiedifferenz dieser beiden Dreiecke zum gleichseitigen Dreieck bestimmen wir in exzellenter Übereinstimmung mit Jones [50] zu 0.1 eV. Die Geometrien der beiden stabilsten Konfigurationen ( $\alpha = 54.6^\circ$ ,  $r = 4.16$  a.u. und  $\alpha = 66.3^\circ$ ,  $r = 4.68$  a.u.) sind dabei ebenfalls nahezu mit den von Jones [50] ( $\alpha = 55.6^\circ$ ,  $r = 4.21$  a.u. und  $\alpha = 65.4^\circ$ ,  $r = 4.64$  a.u.) bestimmten identisch. Bei Jones ist dabei die zweite Struktur mit 0.01 eV leicht stabiler, bei Balasubramanian *et al.* [52] beträgt  $\Delta E = 0.05$  eV. In unseren Rechnungen finden wir ebenfalls diese Reihenfolge mit  $\Delta E = 0.03$  eV.<sup>3</sup> Die lineare Kette ergibt sich bei uns als metastabiler Cluster, allerdings schon 1 eV über dem Grundzustand.

**As<sub>4</sub>**

Da As<sub>4</sub> als häufigste Komponente im Arsendampf zwischen 400K und 850K vorkommt [56, 57], wurde dem Tetramer besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Gasphasen-Beugungs-Experimente von Morino *et al.* [58] finden ein Tetraeder mit einem interatomaren Abstand von  $r = 4.602 \pm 0.008$  a.u. als stabilste Konfiguration. Dies wurde durch LSD Rechnungen bestätigt, die Bindungslängen zwischen 4.613 a.u. [59] und 4.56 a.u. [50] erhalten, während CI Rechnungen etwas längere Abstände zwischen 4.73 a.u. [54] und 4.67 a.u. [51] liefern. In unseren DFTB Rechnungen finden wir ebenfalls ein Tetraeder mit einer Seitenlänge von  $r = 4.60$  a.u. als Grundzustand. Das große Gap, welches sogar größer als beim Dimer ist, zeichnet diese Struktur als besonders stabil aus: Die Arsen Atome sind dreifach koordiniert und bilden jeweils ein „lone pair“, welches mit zwei Elektronen besetzt wird. Weiterhin finden wir eine „Dach“-artige Struktur ( $C_{2v}$ , Abb. 3.2.3(a)) als lokales Minimum ( $\Delta E = 1.2$  eV). Diese Konfiguration kommt als Ligand in organometallischen Molekülen vor. Das sehr kleine Gap deutet aber auf eine instabile Struktur als isolierter Cluster hin. Ein Quadrat ( $r = 4.41$  a.u.), welches jedoch schon 1.5 eV über dem Grundzustand liegt, bildet eine weitere metastabile Konfiguration. In diesem Cluster ist das höchste besetzte Molekülorbital aufgrund der Symmetrie der Struktur entartet.

<sup>2</sup>Dies gilt aufgrund der Symmetrie dieser Struktur in jedem Fall.

<sup>3</sup>Gleichzeitig ist dies auch ein Hinweis darauf, daß die Berücksichtigung des Spins (entsprechend den *ab initio* Rechnungen) für diese Konfigurationen nicht wesentlich zu sein scheint.

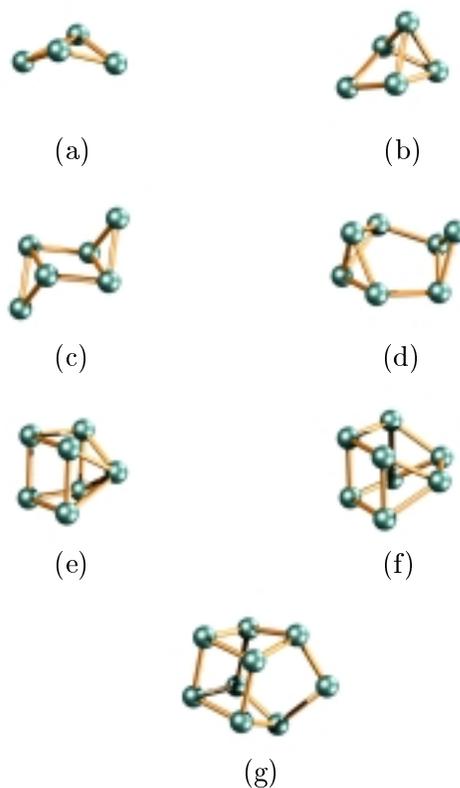


Abbildung 3.2.3: Gleichgewichtsstrukturen für Arsen Cluster.

### $\text{As}_5$

Für den  $\text{As}_5$  Grundzustand ergibt sich in unseren Rechnungen, in Übereinstimmung mit Jones [50], die in Abb. 3.2.3(b) dargestellte  $C_{2v}$  Struktur. Ein leicht gestörtes Pentagon, eine planare  $C_{2v}$  Struktur mit Bindungslängen zwischen 4.40 a.u. und 4.49 a.u. und das reguläre Pentagon ( $D_{5h}$ ,  $r=4.55$  a.u.) bilden nahezu isoenergetische metastabile Konfigurationen 0.8 eV über der stabilsten Struktur.

### $\text{As}_6$

Die DFTB Rechnungen für den  $\text{As}_6$  Cluster liefern eine Reihe lokaler Minima in der Energiefläche. Die tiefstliegende Konfiguration ist eine  $D_{3h}$  Struktur (Trigonales Prisma). Das reguläre planare Hexagon ( $D_{6h}$ ) liegt 2.74 eV darüber. Weitere lokale Minima werden durch eine Z-Struktur (Abb. 3.2.3(c)) und ein gestörtes Oktaeder (Bindungslängen zwischen 4.52 und 5.12 a.u.) mit  $\Delta E = 2.1$  eV bzw.  $\Delta E = 4.5$  eV gebildet.

### $\text{As}_7$

Entsprechend Jones [50] finden wir eine  $C_s$  Struktur (Abb. 3.2.3(d)) als lokales Minimum in der Energiefläche. Jedoch haben wir in weiteren Untersuchungen mit der DFTB Methode ein mit einem Adatom versehenes Prisma ( $C_{2v}$ , Abb. 3.2.3(e)) als 0.3 eV stabilere Konfiguration erhalten.

**As<sub>8</sub>**

Für As<sub>8</sub> ergibt sich nach unseren Rechnungen eine kubische Struktur ( $O_h$ ,  $r=4.58$  a.u.) als stabilste Geometrie. Jones [50] sagt diese Struktur ebenfalls voraus, jedoch nur als lokales Minimum. Eine Struktur der Form Abb. 3.2.3(f) ist nach seinen Berechnungen deutlich stabiler. In unseren Untersuchungen liegt diese Konfiguration jedoch 0.37 eV über dem kubischen Grundzustand. Diese Reihenfolge spiegelt sich auch im deutlich größeren Abstand zwischen HOMO und LUMO bei der „Würfel“-Struktur wieder.

**As<sub>9</sub>**

Wie zu erwarten, ergeben sich auch für As<sub>9</sub> eine große Anzahl lokaler Minima in der Energiefläche. Die Geometrie, welcher der niedrigsten bestimmten Energie für As<sub>9</sub> entspricht, ist in Abb. 3.2.3(g) dargestellt. Diese Struktur gewinnt man, in dem man auf die kubische As<sub>8</sub> Struktur ein Adatom aufbringt, das eine Bindung zwischen 2 Atomen überbrückt.

### 3.3 Einige Beispiele für Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> und Al<sub>n</sub>As<sub>m</sub> Cluster

Beim epitaktischen Wachstum von GaAs werden in der Gasphase auch heteronukleare Cluster gebildet, die einen Einfluß auf das Wachstum des Kristalls haben können. Wie auch für die homonuklearen Cluster hat daher auch das Interesse an Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> Strukturen erheblich zugenommen. Experimente an Gasphasen Clustern für GaAs [39, 60, 61] zeigen dabei interessante Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum kristallinen Material, insbesondere haben Messungen der Reaktivität von einfach ionisierten Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> Clustern gezeigt, daß sich eine alternierende Anordnung von Ga und As für  $n > 3$  ergeben muß und daß die Struktur dieser Cluster „Teilen der Oberfläche“ gleicht. Im folgenden haben wir daher versucht, einige kleine Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> Cluster zu charakterisieren.

Für die binären Cluster existieren natürlich eine große Anzahl möglicher Isomere. Die Zahl der bevorzugten (energetisch günstigen) Geometrien wird jedoch durch die chemischen Bindungseigenschaften der beteiligten Atome erheblich reduziert. In unseren Rechnungen sind wir daher von einigen hochsymmetrischen Clustern und Modellen, die von Andreoni [62] vorgeschlagen wurden, ausgegangen.

**Ga<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>As<sub>2</sub>**

Für den kleinsten bisher untersuchten heteronuklearen GaAs Cluster erhalten wir die gleiche, wie von Andreoni [62] mittels einer *ab initio* Methode berechnete, ebene Rhombusstruktur, mit einer alternierenden Anordnung der Atome an den Ecken, als stabilste Konfiguration. In diesem Cluster sind die As-As Bindungen klar bevorzugt (4.44 a.u.), was einem Vorschlag von Balasubramanian [63, 64] entspricht, und der As-Ga-As Bindungswinkel ergibt sich zu  $\approx 51^\circ$  ( $\approx 52^\circ$  in [62]). Eine weitere planare Struktur (Abb. 3.3.4(a)) bildet ein lokales Minimum für Ga<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ( $\Delta E = 0.21$  eV). Die energetisch günstigste dreidimensionale Anordnung bildet eine „Dach“-Struktur, welche jedoch 1.4 eV über dem Grundzustand liegt.

In unseren Rechnungen ergibt sich, daß die gleichen Strukturen wie für Ga<sub>2</sub>As<sub>2</sub> auch lokale Minima auf der Al<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Energiefläche entsprechen. Die energetische Reihenfolge ist jedoch

verändert. So bildet nun die in Abb. 3.3.4(a) dargestellte Struktur die Minimalenergie-Konfiguration. Die Al–Al, Al–As und As–As Bindungen ergeben sich zu 5.04 a.u., 5.24 a.u. bzw. 4.40 a.u. . Der planare Rhombus, welcher für  $\text{Ga}_2\text{As}_2$  den Grundzustand bildet, liegt jetzt 0.2 eV höher als die stabilste Konfiguration.

### **Ga<sub>3</sub>As<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>As<sub>3</sub>**

In Übereinstimmung mit Andreoni [62] finden wir zwei tiefliegende Zustände ( $\Delta E \approx 0.27$  eV) für das Hexamer. Die energetisch günstigere Struktur kann als gestörtes Oktaeder bezeichnet werden (Abb. 3.3.4(b)). Die As–As Bindungen werden wiederum klar favorisiert. Die Ga–Ga und Ga–As Bindungen unterscheiden sich nur leicht. Die zweite, prismatische Struktur ist in Abb. 3.3.4(c) dargestellt. Auch in dieser Konfiguration ergeben sich die gleichen Unterschiede im Verhältnis der Bindungslängen. Es fällt jedoch auf, daß sich eine Ga–As Bindung bildet, die nahezu den Ga–As Kristallabstand aufweist. In beiden Strukturen alterniert die Ga–As Anordnung nicht, ein As Atom hat zwei nächste As Nachbarn. Dies ist konsistent mit Hinweisen aus Experimenten an einfach geladenen Clustern [62].

Die gleichen Geometrien und die selbe energetische Reihenfolge ergibt sich auch bei der Untersuchung des  $\text{Al}_3\text{As}_3$  Clusters.

### **Ga<sub>2</sub>As<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>As<sub>4</sub>**

Unsere DFTB Rechnungen ergeben einen Oktaeder als Grundzustandsgeometrie für  $\text{Ga}_2\text{As}_4$ , Abb. 3.3.4(d). Die As–As Bindungen sind mit 4.53 a.u. wieder deutlich kürzer als die Ga–As Bindungen 5.56 a.u. Als weiteres lokales Minimum erhalten wir ein gestörtes Pentagon über das ein Ga Atom plaziert wird. Diese Struktur liegt 0.63 eV über dem Grundzustand. In dieser Konfiguration bilden Ga–As Bindungen, die gegenüber den As–As Bindungen leicht bevorzugt sind. Das im Vergleich zur Grundzustandskonfiguration kleinere Gap gibt einen zusätzlichen Hinweis, warum dieser Cluster energetisch ungünstiger ist.

Wie schon bei anderen stöchiometrischen Verhältnissen, erhalten wir auch hier die gleichen Isomere und die gleiche energetische Anordnung für das  $\text{Al}_2\text{As}_4$  Hexamer, wie für den  $\text{Ga}_2\text{As}_4$  Cluster.

### **Ga<sub>4</sub>As<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>As<sub>2</sub>**

Für den  $\text{Ga}_4\text{As}_2$  Cluster finden wir ein gestörtes Oktaeder als Grundzustand (Abb. 3.3.4(e)), der im Gegensatz zu  $\text{Ga}_2\text{As}_4$  eine andere Anordnung der Atome aufweist. Die As–As Bindung ist wiederum wesentlich kürzer, als die anderen auftretenden Bindungen. Ga–Ga und Ga–As Bindungslängen unterscheiden sich wiederum nur wenig. Auch für den  $\text{Ga}_4\text{As}_2$  Cluster finden sich wieder eine Reihe von lokalen Minima in der Energiefläche. An dieser Stelle sei nur die stabilste lineare Struktur, eine lineare Kette mit einer nichtalternierenden Ga–As-Anordnung, erwähnt, die allerdings 4 eV über dem Grundzustand liegt.

Die tiefstliegende Struktur für  $\text{Al}_4\text{As}_2$  ist nahezu identisch mit der von  $\text{Ga}_4\text{As}_2$ . Die meisten der metastabilen Isomere, welche für  $\text{Ga}_4\text{As}_2$  untersucht wurden, finden sich auch in der gleichen Geometrie für  $\text{Al}_4\text{As}_2$ . Allerdings ist die energetische Reihenfolge bei diesen metastabilen Zuständen im Vergleich zum  $\text{Ga}_4\text{As}_2$  leicht verändert.

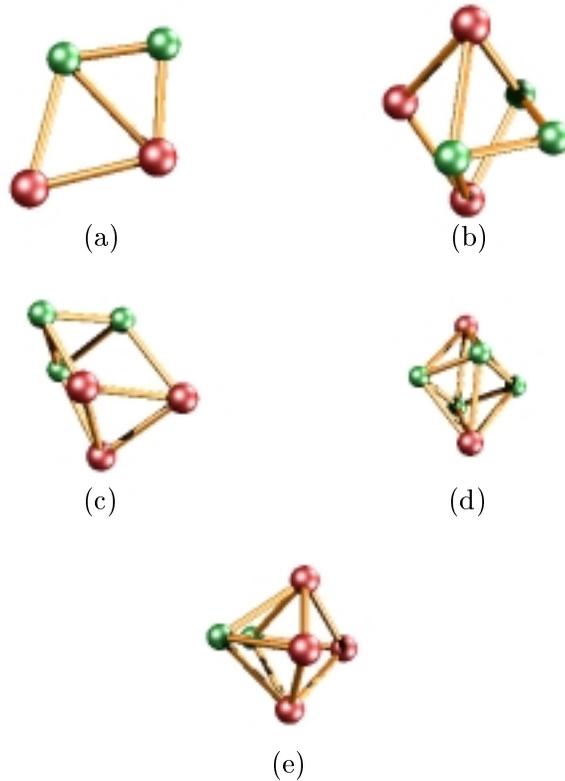


Abbildung 3.3.4: Stabile Strukturen für GaAs. (grün: As, rot: Ga)

### 3.4 Zusammenfassung

Mit der Untersuchung kleiner Cluster konnte gezeigt werden, daß die Standard-DFTB Methode in der Lage ist, Minimalenergiestrukturen mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die an die von *ab initio* Methoden heranreicht. Abweichungen sind bei kleinen Clustern vor allem durch die Berücksichtigung der Spinwechselwirkung in den *ab initio* Methoden zu erklären, sowie durch die Verwendung einer minimalen Basis innerhalb der DFTB Methode.<sup>4</sup> Obwohl wir mit der Standard-DFTB schon sehr gute Ergebnisse erhalten, hat sich bei der Behandlung von Oberflächen und Defekten im GaAs herausgestellt, daß sich einige Strukturen erst durch die Verwendung der ladungselbstkonsistenten DFTB richtig beschreiben lassen. Auch für die Berechnung der Clustergeometrien sind unter Benutzung der SCC-DFTB Methode weitere Verbesserungen zu erwarten. Unter anderem können sich auch bessere Ergebnisse bei homonuklearen Systemen dadurch ergeben, daß der Ladungstransfer zwischen unterschiedlich koordinierten Atomen besser beschrieben wird. So wurden einige ausgewählte Cluster nach der Fertigstellung der SCC-DFTB erneut untersucht und zum Teil eine bessere Übereinstimmungen mit Experimenten oder Theorie gefunden, als dies mit der Standard DFTB der Fall war. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß mit der SCC-DFTB Methode ein Werkzeug zur Verfügung steht, das mit hoher Genauigkeit die theoretische Untersuchung von GaAs-Strukturen unterschiedlichster Geometrie gestattet.

<sup>4</sup>Bei der Untersuchung von SiN Clustern hat sich in *ab initio* Studien gezeigt, daß erst die Berücksichtigung des Spins und eine große Basis zur Darstellung der Wellenfunktionen die richtigen Minimalenergie-Strukturen liefern [65]. So liegt die dabei gefundene lineare Kette als stabilste Struktur für Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in DFTB Rechnungen erheblich zu hoch.

# Kapitel 4

## Periodische Systeme

### 4.1 Der ideale Kristall: Das Blochsche Theorem

In dieser Arbeit werden hauptsächlich periodische Strukturen betrachtet. Im folgenden sollen daher die theoretischen Grundlagen zur Behandlung dieser Systeme dargestellt werden.

Seien  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  die Basisvektoren eines Kristallgitters, dann läßt sich jeder Vektor  $\underline{R}_l$  der einen ausgezeichneten Gitterpunkt (Ursprung des Koordinatensystems) mit irgendeinem anderen äquivalenten Gitterpunkt verbindet, in der Form schreiben:

$$\underline{R}_l = \sum_{\nu=1}^3 l_\nu \underline{a}_\nu \quad \text{mit } l_\nu \in \mathcal{Z} \quad (4.1.1)$$

$\nu = 1, 2, 3$  zählt die drei (nicht notwendig orthogonalen) Raumrichtungen durch. Es erweist sich als zweckmäßig für die folgenden Rechnungen ein zu  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  reziprokes System von Basisvektoren  $\underline{b}_1, \underline{b}_2, \underline{b}_3$  einzuführen mit der Festsetzung:

$$\begin{aligned} \underline{b}_1 &= \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{(\underline{a}_2 \times \underline{a}_3) \cdot \underline{a}_1}, & \underline{b}_2 &= \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{(\underline{a}_3 \times \underline{a}_1) \cdot \underline{a}_2}, \\ \underline{b}_3 &= \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{(\underline{a}_1 \times \underline{a}_2) \cdot \underline{a}_3}. \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

Offenbar ist

$$\underline{b}_\nu \underline{a}_\mu = \delta_{\nu\mu}. \quad (4.1.3)$$

Es werden in Zukunft häufig reziproke Gittervektoren der folgenden Form verwendet:

$$\underline{K}_n = 2\pi \sum_{\nu=1}^3 n_\nu \underline{b}_\nu \quad \text{mit } n_\nu \in \mathcal{Z}. \quad (4.1.4)$$

Betrachtet werden jetzt Lösungen  $\psi(\underline{r})$  (der Spinindex und der Index  $i$  werden im folgenden zur Schreibvereinfachung weggelassen) der Einteilchen Schrödinger-Gleichung (2.2.31). Die  $\psi(\underline{r})$  sind also Lösungen von  $\mathbb{H}\psi = E\psi$  mit  $\mathbb{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\underline{r})$  und  $V(\underline{r}) = V_{ext}(\underline{r}) + V_H(\underline{r}) + V_{XC}(\underline{r})$ . Im idealen Kristall ist  $V(\underline{r})$  nun raumperiodisch, d.h.

$$V(\underline{r} + \underline{R}_l) = V(\underline{r}). \quad (4.1.5)$$

Da keine Stelle  $\underline{r} + \underline{R}_l$  von  $\underline{r}$  ausgezeichnet ist, muß also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi(\underline{r})|^2$  die gleiche Eigenschaft haben!

$$|\psi(\underline{r} + \underline{R}_l)|^2 = |\psi(\underline{r})|^2 \quad (4.1.6)$$

und ebenso die zugehörige Stromdichte<sup>1</sup>:

$$\underline{j}(\underline{r} + \underline{R}_l) = \underline{j}(\underline{r}), \quad (4.1.7)$$

mit  $\underline{j} = \frac{\hbar}{i2m_0}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{2m_0} |\psi(\underline{r})|^2 \nabla \phi(\underline{r})$ , wo  $\phi(\underline{r})$  definiert ist durch:  $\psi(\underline{r}) = |\psi(\underline{r})| e^{i\phi(\underline{r})}$ .

Wertet man (4.1.6) und (4.1.7) aus, dann erhält man

$$\psi(\underline{r}) = \overbrace{|\psi(\underline{r})| e^{i\tilde{\phi}(\underline{r})}}^{u(\underline{r})} e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}}, \quad (4.1.8)$$

wobei  $u(\underline{r}) = u(\underline{r} + \underline{R}_l)$  ebenfalls raumperiodisch ist. Aus der Form (4.1.8) folgt dann das sogenannte „**Bloch'sche Theorem**“ [66]:

$$\psi(\underline{R}_l + \underline{r}) = \psi(\underline{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{R}_l}, \quad (4.1.9)$$

welches besagt, daß die Wellenfunktion beim Fortschreiten um einen Gittervektor im Gitter nur die Phase ändert. Zu beachten ist, daß  $\underline{k}$  ein (noch) unbestimmter und von den reziproken Vektoren zu unterscheidender Vektor ist.

Setzt man (4.1.8) in die Kohn–Sham Gleichung ein, so ergibt sich nach der Berechnung von  $(\nabla^2 u e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}})$  eine effektive Differentialgleichung für  $u(\underline{r})$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbb{H}}u(\underline{r}) &= \left( \epsilon - \frac{1}{2}k^2 \right) u(\underline{r}) \\ \text{mit } \tilde{\mathbb{H}} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \underline{k} \cdot \underline{\mathbb{P}} + V(\underline{r}). \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Also muß wegen  $\tilde{\mathbb{H}} = \tilde{\mathbb{H}}(\underline{k})$  auch  $u$  eine Funktion von  $\underline{k}$  sein. Zukünftig wird daher geschrieben

$$\psi(\underline{k}, \underline{r}) = u(\underline{k}, \underline{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}} \quad (4.1.11)$$

mit der gitterperiodischen Funktion  $u$

$$u(\underline{k}, \underline{r} + \underline{R}_l) = u(\underline{k}, \underline{r}). \quad (4.1.12)$$

## 4.2 Periodische Randbedingungen

Betrachtet man ideale Kristalle, so ist der Einfluß der Oberfläche auf das Volumen verschwindend gering. Für die theoretische Behandlung ist es daher wünschenswert die Kristalle ohne echte Oberflächen, d.h. unendlich ausgedehnt, zu beschreiben.

Zur Vermeidung echter Oberflächen denke man sich ein Kristall–Parallelepiped definiert durch drei Paare paralleler Flächen, die senkrecht zu  $\underline{b}_1, \underline{b}_2, \underline{b}_3$  liegen und den Abstand

<sup>1</sup>Diese Bedingung wird häufig in der Literatur nicht angegeben. Ohne diese kann aber der spezielle (lineare) Ansatz für den Phasenfaktor  $(\underline{k} \cdot \underline{r})$  nicht begründet werden.

$L_1, L_2, L_3$  voneinander haben. Die zugehörige Anzahl von Gitterzellen längs der Richtungen  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  zwischen den Ebenen eines Paares sei  $N_1, N_2, N_3$ .

Wenn der Kristall außerhalb dieses Parallelepipeds („künstlich“) periodisch fortgesetzt wird, dann gibt es in dem „Aufvolumen“ des betrachteten Epipeds keine ausgezeichneten Atome bzw. Zellen (wenn eine Gitterzelle mehr als ein Atom enthält). Die Zustände  $\psi(\underline{k}, \underline{r})$  müssen dann die Eigenschaft haben, daß sie in den einander entsprechenden Punkten eines Ebenenpaares gleiche Werte annehmen.<sup>2</sup> So muß z.B. für zwei solche Punkte  $\underline{r}$  und  $\underline{r} + N_1 \underline{a}_1$  auf dem Ebenenpaar senkrecht zu  $\underline{b}_1$  gelten:

$$\psi(\underline{k}, \underline{r} + N_1 \underline{a}_1) = \psi(\underline{k}, \underline{r}). \quad (4.2.13)$$

Diese Gleichung wird als periodische Randbedingung oder auch „**Born- von Kármánsche Randbedingung**“ bezeichnet.

Verwendet man das Ergebnis (4.1.11) und schreibt

$$\underline{k} = \sum_{\nu=1}^3 \hat{K}_\nu \underline{g}_\nu \quad (4.2.14)$$

mit  $\underline{g}_\nu = \frac{\underline{b}_\nu}{|\underline{b}_\nu|}$  den Einheitsvektoren des reziproken Gitters so kann man zeigen, daß gelten muß:

$$\hat{K}_\nu = \frac{2\pi}{L_\nu} n_\nu |\underline{b}_\nu| |\underline{a}_\nu| \quad \text{mit } n_\nu \in \mathcal{Z}. \quad (4.2.15)$$

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind also bei periodischen Randbedingungen nur für eine diskrete Menge von  $\underline{k}$ -Vektoren definiert. (Es ist ersichtlich, daß die  $\underline{k}$ -Vektoren bei größeren Zellen immer dichter liegen und bei unendlichem Kristall in ein Kontinuum übergehen.)

### 4.3 $\Gamma$ -Punkt Approximation für große Superzellen

Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für einen idealen (unendlich ausgedehnten) Kristall muß man entsprechend dem Bloch-Theorem die Eigenwerte zu jedem festen  $\underline{k}$ -Punkt berechnen. Demzufolge ist dann für die Berechnung physikalischer Größen, wie der Dichte oder der Gesamtenergie, eine Integration über den gesamten  $\underline{k}$ -Raum notwendig.

Man kann nun zwei Vektoren  $\underline{k}, \underline{k}'$  betrachten, die der Bedingung  $\underline{k}' = \underline{k} + \underline{K}_n$  mit einem beliebigen reziproken Gittervektor  $\underline{K}_n$  genügen. Man sagt, zwei solcher Gittervektoren sind äquivalent, denn offensichtlich genügt der Phasenfaktor im Bloch-Theorem der Bedingung  $e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_i} = e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}_i}$  für jeden Gittervektor  $\underline{R}_i$ . Daraus folgt, daß es ausreicht, nur die inäquivalenten  $\underline{k}$ -Vektoren innerhalb der sogenannten „ersten Brillouin-Zone“ zu betrachten. Dies bedeutet, bei der Berechnung von physikalischen Größen muß praktisch nur über die erste Brillouin-Zone integriert werden. Man kann weiterhin zeigen, daß die prinzipiell unendliche Anzahl von  $\underline{k}$ -Vektoren in der ersten Brillouin-Zone reduziert werden kann auf endliche Sätze ausgewählter Vektoren [67, 68, 69] über die dann aufsummiert wird.

In den in dieser Arbeit angeführten Rechnungen zur Gesamtenergie und Strukturrelation ist jedoch die folgende Tatsache ausgenutzt worden: Verdoppelt man die Größe der

---

<sup>2</sup>Dies ist eine Forderung, die zusätzlich zur der im Bloch-Theorem beschriebenen Gleichheit von Dichte und Stromdichte an jedem äquivalenten Gitterpunkt gestellt wird.

betrachteten Gitterzelle z.B. in einer Dimension, wird damit gleichzeitig der entsprechende reziproke Gittervektor und daher die Brillouin–Zone in dieser Dimension halbiert. Das heißt ein Vektor im  $\underline{k}$ –Raum (z.B. der  $\Gamma$ –Punkt mit  $\underline{k} = (0, 0, 0)$ ) hat nun schon nach der Hälfte der ursprünglichen Entfernung im  $\underline{k}$ –Raum einen äquivalenten Vektor.<sup>3</sup> Es ist also gleichwertig zur genauen Beschreibung des periodischen Kristalls viele  $\underline{k}$ –Vektoren in der ersten Brillouin–Zone einzubeziehen oder eine entsprechend große Gitterzelle zu wählen. (Was auch sofort anschaulich zu verstehen ist.) In unseren Gesamtenergie–Rechnungen und Strukturrelaxationen haben wir stets nur den  $\Gamma$ –Punkt einbezogen und die Gitterzelle so groß gewählt, daß die Energie bezüglich der Größe der Zelle konvergiert war. Details zu der Wahl der Zellengröße finden sich in den einzelnen Kapiteln.

Weiterhin werden in dem von uns verwendeten Verfahren die Wellenfunktionen nach lokalen atomaren Basisfunktionen entwickelt (wobei die Gesamtwellenfunktion natürlich wieder das Bloch–Theorem erfüllen muß):

$$\psi(\underline{k}, \underline{r}) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} \sum_{\underline{P}_\alpha} C_{\underline{P}_\alpha}(\underline{k}) \Phi_\alpha(\underline{r} - \underline{P}_\alpha) \quad . \quad (4.3.16)$$

Hierbei sind  $\Phi_\alpha$  die atomaren Basisfunktionen des Atoms am Ort  $\underline{P}_\alpha$  und die  $C_{\underline{P}_\alpha}(\underline{k})$  die  $\underline{k}$ –abhängigen Entwicklungskoeffizienten.

Zur Berechnung der Energie der Atome in der Gitterzelle müßten wir praktisch über alle Atome in allen anderen Zellen aufsummieren. Wir nutzen jedoch das exponentielle Abfallen der Basisfunktionen aus, um eine Grenze zu definieren, ab der die Wechselwirkung Null gesetzt werden kann. Es werden dementsprechend dann nur Gitterzellen bis zu diesem Abstand von der „Aufzelle“ einbezogen.<sup>4</sup> Im folgenden wird die  $\underline{k}$ –Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten und der Faktor  $e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}$  weggelassen, da bei den Rechnungen (wie oben erwähnt) nur der Punkt  $\underline{k} = (0, 0, 0)$  einbezogen wurde.

## 4.4 Die SCC–DFTB für periodische Systeme

Für periodische Systeme ergeben sich bei der Auswertung des Ausdrucks (2.4.47) Probleme, die hier im folgenden behandelt werden sollen. Berechnet man den Energiebeitrag aus (2.4.47) der Atome in der Superzelle, dann müßte man über alle Atome, die mit diesen Atomen wechselwirken, aufsummieren (siehe Kapitel 4.3), d.h. auch über sämtliche Atome in allen umgebenden Superzellen und damit praktisch über unendlich viele Atome. Diese Summen sind aber jeweils nicht absolut konvergent, d.h. ihr Wert hängt von der Anordnung der Summanden ab. Ihre Berechnung ist deshalb nicht trivial.

Allerdings läßt sich, wie aus Gleichung (2.4.48) hervorgeht,  $\gamma_{IJ}$  in einen langreichweitigen Term  $\left(\frac{1}{R}\right)$  und einen kurzreichweitigen Teil  $[S(u_I, u_J, R_{IJ})]$  zerlegen. Betrachtet man den Beitrag aus (2.4.47) des Atoms  $I$  in der Superzelle, so ergibt sich ( $\Delta q_I$  wird zur Schreibvereinfachung weggelassen):

$$\sum_J \Delta q_J \gamma_{IJ} = \sum_{\underline{G}} \sum_L^{N_K} \Delta q_L \gamma_{IL} = \sum_{\underline{G}} \sum_L^{N_K} \Delta q_L \left( \frac{1}{R_{IL}} - S(u_I, u_L, R_{IL}) \right) , \quad (4.4.17)$$

<sup>3</sup>Man könnte auch sagen, daß dieser Vektor nun einen äquivalenten Vektor in der ursprünglichen Brillouin–Zone hat.

<sup>4</sup>Langreichweitige Coulomb–Wechselwirkungen, wie sie im ladungsselbstkonsistenten Schema unserer Methode auftreten, werden durch die sogenannten Ewald–Summen im Prinzip über unendlich viele Gitterzellen berücksichtigt. (Siehe folgender Abschnitt)

wobei  $\sum_{\underline{G}}$  die Summe über alle Gittervektoren und  $L$  die Atome in der betrachteten Aufzelle bezeichnen. Der kurzreichweitige Term fällt nun, entsprechend den Gleichungen (A.5) und (A.6), exponentiell ab, was eine einfache Summation über alle wechselwirkenden Atome gestattet. Der langreichweitige Term wird mit Hilfe der sogenannten Ewald-Summen ausgewertet. Wird die Position des  $L$ -ten Atoms als Summe aus Gittervektor und relativer Position in der Zelle geschrieben ( $\underline{r}_L = \underline{G} + \underline{s}_L$ ), so nimmt der langreichweitige Teil in Gleichung (4.4.17) die Form an:

$$\sum_{\underline{G}} \sum_L^{N_K} \Delta q_L \frac{1}{R_{IL}} = \sum_L^{N_K} \Delta q_L \sum_{\underline{G}}^{\underline{G} \neq (\underline{r}_I - \underline{s}_L)} \frac{1}{|\underline{r}_I - (\underline{G} + \underline{s}_L)|} = \sum_L^{N_K} \Delta q_L \Phi(\underline{r}_I - \underline{s}_L). \quad (4.4.18)$$

Hierbei ist  $\Phi$  als Potential eingeführt, welches sich umformen läßt zu [70, 71]:

$$\Phi(\underline{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\underline{K} \neq 0} \frac{e^{-\frac{K^2}{4\epsilon^2}} e^{i\underline{K} \cdot \underline{r}}}{|\underline{K}^2|} + \sum_{\underline{G}} \frac{1 - \text{erf}(\epsilon|\underline{G} - \underline{r}|)}{|\underline{G} - \underline{r}|} - \frac{\pi}{\Omega\epsilon^2} \text{ für } \underline{r} \neq 0 \quad (4.4.19)$$

und

$$\Phi(\underline{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\underline{K} \neq 0} \frac{e^{-\frac{K^2}{4\epsilon^2}} e^{i\underline{K} \cdot \underline{r}}}{|\underline{K}^2|} + \sum_{\underline{G}} \frac{1 - \text{erf}(\epsilon|\underline{G} - \underline{r}|)}{|\underline{G} - \underline{r}|} - \frac{\pi}{\Omega\epsilon^2} - \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \text{ für } \underline{r} = 0, \quad (4.4.20)$$

wobei  $\Omega$  das Volumen der Zelle,  $\text{erf}$  die sogenannte error-Funktion und  $\epsilon$  ein Parameter, der die Konvergenz der Summen bestimmt, sind.  $\Phi(\underline{r})$  beschreibt damit das Potential einer periodischen Ladungsverteilung einer positiven Einheitsladung (am Ort 0) mit einer negativen Hintergrundladung, so daß das mittlere Potential Null ist. Da  $\sum_L \Delta q_L$  für neutrale Systeme immer Null ergeben muß, heben sich die Hintergrundladungen gerade auf und es ergibt sich exakt das Potential für diese Ladungsverteilung in (4.4.18).

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß mit der speziellen Wahl von  $\gamma_{IJ}$ , d.h. einem exponentiell abfallenden kurzreichweitigen Term, und mit Hilfe der Ewald-Summen, die Berücksichtigung von Ladungstransfer-Effekten mit Gleichung (2.4.47) für periodische Systeme möglich ist [31].

Für die Berechnung der Kräfte sind noch die Ableitungen der Ewald-Summen zu bilden, welche sich zum Beispiel in [27] finden.

Die mit Hilfe der SCC-DFTB erzielten Ergebnisse und Verbesserungen gegenüber der Standard DFTB werden in den nächsten Kapiteln ausführlich dargestellt.



## Kapitel 5

# Die Parallele Implementierung der SCC-DFTB

Die hier vorgestellte SCC-DFTB Methode erlaubt bei ihrer Implementierung auf Standard-Workstations mit 128 MByte Speicherplatz die Berechnung von Systemen mit  $\sim 500$  Atomen, was einer Größe der Hamilton- und Überlappmatrizen von  $2000 \times 2000$  Elementen entspricht.<sup>1</sup>

Wie schon erwähnt, ist mittlerweile auch für *ab initio* Verfahren mit einfachen Näherungen, wie der Verwendung von Pseudopotentialen, die Behandlung von Systemen mit bis zu 300 Atomen möglich. Dies wird dadurch erreicht, daß man diese Verfahren auf parallel arbeitenden Höchstleistungsrechnern implementiert. Dabei kann ein Programm gleichzeitig von mehreren Prozessoren bearbeitet werden und damit seine Rechenzeit erheblich verkürzen und gleichzeitig auf einen vergrößerten Speicher zugreifen. Damit können Problemstellungen *ab initio* behandelt werden, die bis dahin den approximativere Methoden, wie z.B. tight binding, vorbehalten waren. Es ist es aber immer noch schwierig, mit *ab initio* Methoden eine große Anzahl von Konfigurationen für ein gegebenes System in vernünftigen Zeiten zu untersuchen, also statistische Aussagen zu treffen. Zudem gibt es auch einen großen Bedarf an Methoden, die in der Lage sind, sehr große Systeme mit ausreichender Genauigkeit zu charakterisieren.

Das Ziel sollte also sein, die SCC-DFTB Methode ebenfalls auf parallele Systeme zu portieren, um ihre Leistungsfähigkeit durch den Einsatz dieser Rechenkapazität weiter zu erhöhen. Mit der dadurch erzielten wesentlichen Verkürzung der Rechenzeit können Probleme behandelt werden, bei denen es notwendig ist, eine große Anzahl von Konfigurationen zu untersuchen. Hierzu zählen das Studium der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche und der Diffusion von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen. Gleichzeitig wird auch die Behandlung von Systemen mit weit über 1000 Atomen möglich und damit die Untersuchung von Leerstellenclustern aus bis zu 14 Vakanzen. Daneben erlaubt die parallelisierte Methode, technologisch relevante Probleme, wie Punktdefekte im Spannungsfeld von ausgedehnten Defekten, Oberflächenstufen und große biologische Systeme in zukünftigen Arbeiten zu untersuchen.

Eine wichtige Voraussetzung bei der Implementierung der SCC-DFTB Methode ist, daß sich die zeitaufwendigen Rechenschritte gut parallelisieren lassen. Dafür bildet die Überführung der entsprechenden Gleichungen in Operationen der linearen Algebra

---

<sup>1</sup>Die Zeit für eine Diagonalisierung liegt in diesem Fall bereits bei mehr als einer Stunde.

die Grundlage. Die parallele Implementierung geschieht dann mit Hilfe von Software-Bibliotheken für die komplexen mathematischen Probleme der Matrixdiagonalisierung und Matrixmultiplikation für parallele Rechner. Hierbei wurde auf die frei zugänglichen ScaLAPACK, PBLAS und BLACS Bibliotheken zurückgegriffen, was neben einer hohen Effizienz auch eine einfache Installation auf anderen parallelen Rechnern gewährleistet [72].

## 5.1 Mathematische Vorbetrachtungen

Innerhalb der SCC-DFTB Methode skalieren das generalisierte Eigenwertproblem (2.4.51), die Berechnung der Mulliken-Ladungen (2.4.50), der Kräfte<sup>2</sup> (2.4.53) und der Einteilchenenergien (2.4.54) mit  $M^3$ , wobei  $M$  die Anzahl der Basisfunktionen ist. Dies bedeutet, daß bei der Berechnung dieser Ausdrücke jeweils  $M^3$  Schleifen mit den entsprechenden mathematischen Operationen durchlaufen werden müssen und die Rechenzeit damit ebenfalls mit  $M^3$  ansteigt. Alle anderen Ausdrücke können mit  $O(M)$  oder  $O(M^2)$  Operationen berechnet werden und beanspruchen daher für große Systeme im Vergleich zu den  $O(M^3)$  Schleifen kaum Rechenzeit. Die erwähnten Gleichungen stellen daher den rechenzeitaufwendigen Teil der Methode dar und sollen durch eine Parallelisierung effizienter gelöst werden.

Während nun auf Einprozessor-Workstations diese Gleichungen direkt entsprechend den Formeln (2.4.51), (2.4.50), (2.4.53) und (2.4.54) eingegeben werden können, ist eine derartige Implementierung für Parallelrechner nicht mehr sinnvoll. Bei diesen Rechnern ist es entscheidend, die zeitaufwendige Kommunikation zwischen den einzelnen Prozessoren möglichst gering zu halten, um eine hohe Effektivität des Programms zu gewährleisten. Dazu werden wir die Gleichungen (2.4.51), (2.4.50), (2.4.53) und (2.4.54) in Operationen der lineare Algebra überführen, welche sich gut Parallelisieren lassen. Wie in aktuellen Arbeiten [73, 74, 75, 76, 77] gezeigt wurde, stellt die parallele Implementierung jedoch ein komplexes mathematisches Problem dar und es ist daher für uns unumgänglich, speziell entwickelte Bibliotheken für lineare Algebra Routinen (PBLAS) zu benutzen.

Das generalisierte Eigenwertproblem (2.4.51) wird in Matrix-Schreibweise zu:

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i, \quad (5.1.1)$$

wobei  $\mathbf{H}$  die Hamiltonmatrix,  $\mathbf{S}$  die Überlappmatrix und  $\mathbf{C}_i$  die Eigenvektoren sind.

Zur Berechnung der Mulliken-Ladungen nutzen wird die Tatsache aus, daß für nichtperiodische Systeme und bei Verwendung der  $\Gamma$ -Punkt Näherung für periodische Strukturen die Eigenvektoren  $c_{\mu\nu}$  reell sind. Gleichung (2.4.50) vereinfacht sich daher zu:

$$q_I = \sum_{\mu \in I} \sum_{\delta} \sum_i^M n_i c_{\mu i} S_{\mu\delta} c_{\delta i}. \quad (5.1.2)$$

Führt man nun eine Diagonalmatrix  $\mathbf{O}$  ein, die die Besetzungszahlen  $n_i$  enthält, und weiterhin die Matrix der Eigenvektoren  $\mathbf{C}$  der Eigenvektoren  $\mathbf{C} = (C_1, \dots, C_M)$ , so kann man (5.1.2) transformieren zu:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot (\mathbf{C} \cdot \mathbf{O})^T = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^T. \quad (5.1.3)$$

---

<sup>2</sup>Beachtet man, daß die Anzahl der Atome  $N$  mit der Anzahl der Basisfunktionen  $M$  durch einen Faktor verknüpft sind, dann ergibt sich für die Kräfte nach (2.4.53) ein Skalenverhalten von  $M^3$ . Da die Kräfte aber für alle  $N$  Atome berechnet werden müssen, würde das ganze Problem mit  $\text{const.} \cdot M^4$  skalieren. Es läßt sich aber zeigen (Anhang A.1), daß aufgrund von Symmetrieüberlegungen das Problem der Kraftberechnung auf  $M^3$  reduziert werden kann.

Die Matrix  $\mathbf{Q}$  enthält dabei die Ladungen *pro Orbital*  $q_\mu$  in ihrer Diagonalen. Die Mulliken-Ladung pro Atom  $I$  ergibt sich in diesem Fall einfach als die Summe über alle Orbitale, die zu diesem Atom gehören ( $q_I = \sum_{\mu \in I} q_\mu$ ).

Der erste Term in der Gleichung (2.4.54) ( $\mathbf{E}^{\text{1st}}$ ) für die atomaren Energiebeiträge kann analog zu den Mulliken-Ladungen umgeschrieben werden, wobei  $\mathbf{O}$  die Diagonalmatrix der Besetzungszahlen und  $\mathbf{C}$  die Matrix der Eigenvektoren darstellen:

$$\mathbf{E}^{\text{1st}} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} \cdot (\mathbf{C} \cdot \mathbf{O})^{\mathbf{T}} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^{\mathbf{T}}, \quad (5.1.4)$$

$\mathbf{E}^{\text{1st}}$  ist wiederum eine Diagonalmatrix mit den Energiebeiträgen der einzelnen Orbitale. Die Energie eines einzelnen Atoms erhält man durch Aufsummation der Energiebeiträge aller Orbitale, welche zu diesem Atom gehören, plus den atomspezifischen zweiten und dritten Termen in Gleichung (2.4.54). Diese letzten beiden Terme sind dabei nicht rechenzeitaufwendig, skalieren nur linear mit  $N_K$  und brauchen deshalb nicht speziell behandelt werden.

Um die Kräfte zu berechnen definieren wir zunächst die Hilfsmatrizen  $\mathbf{DH}^{\mu s}$  und  $\mathbf{DS}^{\mu s}$ :

$$\begin{aligned} DH_{\delta\nu}^{\mu s} &= \left[ \frac{\partial H_{\delta\nu}^0}{\partial \vec{R}_{\mu s}} + \frac{1}{2} \frac{\partial S_{\delta\nu}}{\partial \vec{R}_{\mu s}} \sum_L^{N_{\text{nuc}}} (\gamma_{KL} + \gamma_{JL}) \Delta q_L \right], \quad \delta \in K, \quad \nu \in J, \quad \text{und} \\ DS_{\delta\nu}^{\mu s} &= \frac{\partial S_{\delta\nu}}{\partial \vec{R}_{\mu s}}, \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

wobei  $s = x, y, z$  die Raumrichtung und  $\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\mu s}}$  die Ableitung nach den Koordinaten des  $\mu$ -ten Orbitals (nicht des Atoms!) in Richtung  $s$  bezeichnen. Um wiederum den Gradienten für das gesamte Atom  $I$  zu bekommen, muß über alle Ableitungen, die zu den einzelnen Orbitalen dieses Atoms gehören, aufsummiert werden.

Damit ergibt sich der erste Term in (2.4.53) zu:

$$\sum_i n_i \mathbf{C}_i^{\mathbf{T}} (\mathbf{DH}^{\mu s} - \varepsilon_i \mathbf{DS}^{\mu s}) \mathbf{C}_i. \quad (5.1.6)$$

Der zweite und dritte Term in Gleichung (2.4.53) sind nicht rechenzeitaufwendig. Die einzelnen Beiträge in diesen beiden Termen werden jeweils auch nur auf dem Prozessor berechnet, der dem entsprechenden Atom zugeordnet ist.

In Formel (5.1.6) ist nun zu beachten, daß die Matrizen  $\mathbf{DS}^{\mu s}$  und  $\mathbf{DH}^{\mu s}$  fast vollständig leer sind und nur in der Spalte/Reihe Beiträge haben, in denen das Orbital  $\mu$  auftaucht. Wir vereinfachen daher die Matrix-Vektor Multiplikationen mit diesen nahezu leeren Matrizen in Glg. (5.1.6) zu effizienteren Ausdrücken. Dazu setzen wir zur vereinfachten Schreibweise  $\mathbf{X} = \mathbf{DH}^{\mu s}$ . (Im Falle von  $\mathbf{X} = \mathbf{DS}^{\mu s}$  wird die Vereinfachung völlig identisch ausgeführt.) Nur die  $\mu$ -te Reihe und die  $\mu$ -te Spalte von  $\mathbf{X}$  haben von Null verschiedene Einträge, da alle anderen Elemente unabhängig von der Position des Orbitals  $\mu$  sind, d.h.  $X_{\delta\nu} = 0$  für  $\delta \neq \mu$  und  $\nu \neq \mu$ . Wir haben deshalb<sup>3</sup>:

$$\sum_i n_i C_i^{\mathbf{T}} \begin{pmatrix} & & X_{1\mu} & & \\ & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \\ X_{\mu 1} & \dots & X_{\mu\mu} & \dots & X_{\mu M} \\ & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} & \\ & & X_{M\mu} & & \end{pmatrix} C_i = \sum_i n_i C_i^{\mathbf{T}} \begin{pmatrix} X_{1\mu} c_{\mu i} \\ \dots \\ \sum_{\delta} X_{\mu\delta} c_{\delta i} \\ \dots \\ X_{M\mu} c_{\mu i} \end{pmatrix} \quad X_{\mu\mu} \neq 0$$

<sup>3</sup>Beachte: Für  $\delta = \nu$  sind  $H_{\delta\nu}^0$  und  $S_{\delta\nu}$  konstant. Daher ist die Ableitung  $X_{\delta\nu}$  ebenfalls Null.

$$\begin{aligned}
\sum_i n_i \left( \sum_\delta c_{i\delta}^T X_{\delta\mu} c_{\mu i} + c_{i\mu}^T \sum_\delta X_{\mu\delta} c_{\delta i} \right) &= 2 \sum_i n_i c_{\mu i} \sum_\delta (X_{\delta\mu} c_{\delta i} + X_{\mu\delta} c_{\delta i}) = \\
2 \sum_i n_i c_{\mu i} X_{\mu*} \cdot c_{*i} &= 2 \sum_i (\mathbf{X} \cdot \mathbf{C})_{\mu i} (\mathbf{C} \cdot \mathbf{O})_{\mu i} = \\
2 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{C})_{\mu*} \cdot (\mathbf{C} \cdot \mathbf{O})_{*\mu}^T &= 2 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^T)_{\mu\mu}
\end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet die Abkürzung  $X_{\mu*} \cdot c_{*i}$  das Skalarprodukt  $\sum_{j=1}^M X_{\mu j} \cdot c_{ji}$ . Entsprechend dieser Umformung ist es daher ausreichend, nur die Diagonalelemente des Matrixprodukts

$$\hat{\mathbf{X}}^s \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^T \quad (5.1.7)$$

für jede Richtung  $s = x, y, z$  zu berechnen. Dabei ist  $\hat{\mathbf{X}}^s$  eine i. allg. vollbesetzte (d.h. dichte) Matrix, die jedoch für große Systeme in eine Matrix mit einer relativ großen Anzahl leerer Einträge übergeht (siehe Abschnitt 5.4). Für  $1 \leq \mu \leq M$  treten in der  $\mu$ -ten Reihe von  $\hat{\mathbf{X}}^s$  die Ableitungen von den Matrixelementen von  $\mathbf{H}$  auf, welche das  $\mu$ -te Orbital enthalten. Diese Ableitungen werden durch die Verrückung des  $\mu$ -ten Orbital in  $s$  Richtung gebildet:

$$(\hat{X}^s)_{\mu\nu} = \frac{\partial \langle \mu | \mathbf{H} | \nu \rangle}{\partial R_{\mu s}}. \quad (5.1.8)$$

Die gleiche Umformung läßt sich vollständig auch für  $\mathbf{X} = \mathbf{D}\mathbf{S}^{\mu s}$  mit

$$(\hat{X}^s)_{\mu\nu} = \frac{\partial \langle \mu | \nu \rangle}{\partial R_{\mu s}} \quad (5.1.9)$$

ausführen. Da in der Gesamtformel zur Berechnung des Gradienten (5.1.6) aber zusätzlich der Faktor  $\varepsilon_i$  auftritt, erhält man in diesem Fall analog zu (5.1.7):

$$\hat{\mathbf{X}}^s \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{C}^T, \quad (5.1.10)$$

wobei  $\mathbf{V}$  die Diagonalmatrix ist, die mit den Eigenwerten  $\varepsilon_i$  besetzt wird.

In den Gleichungen für die Berechnung der Mulliken-Ladung, der Kräfte und der atomaren Energiebeiträge tritt jedesmal der Faktor  $\mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^T$  auf, der somit nur einmal berechnet werden muß und immer wieder verwendet werden kann.

Der Aufbau der Hamiltonmatrix nach Gleichung (2.4.52) würde ebenfalls mit  $M^3$  skalieren, da für alle  $M^2$  Matrixelemente jeweils eine Summe über  $N_K$  Atome zu bilden wäre, die den Ladungstransfer berücksichtigt. Tatsächlich läßt sich aber der Matrixaufbau weiter vereinfachen, indem man einen Vektor  $\mathbf{Z}$  einführt, der  $N_K$  Elemente enthält:

$$Z_i = \sum_L^{N_K} \gamma_{iL} \Delta q_L. \quad (5.1.11)$$

Mit diesem Vektor lassen sich die Hamiltonmatrixelemente nun schreiben:

$$H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0 | \varphi_\nu \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (Z_I + Z_J) \quad \mu \in I, \nu \in J, \quad (5.1.12)$$

womit der Matrixaufbau wieder mit  $M^2$  skaliert und sehr gut zu parallelisieren ist, da jeder Prozessor nur den von ihm verwalteten Teil der Gesamtmatrix zu berechnen hat. Die Berechnung von  $\mathbf{Z}$  in Gleichung (5.1.11) stellt eine Matrix-Vektor Multiplikation dar:  $\mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{D}\mathbf{Q}$ . Dafür werden wieder parallele Routinen der PBLAS Bibliothek verwendet. Es bleibt zu bemerken, daß die Berechnung der Elemente  $\gamma_{IJ}$  ( $\mathbf{\Gamma}$  Matrix) nur einmal pro SCC-Zyklus erfolgen muß, da die  $\gamma_{IJ}$  nur von den Atomentfernungen und den Hubbard-Parametern abhängen und sich diese während eines SCC-Zyklus nicht ändern.

## BCD von 12 Elementen auf 2 PE's

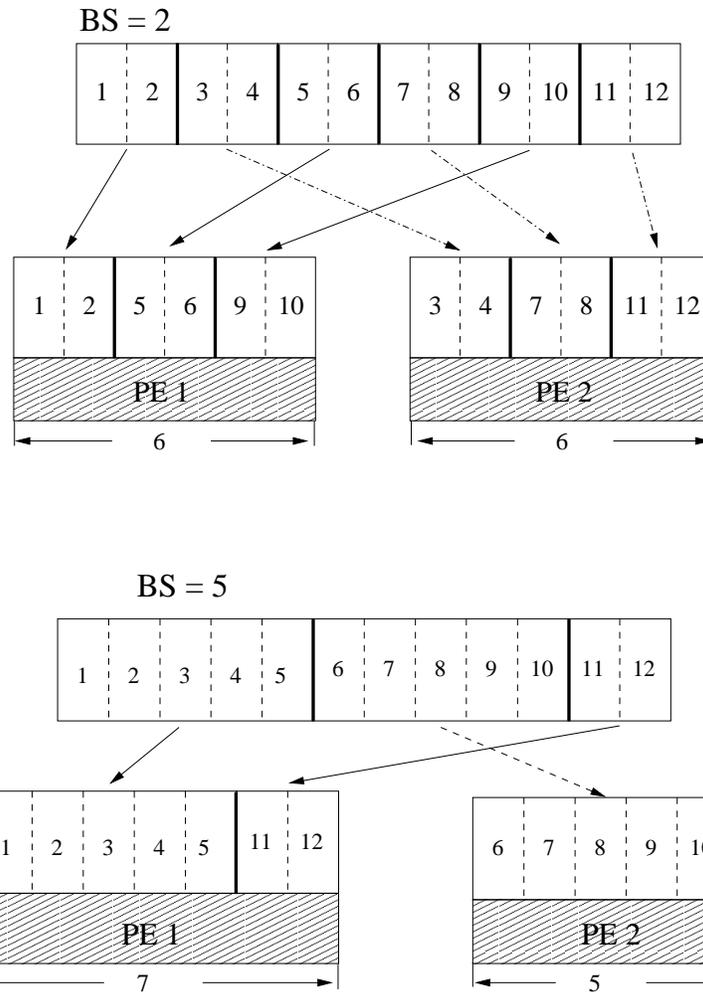


Abbildung 5.2.1: Block zyklische Verteilung in einer Dimension: Ein Vektor mit 12 Elementen wird auf ein Prozessorgitter mit zwei PE's aufgeteilt. Dabei wird im oberen Beispiel eine Blockgröße (BS) von zwei Elementen, im unteren eine Blockgröße von 5 Elementen verwendet.

## 5.2 Technik der Implementierung

Eine effiziente Parallelisierung basiert auf einer geeigneten Verteilung der Matrizen auf die verschiedenen Prozessoren (processing elements – PE's).<sup>4</sup> Da ausschließlich quadratische Matrizen in den von uns verwendeten Gleichungen (5.1.1), (5.1.3), (5.1.4), (5.1.7) und (5.1.10) auftreten, ordnen wir die verfügbaren Prozessoren ebenfalls in einem  $n \times n$  Gitter an. Außerdem führt diese Gitteranordnung zu einer guten Performance der Matrixoperationen, da alle Knoten gleichmäßig ausgelastet werden [73, 74].<sup>5</sup>

Um die ScaLAPACK und PBLAS Bibliotheken verwenden zu können, müssen die Zeilen

<sup>4</sup>In unserem Fall wird dadurch auch das sogenannte „load-balancing“, d.h. die gleichmäßige Auslastung aller zur Verfügung stehenden Prozessoren, bestimmt.

<sup>5</sup>Ein Nachteil, der durch diese Anordnung entsteht, ist, daß man nicht jede beliebige Anzahl von Prozessoren sinnvoll verwenden kann. Da typische Parallelcomputer aber häufig mit 4, 16, 64 oder 256 Prozessoren arbeiten, stellt dies jedoch in diesen Fällen keine Einschränkung dar.

und Spalten aller verwendeten Matrizen zu Blöcken zusammengefaßt und zyklisch auf das Prozessorgitter aufgeteilt werden (block cyclic distribution – BCD). Da bei uns sowohl die Matrizen als auch das Prozessorgitter quadratisch aufgebaut sind, ist die BCD für Reihen und Spalten identisch. Im folgenden wird zur anschaulichen Darstellung daher nur eine Dimension verwendet. Eine BCD für einen Vektor mit 12 Elementen auf ein Prozessorgitter mit zwei Elementen ist in Abb. 5.2.1 zu sehen. Im oberen Teil der Abbildung werden jeweils zwei Elemente des Vektors zu einem Block zusammengefaßt (block size  $[BS] = 2$ ), im unteren 5 Elemente. Es ist zu beachten, daß einzelne Elemente erst dann auf die nächste PE abgelegt werden dürfen (und sogar müssen), wenn auf der aktuellen PE die Elemente zu einem vollen Block aufgefüllt sind. Deshalb müssen die beiden einzelnen Elemente im unteren Beispiel zur ersten PE zugeordnet bleiben und können nicht auf beide PE's aufgeteilt werden.

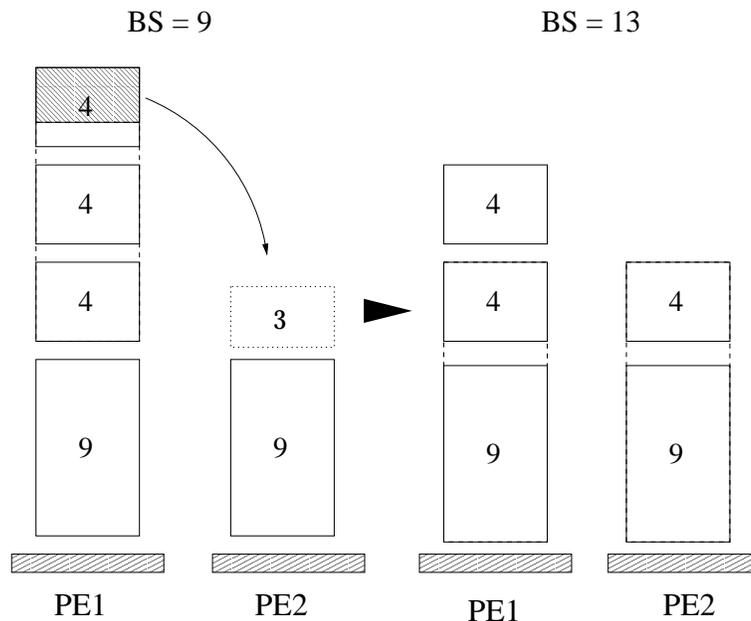


Abbildung 5.2.2: Zwei Atome mit *spd*-Basis (9 Basisfunktionen pro Atom) und drei Atome mit *sp*-Basis (4 Basisfunktionen pro Atom) sollen zwei PE's mittels einer BCD zugewiesen werden. Wählt man die Blockgröße als die größte Zahl von Basisfunktionen, die für ein Atom verwendet werden, (in diesem Fall 9) so führt dies zu einem Problem, da ein Atom mit 4 Basisfunktionen auf zwei PE's aufgeteilt werden müßte. Die Wahl von  $BS = 13$  löst das Problem.

Für unser spezielles Problem gilt es nun zu beachten, daß nicht jede beliebige Blockzerlegung der auftretenden Matrizen für ein gut strukturiertes und schnelles Programm sinnvoll ist. Die Speicherung aller Informationen für ein Atom auf nur einem Knoten gewährleistet jedoch eine einfache Programmstruktur und einen Geschwindigkeitsgewinn, da alle atomspezifischen Daten (wie z.B.  $\gamma_{AB}$ ) nur auf dem jeweiligen Knoten erzeugt werden müssen. Daher haben wir in diesem Fall natürlich vorgegebene Blockgrößen von 1 ( $1 \times 1$ ), 4 ( $4 \times 4$ ) und 9 ( $9 \times 9$ ) in einer (zwei) Dimension(en) abhängig von der Anzahl der Basisfunktionen (*s*, *sp* oder *spd*) für das betrachtete Atom, siehe Glg. (2.3.36). Es wäre daher wünschenswert einen Algorithmus zu finden, der eine BCD für die entsprechenden Matrizen mit den vorgegebenen Blockgrößen zu einem bestimmten Prozessorgitter automatisch generiert. Leider kann ein solcher allgemeiner Algorithmus nicht existieren, wie im folgenden Beispiel beschrieben

wird.<sup>6</sup> Für die Aufteilung von zwei Atomen mit *spd* Basis (9 Basisfunktionen) und drei Atomen mit *sp* Basis (4 Basisfunktionen) läßt sich keine Lösung für eine Aufteilung auf ein  $2 \times 2$  Prozessorgitter finden, wenn sich alle atomspezifischen Informationen nur auf einem Prozessor befinden sollen. Dies ist in Abb. 5.2.2 dargestellt. Sehr häufig kann dieses Problem durch die Wahl einer neuen Blockgröße gelöst werden, die sich als Linearkombination aller verwendeten natürlichen Blockgrößen ergibt  $BS = i \cdot 1 + j \cdot 4 + k \cdot 9$ . In dem Beispiel in Abb. 5.2.2 wird ebenfalls gezeigt, wie durch die neue Wahl von  $BS = 9 + 4 = 13$  eine BCD erzeugt werden kann, bei der alle atomspezifischen Informationen auf nur einem Prozessor zu finden sind. Die Technik der Linearkombination zusammen mit der Voraussetzung, daß die Anzahl der Atome wesentlich größer als die Anzahl der verwendeten Knoten ist, sollten nun eine BCD ermöglichen, bei der alle Atomdaten auf einer PE verwaltet werden können.

Der von uns verwendete Algorithmus untersucht daher zunächst, ob eine BCD mit den durch die verwendeten Atome vorgegebenen Blockgrößen möglich ist. Sollte dies nicht der Fall sein, wird eine neue Blockgröße dadurch bestimmt, daß die größtmögliche Anzahl von Atomen mit *spd* Basis ( $BS = 9$ ) und *sp* Basis ( $BS = 4$ ) auf die PE's aufgeteilt werden mit der Forderung, daß auf jedem Knoten die gleiche Anzahl von Atomen mit *sp* und *spd* Basis vorhanden sind. Das bedeutet, daß man jetzt auf *jedem* Knoten *j* *sp* Atome und *k* *spd* Atome hat. Die neue Blockgröße ergibt sich dann zu  $BS = j \cdot 4 + k \cdot 9$ . Danach wird versucht alle restlichen Atome entsprechend der neuen Blockgröße sinnvoll zu verteilen. Das Funktionieren dieses Algorithmus wurde bisher an einer großen Anzahl von Systemen mit minimaler *sp*-Basis (GaAs) und erweiterter *spd*-Basis (GaN) erfolgreich getestet.

### 5.3 Programmablauf

Die im vorigen Kapitel beschriebene Aufteilung der Atome auf die einzelnen Prozessoren wird außerhalb des eigentlichen SCC-DFTB Programmes vorgenommen. Diese Information wird an das Hauptprogramm übergeben, so daß sich damit der in Abb. 5.4.5 gezeigte endgültige Programmablauf für eine „conjugate gradient“ oder Molekulardynamik (MD) Strukturrelaxation ergibt. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, werden die rechenzeitintensiven Teile mit Hilfe der ScaLAPACK und PBLAS Bibliotheken implementiert, was eine hohe Transferabilität und Effektivität des Codes garantiert.

### 5.4 Effizienz des Parallelcodes und Ausblick

Wie in späteren Kapiteln gezeigt wird, liefert die SCC-DFTB Methode für Rekonstruktionen von GaAs Oberflächen Energien und Geometrien, die sehr gut mit plane-wave SCF-LDA Rechnungen übereinstimmen. Daher besteht eine mögliche Anwendung der SCC-DFTB Methode auf ausgedehnte Systeme mit einer großen Anzahl von unabhängigen Atomen in der Untersuchung von Stufen an Oberflächen. Die Effizienz des Parallelcodes wurde im Hinblick auf diese Anwendung für GaAs (100) Oberflächenzellen mit einer  $\alpha 2(2 \times 4)$  Rekonstruktion getestet. Die Zellen wurden dabei systematisch lateral vergrößert, um die verschiedenen zu testenden Systemgrößen zu erhalten. Ga und As Atome werden durch eine *sp* Basis modelliert (4 Basisfunktionen pro Atom). Für die Absättigung der hängenden Bindungen an der Unterseite der Oberflächenschicht wurde Pseudowasserstoff (mit einer *s* Wellenfunktion

---

<sup>6</sup>Wie sich leicht zeigen läßt, kann dieses Problem nur dann auftreten, wenn in einem System sowohl Atome mit *sp* Basis als auch mit *spd* Basis verwendet werden.

beschrieben) verwendet (siehe Anhang B). Die Geometrie wurde, wie üblich, durch eine „conjugate gradient“ Strukturrelaxation optimiert. In diesem Fall und für ein halbleitendes System werden im Mittel fünf SCC Iterationen/SCC Zyklus bis zur Konvergenz der Ladungen benötigt.

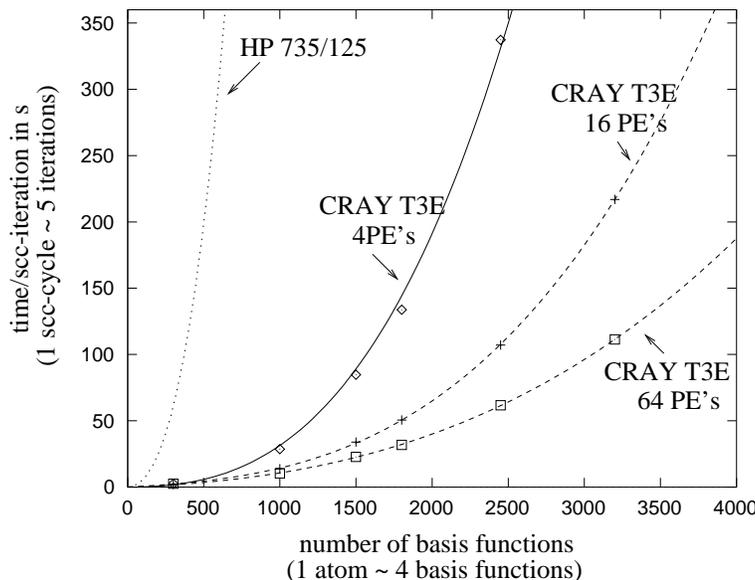


Abbildung 5.4.3: Skalierungsverhalten der SCC-DFTB Methode für eine Supercelle mit einer GaAs (100) Oberfläche.

In Abb. 5.4.3 ist die Rechenzeit für eine SCC-Iteration in Abhängigkeit von der Systemgröße dargestellt. Die diskreten Datenpunkte wurden an kubische Polynome angepaßt, da das Problem mit  $M^3$  skaliert (durchgezogene bzw. gepunktete Linien). Die Rechnungen wurden auf jeweils 4, 16 und 64 PE's auf einer Cray T3E ausgeführt. Zusätzlich sind noch (zum Vergleich) die Rechenzeiten auf einer typischen Workstation im Diagramm eingetragen. Wie man sehen kann erlaubt die Ausführung des Programms auf Parallelrechnern die Behandlung großer Systeme in vernünftigen Zeiten. Um die Skalierungseigenschaften der parallelen SCC-DFTB Methode zu untersuchen, vergleichen wir nun das Verhalten der angepaßten Polynome für eine große Anzahl von Basisfunktionen  $M$ . Das Verhältnis der führenden Polynomkoeffizienten ergibt sich für 4–16 (16–64) PE's zu  $16.4/5.1 = 3.2$  ( $5.1/1.4 = 3.6$ ). Dieses Ergebnis weicht nur wenig vom Idealwert 4 ab und deutet darauf hin, daß der Parallelisierungsgrad für große Systeme sehr hoch ist, d.h. die Zeit, die bei der Interprozessor-Kommunikation verloren geht, wird klein im Vergleich zur Gesamtrechenzeit. Andererseits sieht man in Abb. 5.4.3, daß die Gesamtrechenzeit für kleinere und mittlere Probleme sich nur um einen Faktor  $\sim 2$  oder sogar weniger verringert (z.B. Übergang von 16 zu 64 PE's bei einer Matrixgröße von  $3000 \times 3000$ ). Durch mehrere Referenzrechnungen haben wir gefunden, daß eine effektive Parallelisierung mit den von uns verwendeten ScaLAPACK Routinen für Probleme ab Matrixgrößen von  $\sim 500 \times 500$  / PE erzielt wird. Dies entspricht einer Gesamtmatrixgröße von  $1000 \times 1000$ ,  $2000 \times 2000$  und  $4000 \times 4000$  für jeweils 4, 16 und 64 PE's.

Der benötigte Speicherplatz pro Knoten skaliert mit  $C \sim \frac{M^2}{\sqrt{n_{PE}}}$ , wobei  $n_{PE}$  die Anzahl von verfügbaren Knoten bezeichnet. Unter Verwendung einer  $sp$  Basis zur Beschreibung der Atome und der Nutzung von 64 Knoten auf einer T3E mit 128 MByte/Knoten ist damit eine Untersuchung von Systemen mit  $\sim 2000$  Atomen möglich, bevor der verfügbare Speicherplatz ausgeschöpft ist.

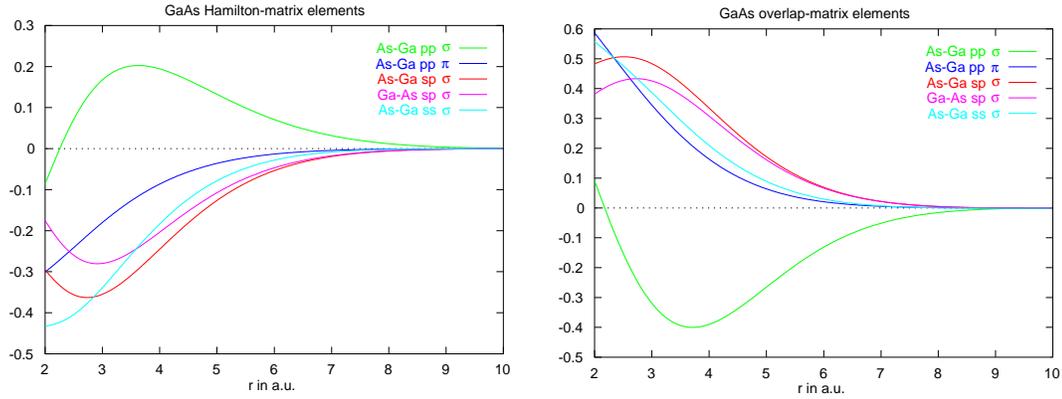


Abbildung 5.4.4: Reichweite für die GaAs Hamilton- und Überlappmatrixelemente.

Gegenwärtig werden bei der Implementierung der SCC-DFTB Methode ausschließlich Routinen für vollbesetzte Matrizen verwendet. Aufgrund des lokalisierten Charakters der verwendeten Atom-zentrierten Wellenfunktionen, nimmt der relative Anteil der besetzten Elemente in der Hamilton- und Überlappmatrix für große Systeme immer weiter ab.<sup>7</sup> Man sieht sogar, daß die Zahl von nichtleeren Elementen pro Zeile und Spalte bei Vergrößerung des Systems (der Matrix) einem konstanten Wert annimmt, der dem Wechselwirkungsradius des betrachteten Atoms entspricht. Die Reichweite der Wechselwirkung beträgt für die von uns verwendeten Wellenfunktionen  $\sim 5.5$  Å, siehe Abb. 5.4.4. Für ein ideales GaAs Gitter schließt das Wechselwirkungen bis zur dritten Nachbarschaftsschale ein, im Zinkblende Gitter also 28 Atome. Berücksichtigt man noch das Aufatom selbst, so ist die relative Anzahl wechselwirkender Atome durch  $B = \frac{29}{N_K} \cdot 100$  gegeben, wobei  $N_K$  die Gesamtzahl aller Atome im System ist. Dieser Größe entspricht auch die relative Anzahl an besetzten Elementen in der Hamilton- und Überlappmatrix. Bei wachsendem  $N_K$  werden die Matrizen also dünn besetzt, was im Englischen mit „sparse“ bezeichnet wird. Eine Berechnung der Matrixelemente für verschiedene Systemgrößen ergab die in Tabelle 5.4.1 aufgeführten Werte für die relative Anzahl besetzter Elemente. Daraus ergibt sich  $B = \frac{23.75}{N_K} \cdot 100$ . Die Differenz zum

Anzahl der Atome	relative Anzahl besetzter Elemente (%)
64	37.109
216	10.995
512	4.639
1000	2.375
1728	1.374

Tabelle 5.4.1: Relative Anzahl besetzter Elemente für verschiedene Systemgrößen im GaAs Gitter (würfelförmige Zelle).

theoretischen Wert ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Wechselwirkungen aus Symmetriegründen<sup>8</sup> Null ist und bei der Selbstwechselwirkung nur die Diagonale (in diesem Fall mit den Einteilchenenergien des freien Atoms) besetzt wird. Schätzt man also großzügig die Anzahl der mit einem Atom wechselwirkenden Nachbarn mit 50 Atomen ab, so erhält man

<sup>7</sup>Nach Gleichung (2.4.52) gehen die langreichweitigen Coulomb Wechselwirkungen multipliziert mit dem entsprechenden Überlappmatrixelement in die Hamiltonmatrix ein. Da diese Elemente ebenfalls exponentiell abfallen, ändert sich an der Anzahl der besetzten Hamiltonmatrixelemente nichts.

<sup>8</sup>So gibt es z.B. keinen Überlapp bei  $p_x$  und  $p_y$  Wellenfunktionen bei einem in z-Richtung liegenden Dimer.

für die relative „Sparseness“, d.h. die relative Anzahl unbesetzter Elemente in den Matrizen, die Formel:

$$S(\text{in } \%) = 100 - \frac{50}{N_K} \cdot 100. \quad (5.4.13)$$

Folglich sind bei Systemen mit mehr als 1000 Atomen die Matrizen schon zu über 95 % leer. Deshalb kann die Verwendung von sogenannten „Sparse Matrix“ Routinen die Ordnung des Problems von  $M^3$  auf  $M^2$  reduzieren und sowohl Rechenzeit– als auch Speicherplatzbedarf erheblich verringern. Da die Eigenvektoren benötigt werden (um z.B. die Mulliken–Ladungen und Kräfte zu berechnen), welche zumindest für periodische Systeme i. allg. nicht dünn besetzt sind, ist ein Skalieren mit  $M^2$  das beste, was man mit der traditionellen SCC-DFTB Methode erreichen kann. Ungeachtet dessen sollte aber mit der Verwendung von „Sparse Matrix“ Routinen die Untersuchung von Systemen in der Größenordnung von 10000 Atomen auf einem Parallelrechner möglich sein.

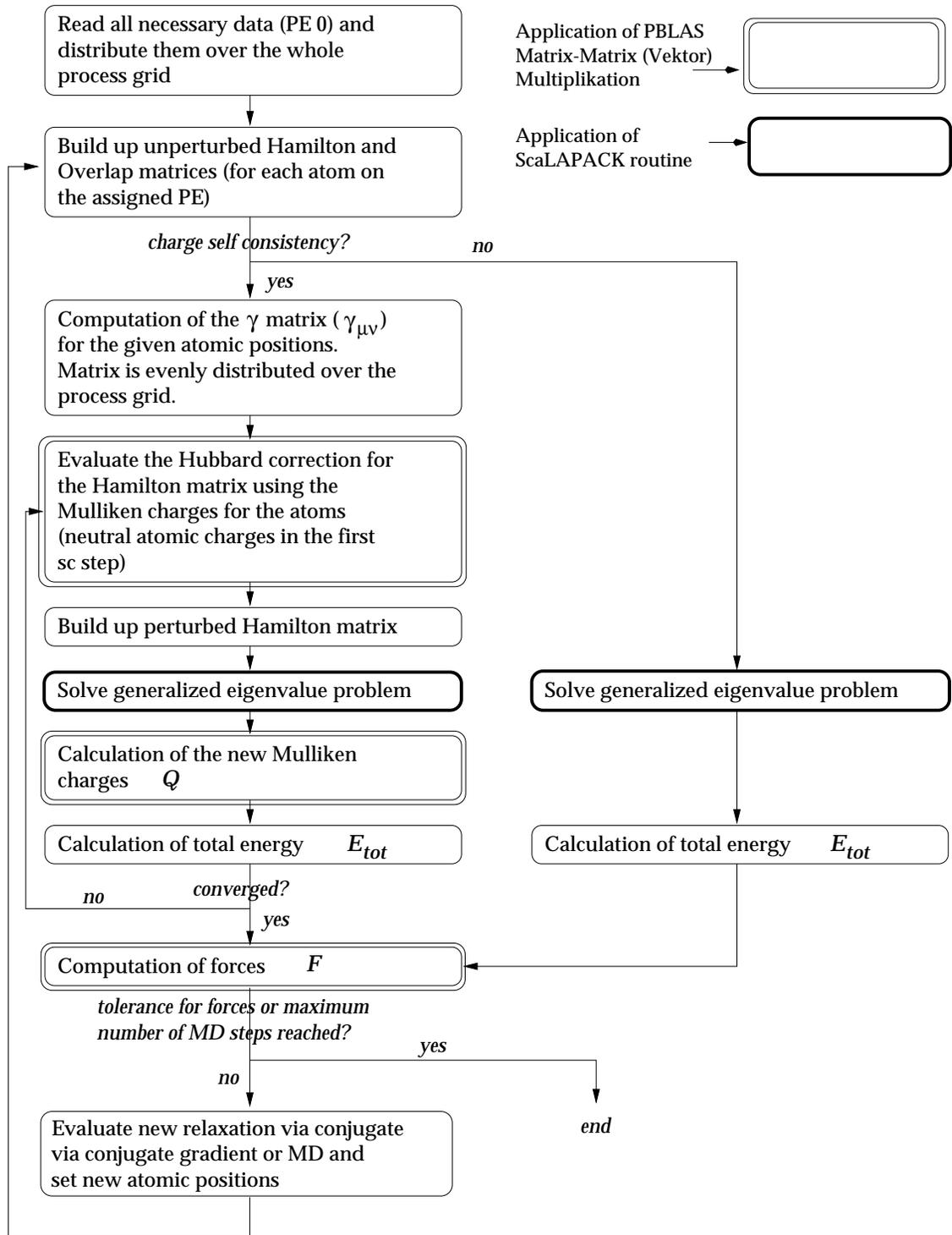


Abbildung 5.4.5: Programmfluß für eine „conjugate gradient“ (CG) oder Molekulardynamik (MD) Strukturrelaxation mit der SCC-DFTB Methode. Für die rechenzeitaufwendigen Schritte werden in der Parallelversion ScaLAPACK und PBLAS Routinen verwendet.



# Kapitel 6

## Der GaAs Kristall

Nach der erfolgreichen Behandlung von kleinen Molekülen sollte die (SCC-) DFTB Methode auf ausgedehnte periodische Strukturen in GaAs angewendet werden. Daher wurden zunächst einige Eigenschaften des GaAs Kristalls in Zinkblende ( $\beta$ ) Struktur untersucht.

In Abb. 6.0.1 ist die für  $\beta$ -GaAs berechnete Bandstruktur dargestellt. Zum Vergleich wurden daneben die Ergebnisse eines empirischen Tight Binding Verfahrens [78], bei dem die Parameter an ausgewählte Punkte der Bandstruktur angepaßt werden, und einer empirischen Pseudopotentialrechnung angegeben [79]. Für die mittels DFTB berechnete Bandstruktur ist zu bemerken, daß man im Unterschied zur Behandlung von Oberflächen und Defekten (siehe dort) keinen sichtbaren Unterschied erhält, wenn man die elektronischen Eigenschaften des Kristalls mittels ladungsselbstkonsistenter DFTB berechnet. Dies liegt am geringen Ladungstransfer zwischen den beiden Elementen im idealen Kristall und an der hohen Symmetrie dieser Struktur.

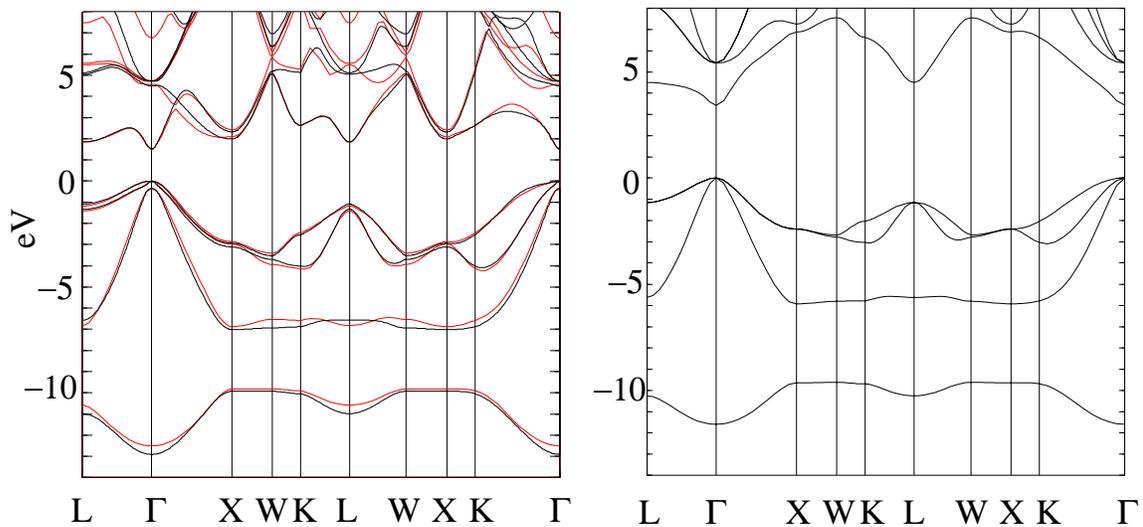


Abbildung 6.0.1: Bandstruktur von  $\beta$ -GaAs. Links: empirisches Tight Binding mit spds\* Basis (schwarz) und empirische Pseudopotentialrechnung (rot). Rechts: SCC-DFTB.

Im Vergleich zu den Referenzkurven in Abb. 6.0.1 fällt auf, daß der Verlauf der Valenzbänder für die DFTB Rechnung relativ gut übereinstimmt, wobei die Dispersion etwas zu schwach ist. Da wir jedoch eine minimale Basis für unsere Rechnungen benutzen, ergibt sich das Bandgap etwa einen Faktor zwei zu groß und der Verlauf der Leitungsbänder wird, wie erwartet, nicht mehr richtig beschrieben. Daher ist eine Charakterisierung der optischen und elektrischen Eigenschaften eines Systems, z.B. mit der dielektrischen Funktion in Festkörpern, nicht möglich. Durch eine Erweiterung der Basis, entsprechend empirischen Tight Binding Verfahren, könnten diese Eigenschaften jedoch sehr einfach (siehe Anhang D) innerhalb der SCC-DFTB Methode bestimmt werden. In Abb. 6.0.2 ist die DFTB Bandstruktur unter Verwendung einer erweiterten Basis zur Beschreibung der Ga und As Atome (4s4p4d5s5p) dargestellt. Dabei wurden die Einteilchenenergien der freien Atomorbitale nicht mehr mit einer *ab initio* Methode berechnet, sondern so gewählt, daß eine möglichst gute Übereinstimmung der berechneten mit einer Referenzbandstruktur erzielt wird.<sup>1</sup>

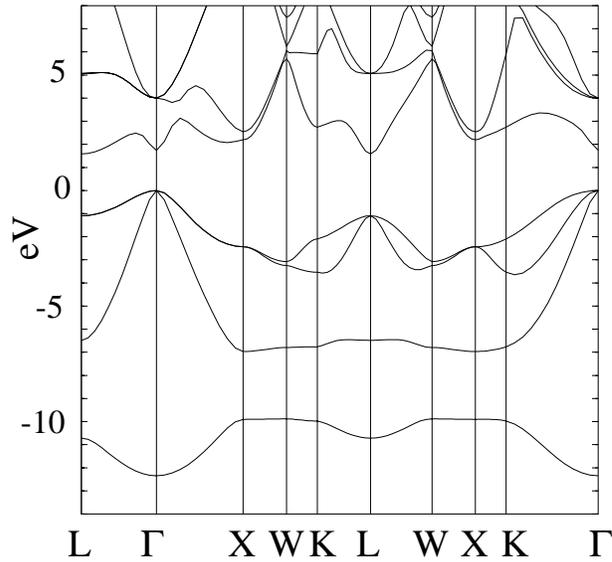


Abbildung 6.0.2: Bandstruktur von  $\beta$ -GaAs, berechnet mittels DFTB und einer erweiterten Basis (4s4p4d5s5p).

Dieses Verfahren entspricht in seinem Charakter schon sehr den empirischen Tight Binding Verfahren in dem die Parameter an eine Referenzbandstruktur angepaßt werden. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß im DFTB Verfahren immer noch explizit Wellenfunktionen vorhanden sind, während in Standard Tight Binding Methoden nur noch angepaßte Hamilton- und Überlappmatrixelemente verwendet werden. Ein Nachteil erweiterter Basissätze liegt jedoch in einer Vergrößerung der Matrix, was gleichzeitig einen höheren Rechenaufwand bedeutet. Es bietet sich daher an, zur Strukturrelaxation und Gesamtenergieberechnung eine minimale Basis zu verwenden und die elektrischen und optischen Eigenschaften danach in einem einzelnen Schritt mit erweiterter Basis zu berechnen. Dies soll Ziel einer künftigen Arbeit sein [79].

Neben der elektronischen Struktur ist die Beschreibung der Schwingungseigenschaften ein sehr gutes Maß für die Genauigkeit einer Methode. Insbesondere kann hierbei zusätzlich

<sup>1</sup>Im angegebenen Beispiel wurden für die Einteilchenenergien folgende Werte verwendet:

	$\epsilon^{4s}$	$\epsilon^{4p}$	$\epsilon^{4d}$	$\epsilon^{5s}$	$\epsilon^{5p}$
Ga	-0.2094 H	0.0575 H	0.4254 H	0.4946 H	0.9098 H
As	-0.3448 H	0.0396 H	0.8094 H	0.7964 H	0.9993 H

zur elektronischen Bandstruktur auch die Güte des repulsiven Potentials untersucht werden. Wir haben deshalb die Phonondispersion für den GaAs Kristall in einer 512 atomigen Zelle berechnet (für das theoretische Vorgehen siehe z.B. [80]).

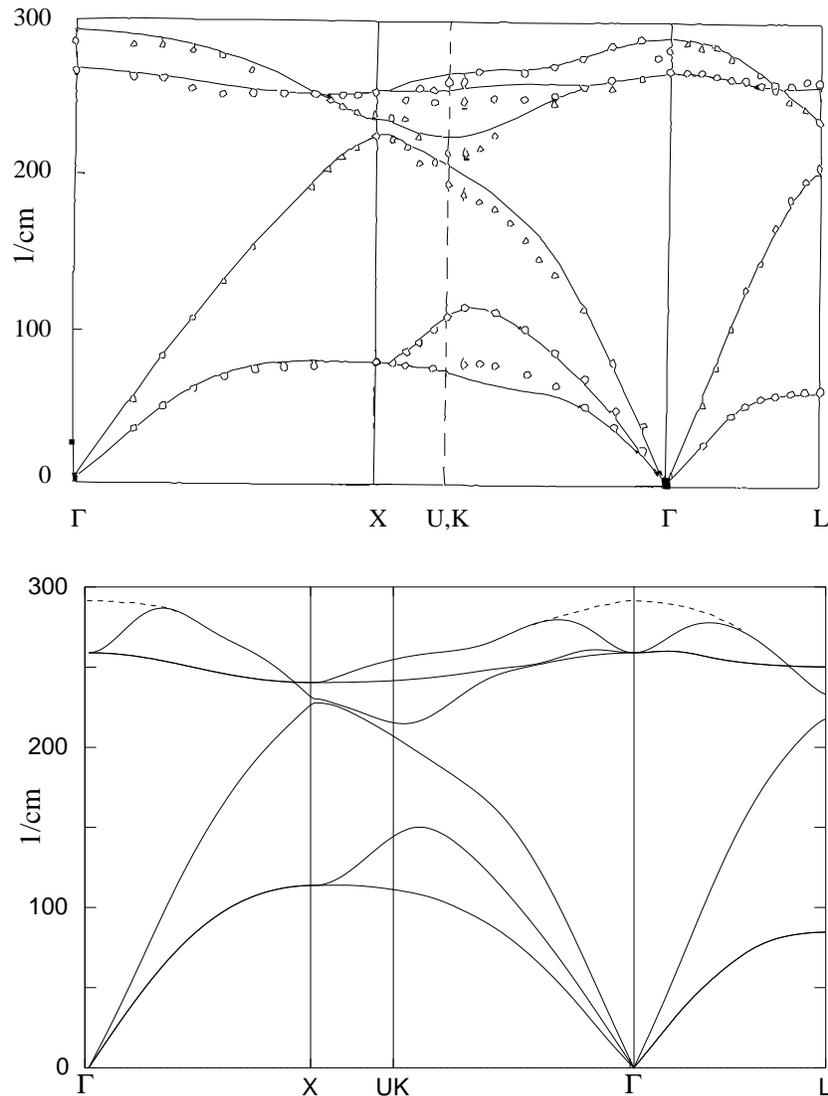


Abbildung 6.0.3: Phonondispersion von  $\beta$ -GaAs. Oben: gemessen mit Neutronendiffraktion (Punkte) und berechnet mit elfparametrigem rigid-ion Modell (durchgezogene Linien) [3]. Unten: berechnet mit SCC-DFTB.

Aufgrund der Polarität der Bindung im GaAs Kristall ergeben sich bei der Berechnung der Dispersionskurven in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes Schwierigkeiten. Die gegenläufige Bewegung der beiden Untergitter führt hier dazu, daß sich ein ausgedehntes elektrisches Feld ausbildet, in dem sich die einzelnen Atome bewegen. Dies resultiert in einer erhöhten Schwingungsfrequenz für die longitudinalen optischen (LO) Phononen. In Rechnungen kann man dies z.B. dadurch berücksichtigen, daß man ein zusätzliches äußeres elektrisches Feld einführt oder *alle* Atome entsprechend ihrer Schwingungsrichtung auslenkt.<sup>2</sup> In Abb. 6.0.3 wurde für die mit

<sup>2</sup>Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den zusätzlichen Coulomb-Beitrag direkt (unter Verwendung der effektiven Ladungen für die Atome) zu berechnen. In der dynamischen Matrix ergeben sich dann Terme, die der zweiten Ableitung der Ewald-Summe entsprechen.

SCC–DFTB Methode berechnete Dispersionskurve eine Approximation (gestrichelte Linie) für den LO Zweig in der Umgebung von  $\Gamma$  angegeben.

Beim Vergleich der SCC–DFTB Rechnung mit der Messung (Abb. 6.0.3) findet man wieder eine gute Übereinstimmung der beiden Kurven, wobei die Dispersion in der mit SCC–DFTB berechneten Kurve etwas zu stark ist. Allgemein kann man jedoch erwarten, daß mit Hilfe der verwendeten Parameter für die SCC–DFTB eine sehr gute Beschreibung der Kräfte im Kristall möglich ist.

# Kapitel 7

## Beschreibung ausgedehnter GaAs Strukturen

### 7.1 Stabilität von Oberflächen und Defekten

Bei der experimentellen Untersuchung von Oberflächen und Defekten ist es oft erforderlich, etwas über deren relative Stabilität untereinander in Abhängigkeit von der Umgebung (z.B. As oder Ga Überschuß beim GaAs Wachstum) oder den elektronischen Eigenschaften ( $p$ - oder  $n$ -Dotierung) des betrachteten Materials zu erfahren. So ist zum Beispiel während des Wachstums von GaAs auf einer  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche ein Wechsel von einer  $2 \times 2$  zu einer  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion beim Übergang von As- zu Ga-reichen Wachstumsbedingungen zu beobachten (Kapitel 8.4.2).

Verbunden damit ist das Problem, daß sich bei Gesamtenergie-Berechnungen zu unterschiedlichen Konfigurationen die Energien zu verschiedenen Strukturen mit unterschiedlicher Atomanzahl nicht mehr ohne weiteres vergleichen lassen. Es ist in diesem Fall notwendig, die chemische Umgebung der Oberfläche oder des Defektes zu berücksichtigen. Die Vorgehensweise hierbei soll zunächst an einem Beispiel erläutert werden:

#### Anschauliche Vorgehensweise

In unserem Beispiel betrachten wir eine beliebige, ideale GaAs Oberfläche und die gleiche Oberfläche mit einem zusätzlichen Ga Adatom. Zur ersten Oberfläche gehöre die Gesamtenergie  $E_1$  und zur zweiten die Gesamtenergie  $E_2$ . Diese beiden Oberflächenenergien lassen sich nun zunächst nicht vergleichen, da sie zu Systemen mit unterschiedlicher Atomanzahl gehören. Es bietet sich aber an, die erste Oberfläche so zu modellieren, daß ein zusätzliches Ga Atom „unendlich“ weit von dieser Oberfläche entfernt in die Rechnung mit einbezogen wird. Da dann wieder in beiden Fällen die gleiche Art und Anzahl von Atomen vorhanden wäre, ließen sich nun die beiden Gesamtenergien vergleichen. Allerdings ergibt sich hierbei ein weiteres Problem. Das zusätzliche Ga Atom, welches zur ersten Oberfläche hinzugenommen wird, kann auch in einem beliebigen System gebunden sein. Es würde also zusätzlich zu seiner Eigenenergie noch einen Beitrag aus Bindungsenergie und innerer Energie (druck- und temperaturabhängig) liefern. Wie groß dieser ist, hängt von der Art und den Eigenschaften des Systems (im weiteren chemische Umgebung der Oberfläche genannt) ab. Die-

ser Energiebeitrag des Ga entspricht dem chemischen Potential des Ga in diesem System.<sup>1</sup> Das chemische Potential des Ga Atoms ist nun kein fester Parameter. Es hängt von den Wachstumsparametern (d.h. der durch die Versuchsbedingungen eingestellten chemischen Umgebung: chemische Zusammensetzung, Druck und Temperatur) ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht gibt es jedoch Einschränkungen für den Wertebereich des chemischen Potentials von Ga (im folgenden mit  $\mu_{\text{Ga}}$  bezeichnet).

So wird durch das Gleichgewichtskriterium gefordert, daß das chemische Potential einer jeden Teilchensorte in allen Phasen, die im Gesamtsystem auftreten, gleich sein muß. Dies bedeutet für ein System aus dem Kristall GaAs im Gleichgewicht mit einem Teilchenreservoir für Ga und As, daß die Summe der chemischen Potentiale  $\mu_{\text{Ga}}$  und  $\mu_{\text{As}}$  gleich dem chemischen Potential eines GaAs-Paares aus der Kristallphase sein muß:<sup>2</sup>

$$\mu_{\text{Ga}}(p, T) + \mu_{\text{As}}(p, T) = \mu_{\text{GaAs}}^{\text{Krist}}(p, T) \quad (7.1.1)$$

Weiterhin folgt aus dem Gleichgewichtskriterium, daß die einzelnen Teilchensorten (im Kristall) in Phasen mit minimalem chemischen Potential auftreten müssen

$$\mu_{\text{Ga}} \leq \min_{\mathcal{P} \in \{\text{Phasen}\}_{\text{Ga}}} \mu_{\text{Ga}}^{\mathcal{P}} \quad (7.1.2)$$

$$\mu_{\text{As}} \leq \min_{\mathcal{P} \in \{\text{Phasen}\}_{\text{As}}} \mu_{\text{As}}^{\mathcal{P}} \quad (7.1.3)$$

Hierbei ist  $\{\text{Phasen}\}_{\text{Ga/As}}$  die Menge aller möglichen Phasen, die als Reservoir der Teilchen Ga bzw. As in dem betrachteten System auftreten können. Welcher Art diese Phasen sind, hängt vom jeweiligen Experiment ab und kann nicht allgemein entschieden werden.<sup>3</sup>

Die Bedeutung dieser Gleichungen kann auch anschaulich verstanden werden. Im Falle von zum Beispiel  $\mu_{\text{Ga}} > \min_{\mathcal{P} \in \{\text{Phasen}\}_{\text{Ga}}} \mu_{\text{Ga}}^{\mathcal{P}}$  bildet sich kein GaAs, weil es in diesem Fall für das Ga günstiger wäre im Teilchenreservoir zu bleiben oder eine andere Phase (zum Beispiel metallisches kristallines Ga) auszuscheiden. Seine Bindung im GaAs Kristall ( $\mu_{\text{Ga}}$ ) wäre schwächer ( $|\mu_{\text{Ga}}|$  kleiner) als in einer anderen Phase. Es wäre kein Gleichgewicht zwischen den Teilchenreservoirs und dem GaAs Kristall mehr vorhanden.

Die Gleichungen (7.1.2) und (7.1.3) können nun dazu benutzt werden, um eine geeignete obere Abschätzung der Potentiale  $\mu_{\text{Ga}}$  und  $\mu_{\text{As}}$  zu finden. Dazu wird aus der Gesamtmenge der Phasen die Untermenge der einelementigen Phasen für Ga und As ausgewählt. Aus diesen einelementigen Konfigurationen werden für die Abschätzungen der chemischen Potentiale von Gallium und Arsen im folgenden die Kristallphasen verwendet:

$$\mu_{\text{As}} \leq \mu_{\text{As}}^{\text{Krist}}(p, T) \quad \text{rhomboedrische Struktur} \quad (7.1.4)$$

$$\mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist}}(p, T) \quad \text{komplexe Struktur.} \quad (7.1.5)$$

Alternativ wird von anderen Autoren wie Kaxiras *et al.* [10, 11] oder Heinemann und Scheffler [82] für Arsen die  $\text{As}_2$ -Gasphase verwendet. Dieser Ansatz ist naheliegend, denn in den meisten Experimenten steht die Oberfläche im Kontakt mit einer solchen Gasphase. Während

<sup>1</sup>Bei Vernachlässigung von Druck und Temperatur entspricht die Bindungsenergie dem chemischen Potential, was definiert ist als Energiegewinn bzw. -verlust bei Hinzufügen oder Entfernen eines Teilchens aus dem System, in diesem Fall der chemischen Umgebung der Oberfläche.

<sup>2</sup>Drückt man die chemischen Potentiale  $\mu_{\text{Ga}}(p, T)$  und  $\mu_{\text{As}}(p, T)$  als Funktionen der Partialdrücke  $p_{\text{Ga}}$ ,  $p_{\text{As}}$  sowie der Temperatur  $T$  aus, erkennt man, daß die Glg. (7.1.1) nichts anderes beschreibt als das Massenwirkungsgesetz [81].

<sup>3</sup>Bei der MOCVD sind die Atome für den Kristallaufbau beispielsweise an Trägergase gekoppelt, während in der MBE die Reservoiratome als einelementige Gase vorliegen.

die chemischen Potentiale der Gasphasen jedoch sehr sensibel vom Gasdruck abhängen, variieren die Potentiale der schwer kompressiblen Festkörperphasen äußerst schwach, was eine einfachere Abschätzung des Wertebereichs der chemischen Potentiale zuläßt [9].

Aus den Gleichungen (7.1.4), (7.1.5) und (7.1.1) läßt sich nun der Wertebereich des chemischen Potentials für Ga abschätzen:

$$\mu_{\text{GaAs}}^{\text{Krist}}(p, T) - \mu_{\text{As}}^{\text{Krist}}(p, T) \leq \mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist}}(p, T) \quad . \quad (7.1.6)$$

Dabei bezeichnet man auch die obere Grenze  $\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist}}$  mit Ga-reichen Wachstumsbedingungen und die untere Grenze mit As-reichen Wachstumsbedingungen.<sup>4</sup>

Mit der Relation (7.1.6) läßt sich nun das Problem der Vergleichbarkeit zweier Oberflächen mit unterschiedlicher Atomanzahl vom Anfang dieses Kapitels lösen. Man kann zur Energie  $E_1$  den Energiebeitrag eines Ga Atoms in seiner chemischen Umgebung ( $\mu_{\text{Ga}}$ ) addieren. Völlig äquivalent dazu ist es, von der Energie der zweiten Oberfläche eben jenen Energiebeitrag zu subtrahieren und damit eine neue Energie  $E'_2 = E_2 - \mu_{\text{Ga}}$  zu bilden. Man trägt jetzt die Energien  $E_1$  und  $E'_2 = E_2 - \mu_{\text{Ga}}$  in ein Diagramm ein, wobei das chemische Potential von Ga variiert wird zwischen den Grenzen in (7.1.6). Damit erhält man eine Aussage über die relative Stabilität dieser beiden Oberflächen in Abhängigkeit ihrer chemischen Umgebung.

### Thermodynamische Formulierung

Die im Beispiel beschriebene Vorgehensweise erlaubt es, die Stabilität von unterschiedlich bedeckten und verschieden rekonstruierten Oberflächen der gleichen Orientierung zu bestimmen. Für die Untersuchung von unterschiedlich orientierten Oberflächen ist es jedoch notwendig, eine absolute Oberflächenenergie bei vorgegebenem Druck und Temperatur zu definieren. Dazu werden im folgenden die allgemein gültigen Gleichungen der Thermodynamik verwendet. Das vorhergehende Beispiel ergibt sich dann als Spezialfall dieser allgemeinen Betrachtung. Für die Begründung von einigen Formeln wird deshalb auch häufig auf dieses Beispiel verwiesen.

Die absolute Oberflächenenergie für einen Kristall aus zwei verschiedenen Teilchensorten A und B bei vorgegebenem Druck und Temperatur ist definiert als:

$$\Omega = [G(p, T, N_A, N_B) - \mu_A N_A - \mu_B N_B] / F \quad . \quad (7.1.7)$$

Hierbei ist  $G(p, T, N_A, N_B)$  die freie Enthalpie des Kristalls und seiner Oberfläche F und  $N_A, N_B$  die Teilchenzahlen der Teilchen A und B im Kristall AB.

Für die chemischen Potentiale  $\mu_A$  und  $\mu_B$  gelten die gleichen Bedingungen wie schon im Beispiel vorher erläutert. Speziell aus Gleichung (7.1.1) folgt:

$$\Omega = [G(p, T, N_A, N_B) - \mu_{\text{AB}}^{\text{Krist}}(p, T) N_A - \mu_B \underbrace{(N_B - N_A)}_{\Delta N}] / F \quad . \quad (7.1.8)$$

Diese Gleichung ist jetzt (außer von Druck und Temperatur) nur noch vom Parameter  $\mu_B$  abhängig.<sup>5</sup> Die Größe  $\Delta N$  ist die Oberflächenstöchiometrie. Sie beschreibt die

<sup>4</sup>Dies resultiert aus der Überlegung, daß z.B. der Grenzfall  $\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist}}$  (d.h. keine bevorzugte Bindung der Ga Atome im GaAs Kristall) im Gleichgewicht nur erreicht werden kann, wenn ausschließlich Ga zur Verfügung steht. Ist noch As aus dem As Reservoir vorhanden, wird dieses mit dem Ga reagieren und GaAs bilden, was zu einer Absenkung von  $\mu_{\text{Ga}}$  führt, da das chemische Potential von Ga im GaAs niedriger ist.

<sup>5</sup>Hier wurde o.B.d.A.  $\mu_B$  als Parameter benutzt. Die Verwendung von  $\mu_A$  wäre äquivalent.

Überschußmenge der Teilchen A bzw. B, die nicht der Volumenstöchiometrie entspricht. Für  $\mu_B$  gilt analog zu (7.1.6) wieder:

$$\mu_{AB}^{\text{Krist}}(p, T) - \mu_A^{\text{Krist}}(p, T) \leq \mu_B \leq \mu_B^{\text{Krist}}(p, T) \quad . \quad (7.1.9)$$

Die Oberflächenenergie in (7.1.8) hängt explizit über die freie Enthalpie des Kristalls  $G(p, T, N_A, N_B)$  und über das chemische Potential  $\mu_{AB}^{\text{Krist}}(p, T)$  von Druck und Temperatur ab. Diese Druck und Temperaturabhängigkeit läßt sich nun entwickeln und abschätzen [9]:

$$\Omega(p, T) = \Omega^0 + \Delta\Omega^p + \Delta\Omega^T \quad . \quad (7.1.10)$$

Dabei ist

$$\Omega^0(\mu'_B) = [E(0, 0, N_A, N_B) - \mu_{AB}^{\text{Krist}}(0, 0)N_A - \mu_B^{\text{Krist}}(0, 0)\Delta N - \mu'_B\Delta N]/F \quad (7.1.11)$$

wobei  $\mu_B$  ersetzt wurde durch  $\mu'_B = \mu_B - \mu_B^{\text{Krist}}(p, T)$  und weiterhin

$$\Delta\Omega^p = \Delta N p [v_{AB}^{\text{Krist}} - v_B^{\text{Krist}}] / F \quad (7.1.12)$$

$$\Delta\Omega^T = T [S - 2N_A s_{AB}^{\text{Krist}} - \Delta N s_A^{\text{Krist}}] / F \quad . \quad (7.1.13)$$

In den letzten beiden Gleichungen sind  $s^{\text{Krist}}$  und  $v^{\text{Krist}}$  die Entropie und das Kristallvolumen pro Teilchen der jeweiligen Kristallphase.  $E(0, 0, N_A, N_B)$  ist die Gesamtenergie der betrachteten Oberfläche bei verschwindendem Druck und bei der Temperatur  $T = 0\text{K}$ , d.h. sie stellt die von uns jeweils berechnete Gesamtenergie dar.

Für unsere Rechnungen werden die letzten beiden Terme vernachlässigt. Bei  $T = 0$  und  $p = 0$  ist dies natürlich berechtigt. Für Drücke von  $p < 10^6$  Pa ergibt sich ein Korrekturbeitrag zur Oberflächenenergie von  $|\Delta\Omega^p| < 10^{-3} \frac{\text{meV}}{\text{Å}^2}$ , was eine Vernachlässigung dieses Ausdrucks in jedem Fall rechtfertigt.

Der Term  $\Delta\Omega^T$  beschreibt den Beitrag der Oberflächenbildungsentropie zur Oberflächenenergie. Um ihn exakt zu berechnen wäre es notwendig, das phononische Spektrum der Oberfläche zu bestimmen. Eine Abschätzung [9] liefert Werte der Größenordnung  $0.1 k_B T / \text{Å}^2$ . Dies ist nicht mehr vernachlässigbar, da dieser Wert die Oberflächenenergie bei  $T = 1000\text{K}$  im Vergleich zu  $T = 0\text{K}$  um bis zu 20% verringern kann. Allerdings gehen bei dem Vergleich zweier Oberflächen I und II auch nur die Differenzen der jeweiligen Werte  $\Delta\Omega_I^T$  und  $\Delta\Omega_{II}^T$  ein. Diese Differenz sollte nun wesentlich kleiner als  $\Delta\Omega^T$  selbst sein. Allerdings müßte man streng formulieren, daß solange  $|\Omega^0(\mu'_B) - \Omega_{II}^0(\mu'_B)|$  kleiner als der abgeschätzte Wert von  $\Delta\Omega^T$  ist, nichts über die relative Stabilität der beiden Strukturen ausgesagt werden kann.

Im weiteren verwenden wir die Gleichung (7.1.11) zur Darstellung der absoluten Oberflächenenergie, mit dem sich aus der Bedingung (7.1.9) ergebenden Definitionsbereich:

$$\mu_{AB}^{\text{Krist}} - \mu_A^{\text{Krist}} - \mu_B^{\text{Krist}} \leq \mu'_B \leq 0 \quad . \quad (7.1.14)$$

Für die Angabe des Definitionsbereichs ist es nützlich die sogenannte Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  des Kristalls zu verwenden, die folgendermaßen definiert ist:

$$\mu_A^{\text{Krist}} + \mu_B^{\text{Krist}} - \Delta H_f = \mu_{AB}^{\text{Krist}} \quad . \quad (7.1.15)$$

Die Bildungsenthalpie gibt dabei den Energiegewinn (positive Größe) an, den man erhält wenn man den Mischkristall  $AB$  aus den beiden Einzelkristallen  $A$  und  $B$  bildet. Damit ergibt sich dann für den Definitionsbereich für  $\mu'_B$ :

$$-\Delta H_f \leq \mu'_B \leq 0 \quad . \quad (7.1.16)$$

## Erweiterung des Formalismus auf Defekte

In den vorherigen Abschnitten wurde erläutert, wie die Bildungsenergie von Oberflächen aus ihrer Struktur und der Gesamtenergie berechnet werden kann. Betrachtet man *intrinsische* Defekte im Volumenkristall, so kann man hier völlig analog vorgehen. Es ergibt sich dann für die Defekt-Bildungsenergie:

$$\Omega_D(\mu'_B) = E_{tot}(N_A, N_B) - \mu_{AB}^{\text{Krist}} N_A - (\mu_B^{\text{Krist}} + \mu'_B) \Delta N, \quad (7.1.17)$$

wobei der Unterschied zur Oberfläche hier nur darin besteht, daß  $\Omega_D$  nicht mehr normiert wird, sondern einen absoluten Wert darstellt.

Für Defekte gilt weiterhin, daß sie ihre Bildungsenergie durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, je nach Lage des Fermi-niveaus und der Defektniveaus, erniedrigen können. Die fehlenden oder zusätzlichen Elektronen können äquivalent zu zusätzlichen oder fehlenden Atomen beschrieben werden. Man erhält dann:

$$\Omega_D(\mu'_B, \mu_e) = E_{tot}(N_A, N_B) - \mu_{AB}^{\text{Krist}} N_A - (\mu_B^{\text{Krist}} + \mu'_B) \Delta N - \mu_e q, \quad (7.1.18)$$

mit  $q$  der Ladung des Defekts und  $\mu_e$  dem chemischen Potential der Elektronen.

Das chemische Potential der Elektronen, das man dabei zu berücksichtigen hat, ist gleich der Fermienergie  $\mu_e = E_{\text{Fermi}}$ , deren Lage von der chemischen Umgebung abhängt. Es sind jedoch natürliche Grenzen für die mögliche Position des Fermi-niveaus gegeben. So ist die untere Grenze durch das Valenzbandmaximum (VBM) des idealen Kristalls, was in diesem Fall einem stark p-leitendem Material entspricht, und die obere Grenze durch das Leitungsbandminimum (CBM), entsprechend hoch n-dotiertem Material, festgelegt. Die Defekt-Bildungsenergie enthält also als zusätzlichen Parameter die Lage des Fermi-niveaus, welche allerdings wieder durch zwei Grenzwerte eingeschränkt werden kann.

Neben der Angabe der relativen Stabilität von Defekten ist die Berechnung der Defekt-Bildungsenergie sehr nützlich für die Bestimmung der absoluten Defektkonzentration [83, 84]. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Konzentration im Gleichgewicht proportional zu  $e^{-\frac{\Omega_D}{k_B T}}$  ist.

## 7.2 Absättigung hängender Bindungen in III-V Halbleitern

Zur Absättigung „unerwünschter“ hängender Bindungen an der Unterseite von periodisch wiederholten Schichten zur Oberflächenmodellierung und an Clusteroberflächen hat sich für tetragonal gebundene Phasen der Gruppe IV Elemente (wie C, Si, Ge) und Verbindungen (wie SiGe, SiC) die Verwendung von Wasserstoff bewährt. Diese Elemente besitzen jeweils vier Außenelektronen, die auf die vier kovalenten Bindungen der  $sp^3$  hybridisierten Elemente aufgeteilt werden können. Jedes Atom trägt daher genau ein Elektron zu jeder Bindung bei. Aus diesem Grund sind mit Wasserstoff abgesättigte Bindungen bei diesen Elementen auch vollständig mit zwei Elektronen gefüllt und damit elektrisch passiviert.

Bei tetragonal gebundenen III-V Halbleitern kann man allerdings die hängenden Bindungen nicht einfach mit Wasserstoff absättigen. Die Atome in III-V Verbindungen sind ebenfalls  $sp^3$  hybridisiert und besitzen jeweils vier kovalente Bindungen zu ihren nächsten Nachbarn. Allerdings haben Gruppe III Elemente nur drei Außenelektronen und Gruppe V Elemente fünf. Sie tragen daher mit jeweils  $\frac{3}{4}$  bzw.  $\frac{5}{4}$  Elektronen zu jeder Bindung bei. Im Falle

einer Absättigung mit gewöhnlichem Wasserstoff würde man also pro Bindung entweder  $\frac{1}{4}$  Elektron zuwenig oder zuviel haben. Als Ausweg bietet sich hierbei die Verwendung von „hypothetischem“ oder Pseudo-Wasserstoff mit einer Kern- und Elektronenladung von  $\frac{3}{4}$  für die Absättigung hängender Bindung von Gruppe V Elementen (z.B. As) bzw.  $\frac{5}{4}$  für Gruppe III Elemente an.

Dieses einfache Argument ist zunächst heuristisch verständlich, kann aber auch systematisch begründet werden. Man betrachte zum Beispiel die GaAs (111) und die GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberflächen (für entsprechende Bilder siehe Kapitel 8.4.1). Diese Oberflächen bestehen aus in Richtung der Oberflächennormalen eng beieinander liegenden GaAs Doppelschichten mit unterschiedlicher Polarisierung für die (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche. Man denke sich jetzt die (111) Oberfläche (As an der Unterseite der Doppellagen) mit Pseudo-Wasserstoff ( $H_{Ga}$ ) abgesättigt. Dann entfernt man diesen Wasserstoff, fügt statt dessen eine Lage Ga Atome an und sättigt diese Ga-Atome wieder mit Pseudo-Wasserstoff ( $H_{As}$ ) ab. Dann ergibt sich für die Anzahl der Elektronen folgende Gleichung, wenn man für jede gefüllte Bindung zwei Elektronen ansetzt:

$$3 \text{ (1 zusätzliches Ga Atom)} - H_{Ga} + 3H_{As} = 6 \text{ (3 zusätzliche Bindungen)}. \quad (7.2.19)$$

Für die ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche mit Ga an der Unterseite der Doppelschichten ergibt sich äquivalent:

$$5 \text{ (1 zusätzliches As Atom)} - H_{As} + 3H_{Ga} = 6 \text{ (3 zusätzliche Bindungen)}. \quad (7.2.20)$$

Stellt man die Gleichungen (7.2.19) und (7.2.20) nach  $H_{Ga}$  und  $H_{As}$  um, so erhält man schließlich:

$$H_{Ga} = \frac{3}{4} \quad \text{und} \quad H_{As} = \frac{5}{4}. \quad (7.2.21)$$

### 7.3 Der Energiedichte-Formalismus

Wie im Kapitel 8.1 ausgeführt, werden Oberflächen praktisch als Kristallschichten modelliert. Bei der Herleitung der Oberflächenenergie wurde jedoch von einem halbunendlichen Kristall mit nur einer Oberfläche ausgegangen. Man kann nun, wie im Kapitel 8.1 vorgeschlagen und in Abb. 7.3.1 oben zu sehen, symmetrische Oberflächen verwenden. Dann erhält man mit Gleichung (7.1.11) die Summe beider Oberflächenenergien. Da beide Oberflächen identisch sind, entspricht diese Summe genau dem zweifachen des gesuchten Wertes.

In dieser Arbeit wurden jedoch, siehe Kapitel 8.1, Oberflächenmodelle verwendet, die an ihrer Unterseite mit Pseudo-Wasserstoff abgesättigt wurden. Deshalb ist es notwendig, die Oberflächenenergie der Oberseite von der Unterseite zu trennen. Hierzu bietet es sich an, die Gesamtenergie  $E_{tot}$ , die Anzahl der Galliumatome  $N_{Ga}$  und die Oberflächenstöchiometrie  $\Delta N$  physikalisch sinnvoll in Beiträge zur Oberseite und Unterseite zu zerlegen

$$E_{tot} = E_{tot}^o + E_{tot}^u \quad N_{Ga} = N_{Ga}^o + N_{Ga}^u \quad \Delta N = \Delta N^o + \Delta N^u, \quad (7.3.22)$$

so daß man die Oberflächenenergie der Oberseite mittels (7.1.11) berechnen kann:

$$\Omega^0(\mu'_B)^o = [E_{tot}(N_{Ga}, N_{As})^o - \mu_{GaAs}^{Krist} N_{Ga}^o - \mu_{As}^{Krist} \Delta N^o - \mu'_B \Delta N^o] / F. \quad (7.3.23)$$

Die Aufteilung der Kristallschicht in Teile, die zur Ober- und Unterseite gehören, ist dabei durch die Symmetrien des Kristalls vorgegeben. Chetty und Martin [85] haben gezeigt, daß

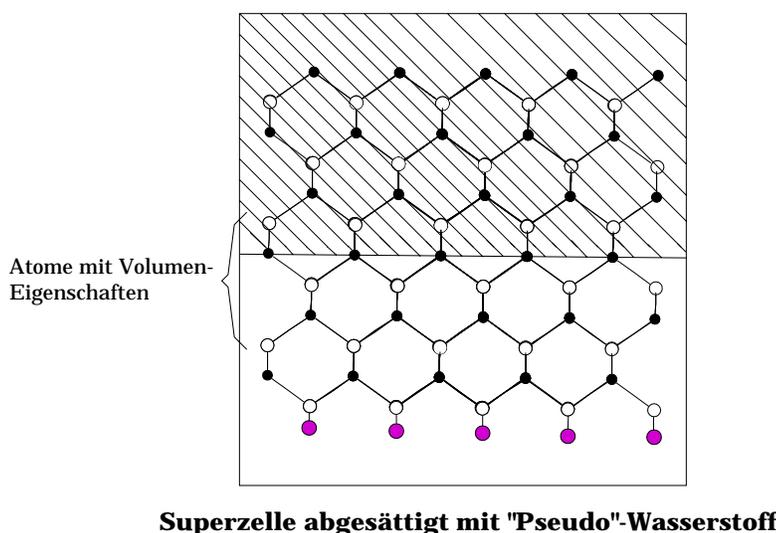
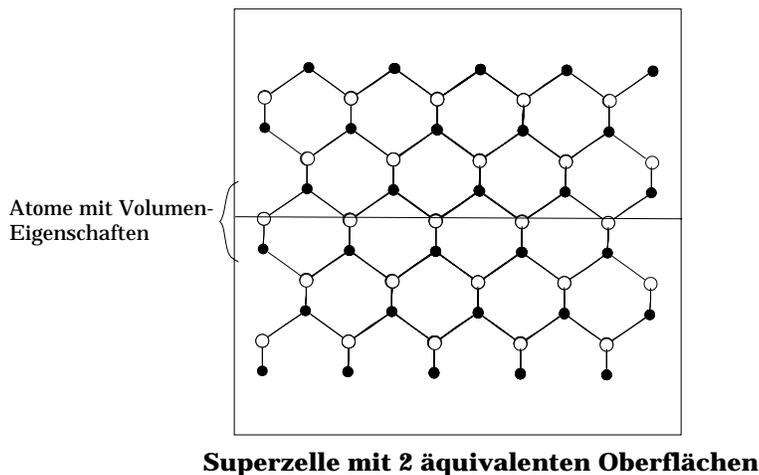


Abbildung 7.3.1: Zwei Methoden zur Bestimmung der absoluten Oberflächenenergie (im unteren Bild unter Ausnutzung des Energiedichte-Formalismus) und Absättigung hängender Bindungen an III-V Oberflächen (Absättigung mit „Pseudo“-Wasserstoff im unteren Bild)

die Grenzfläche zur Aufteilung der Kristallschicht vollständig aus Segmenten aufgebaut sein muß, die in Symmetrieebenen des Kristalls liegen. Zum Aufbau der „oberen“ und „unteren“ Schichten haben sie daher sogenannte symmetrie-angepaßte Einheitszellen verwendet, deren Grenzflächen Symmetrieebenen des Kristalls bilden. Der einfachste Fall einer Zinkblende (100)-Oberfläche ist in Abbildung 7.3.1 unten zu sehen. Der schraffierte Teil stellt dabei den zur Oberseite gehörigen Teil dar.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen lassen sich aufgrund der hohen Symmetrie der Zinkblende Struktur Zerlegungen finden. Für einige Oberflächen der Wurtzit Struktur, z.B. GaN (0001), kann allerdings keine solche Zerlegung angegeben werden. In diesem Fall bietet sich z.B. die Verwendung von Voronoi Polyedern anstelle der symmetrie-angepaßten Einheitszellen an, wie sie in [86] vorgeschlagen wird.

Die Aufteilung der Gesamtenergie in Beiträge zu den Bereichen oberhalb und unterhalb der Grenzfläche wird auf der Basis des Energiedichteformalismus vorgenommen. Dazu wird

nach Chetty und Martin [87] eine Energiedichte  $\mathcal{E}(\underline{r})$  eingeführt [88]. Mit Hilfe dieser Energiedichte lassen sich die Energiebeiträge zur Oberseite  $E_{tot}^o$  und Unterseite  $E_{tot}^u$  berechnen als:

$$E_{tot}^o = \int_{\Omega^o} \mathcal{E}(\underline{r}) d^3r \quad E_{tot}^u = \int_{\Omega^u} \mathcal{E}(\underline{r}) d^3r . \quad (7.3.24)$$

$\Omega^o$  und  $\Omega^u$  sind die Raumbereiche oberhalb und unterhalb der Grenzfläche.<sup>6</sup>

Innerhalb der SCC-DFTB Methode verwenden wir nun zur Darstellung der Energiedichte die in Gleichung (2.4.54) angegebenen Beiträge der einzelnen Atome zur Gesamtenergie. Mit der vorgenommenen Aufteilung der Atome zur Ober– oder Unterseite ergeben sich die Energien der Seiten dann als Summe der atomaren Beiträge:

$$E_{tot}^o = \sum_{\alpha}^{\text{oben}} E_{\alpha} \quad E_{tot}^u = \sum_{\alpha}^{\text{unten}} E_{\alpha} . \quad (7.3.25)$$

Die Beiträge von Atomen, die auf der Grenzfläche der Kristallschicht liegen, werden entsprechend der anteilmäßigen Zugehörigkeit der Atome auf die Ober– oder Unterseite aufgeteilt. So gehören die in Abbildung 7.3.1 auf der Grenzfläche liegenden Atome zu 50% zur oberen und zu 50% zur unteren Schicht.<sup>7</sup> Ihre Energie wird also jeweils zur Hälfte zur Unterseite und zur Oberseite gerechnet.

## 7.4 Die Elektronen–Abzähl–Regel

Betrachtet man die Struktur von unterschiedlichen Oberflächen und Defekten in III-V Halbleitern, so stellt man sehr häufig Gemeinsamkeiten in der Form der Rekonstruktionen und Relaxationen fest. Diese Gemeinsamkeiten lassen sich sehr gut mit dem sogenannten „**Elektronen–Zähl–Modell**“ (oder „Elektronen–Abzähl–Regel“) beschreiben. Dieses Modell hat sich dementsprechend auch als ein sehr nützliches Werkzeug für die Vorhersage der Stabilität und Geometrie von Oberflächen und Defekten bewährt. Es soll daher in diesem Kapitel vorgestellt werden. (Eine Erweiterung dieses einfachen Modells findet sich im Kapitel 8.4.2). Eine grundlegende Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Elektronen-Zähl-Modells ist das Vorhandensein von kovalenten Bindungen zwischen den Atomen, welche mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind (siehe Kapitel 7.2). Diese Bedingung ist bei den betrachteten III-V Halbleitern in der Regel erfüllt.

Beim Elektronen–Zähl–Modell wird die elektronische Konfiguration der Atome an der Oberfläche (bzw. „am Defekt“) betrachtet. Zur Veranschaulichung des wesentlichen Prinzips soll hierbei zunächst der Fall einer nichtpolaren neutralen Oberfläche behandelt werden (z.B. (110)–Oberfläche im GaAs Kristall). Beim Spalten des Kristalls zur Herstellung der Oberfläche müssen Bindungen gebrochen werden, was dazu führt, daß sich die Energie dieser hängenden Bindungen (dangling bonds) erhöht. Bei III-V Halbleitern ist nun die energetische Lage der Niveaus der gebrochenen Bindung entsprechend dem Atomtyp unterschiedlich. So liegt die Energie der Kation– (hier Ga–)dangling bonds höher als die der Anion– (hier As–)dangling bonds. Dies resultiert in einer Abgabe der Elektronen aus den energetisch

<sup>6</sup>Für eine zusammenfassende Darstellung dieses Verfahrens siehe [86].

<sup>7</sup>Die Atome haben je zwei Bindungen zu Atomen, die vollständig in der Oberseite liegen, und zwei Bindung zu Atomen, die sich vollständig in der unteren Hälfte befinden.

hoch liegenden Ga-dangling bonds in die energetisch günstigeren As-dangling bonds.<sup>8</sup> Die  $sp^3$ -Konfiguration ist bei dieser Elektronenanordnung dann nicht mehr die günstigste und es findet eine Umhybridisierung statt, siehe Abb. 7.4.2. Das Ga nimmt eine ebene  $sp^2$ -Konfiguration an, mit einem leeren  $p$ -Orbital. As bildet eine  $p^3$ -Konfiguration aus, wobei die drei  $p$ -Orbitale (welche senkrecht aufeinander stehen) die Bindungen zu den Ga Atomen in der nächsten Schicht bilden. Ein gefülltes As  $s$ -Orbital bildet ein sogenanntes „lone-pair“.

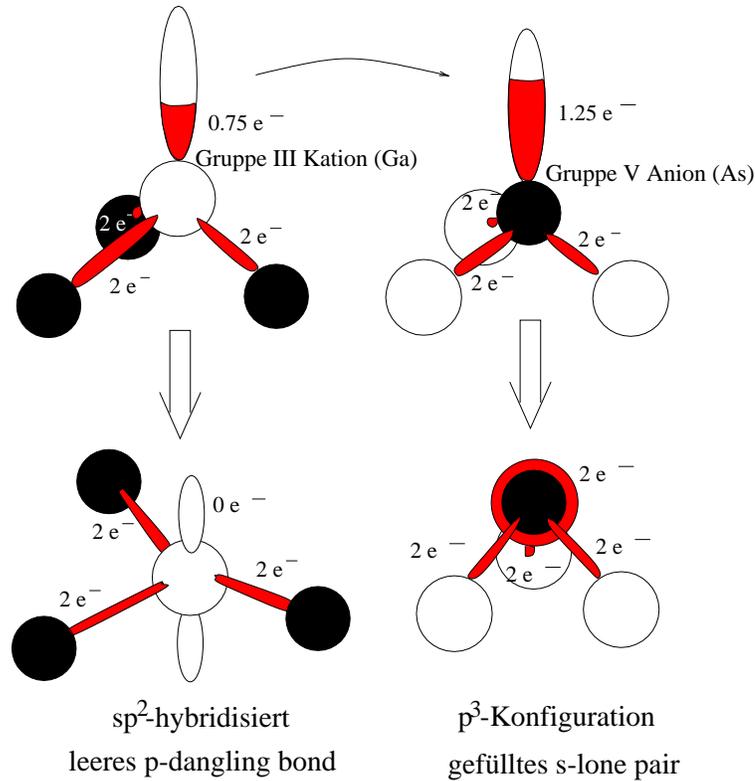


Abbildung 7.4.2: Relaxation zu  $sp^2$ -Konfiguration (Ga Atom mit gebrochener Bindung) bzw.  $p^3$ -Konfiguration (As Atome mit gebrochener Bindung) nach Elektronentransfer vom Ga zum As

Können alle Ga-dangling bonds geleert und alle As-dangling bonds gefüllt werden, so sagt man, daß die Elektronen-Abzähl-Regel erfüllt ist. Durch den Elektronentransfer und die Umhybridisierung bildet sich ein Gap aus und die Struktur wird halbleitend. Strukturen, welche der Elektronen-Abzähl-Regel genügen, sind Kandidaten für Minimalenergie-Strukturen und, wie sich in den folgenden Kapiteln zeigen wird, es erfüllen sämtliche von uns untersuchten Oberflächen diese Regel. Die unbesetzten Ga-dangling bond Zustände liegen dabei in der Regel im Leitungsband und die besetzten As-dangling bond Zustände im Valenzband des Kristalls.

Im allgemeinen ist noch zu beachten, daß sich auf Oberflächen (z.B. (100)-Oberfläche im GaAs) und in Defekten (z.B. Partial-Dislokationen im GaAs) auch neue Dimer-Bindungen gleicher Atomsorten ausbilden können, die wieder mit jeweils zwei Elektronen gefüllt sind. Diese Bindungen müssen natürlich noch vor den dangling bonds besetzt werden, damit sie überhaupt stabil sind.

<sup>8</sup>Ga besitzt 3 Valenzelektronen, trägt also in einer  $sp^3$ -Konfiguration mit 4 Bindungen  $\frac{3}{4}$  Elektronen pro Bindung bei. As mit seinen 5 Außenelektronen trägt entsprechend  $\frac{5}{4}$  Elektronen pro Bindung bei. Gibt Ga seine  $\frac{3}{4}$  Elektronen an die hängende Bindung des As ab, besitzt dieses dann 2 Außenelektronen in seiner hängenden Bindung.



## Kapitel 8

# Struktur und Energie von rekonstruierten Oberflächen

Der Untersuchung von Oberflächeneigenschaften, insbesondere der Bestimmung von Geometrie und Stabilität, kommt eine zentrale Rolle in der Festkörperphysik zu.

Als ein Beispiel sei hier die Beschreibung von epitaktisch gewachsenen Strukturen in GaAs genannt. Besonders in den letzten Jahren konnten große Fortschritte bei der Herstellung von Mikrostrukturen mit Hilfe der Epitaxie erzielt [89] werden. Unter Verwendung dieser Epitaxieverfahren ist es möglich, das Wachstum bis hin zu atomaren Schichtdicken zu kontrollieren. In Abbildung 8.0.1 ist eine solche, durch Heteroepitaxie von GaAs- und  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ -

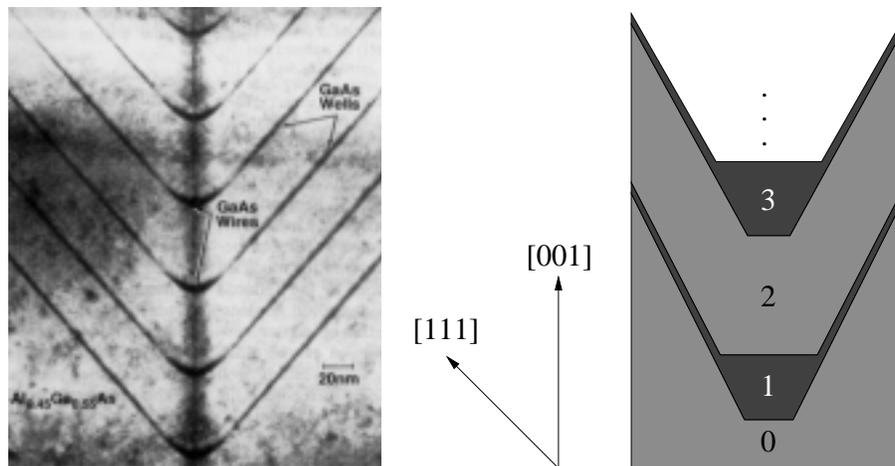


Abbildung 8.0.1: Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) Aufnahme eines Querschnitts durch eine V-Graben-Struktur aus GaAs- und AlGaAs-Schichten. (Entnommen aus der Referenz [90]). Rechts daneben Modell mit den einzelnen Wachstumsabschnitten.

Schichten auf einem V-Grabensystem gewachsene Struktur dargestellt. Diese wurde von Christen *et al.* [90, 91] erzeugt, indem sie zunächst in einem  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ -Substrat mit einem photochemischen Verfahren V-Gräben eingätzt haben, Abb. 8.0.1 Schicht 0. Im nächsten Schritt wurde dann auf dem strukturierten Substrat abwechselnd GaAs (Abb. 8.0.1 Schicht 1 und 3) und  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  (Abb. 8.0.1 Schicht 2) aufgewachsen. Dabei wurden die unterschiedlichen Wachstumseigenschaften von GaAs und  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  auf der (100)-

orientierten Grabensohle und den (111)–Seitenfacetten ausgenutzt, um auf dem Grund der Gräben Quantendrähte aus GaAs zu formen.

Für die theoretische Erklärung dieser Wachstumseigenschaften bildet die Kenntnis der Oberflächenenergien eine wesentliche Voraussetzung. In einer Arbeit von Kley [9] wird dazu ein einfaches Modell eines trapezförmigen Grabens benutzt, der sich aus [111] und [100] Flächen zusammensetzt. Damit ergeben sich dann bei der Suche nach dem Profil mit minimaler Gesamtoberflächenenergie dieses V–Grabensystems zwei Fälle [9]:

- $\Omega_{[100]} - \Omega_{[111]}\sqrt{3} > 0$ : In diesem Fall spitzt sich der Graben zu, da hauptsächlich auf den [111] Seitenfacetten Material abgelagert wird.
- $\Omega_{[100]} - \Omega_{[111]}\sqrt{3} < 0$ : Hierbei wächst alles abgeschiedene Material auf der [100] Grabensohle auf. Der Graben wird „zugeschüttet“.

$\Omega_{[100]}$  und  $\Omega_{[111]}$  bezeichnen dabei die Oberflächenenergien der [100]– und [111]–orientierten Flächen. Betrachtet man die Abb. 8.0.1, so sieht man, daß GaAs auch dort dazu tendiert, den V–Graben einzuebnen. Für GaAs sollte also  $\Omega_{[100]} - \Omega_{[111]}\sqrt{3}$  kleiner als Null sein. Das abgeschiedenen  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  verhält sich jedoch völlig anders, es „schärft“ den Graben.

Als weiteres Beispiel für die direkte Anwendung der Oberflächenenergien sei die Bestimmung der Gleichgewichts–Kristallform (englisch: equilibrium crystal shape – ECS) erwähnt. Diese Form ergibt im Grenzfall unendlich großen Volumens das Minimum der freien Energie

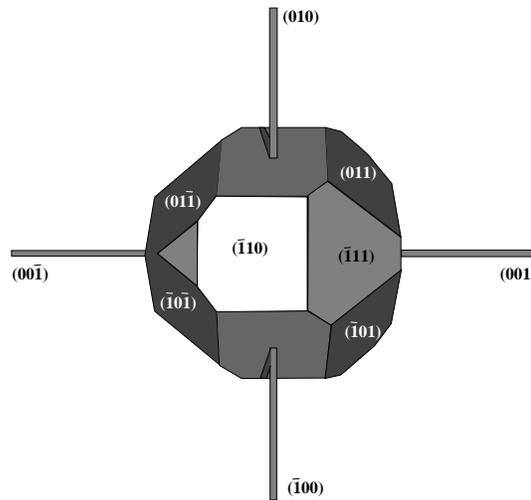


Abbildung 8.0.2: Dreidimensionale Darstellung der ECS von GaAs unter As–reichen Wachstumsbedingungen. Zur Übersichtlichkeit wurden die  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$  und  $(001)$  Achsen eingezeichnet. (Aus einer Veröffentlichung von Moll *et al.* [92])

für den Kristall. Es ist zum Beispiel möglich, für eine beliebige Orientierung im Kristall und die zugehörige Oberfläche eine Rekonstruktion mit minimaler Oberflächenenergie zu finden. Diese rekonstruierte Oberfläche kann aber unter Umständen ihre Energie dadurch weiter verringern, daß sie makroskopisch facettiert, d.h. in Flächen anderer Orientierung (die nicht der betrachteten Kristallrichtung entsprechen) aufspaltet. Mit der ECS sind die Oberflächen, welche im thermodynamischen Gleichgewicht einen Kristallit begrenzen, festgelegt, d.h. Oberflächen anderer Orientierungen spalten in Flächen auf, die in der ECS enthalten sind. Bei bekannten Oberflächenenergien für die verschiedenen Orientierungen ergibt sich die ECS aus der Wulff Konstruktion [93, 94]. Mit einer bekannten ECS ist z.B. eine sinnvolle Konstruktion von Nanoclustern möglich, die als Übergangsstadium von kleinen Clustern zum

Festkörper angesehen werden können. Für As-reiche Wachstumsbedingungen erhalten Moll *et al.* [92] zum Beispiel die in Abb. 8.0.2 dargestellte ECS. Dabei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß nur die (110), (100), (111) und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberflächen existieren.

Wie aus den beiden Beispielen deutlich wurde, gibt es einen großen Bedarf an der Bestimmung von Oberflächenenergien für GaAs, AlAs und  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  Oberflächen. Dazu gab es in der Vergangenheit schon eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen. Jedoch gibt es bei diesen Oberflächen noch immer eine Reihe ungeklärter Probleme. Eines dieser Probleme ist z.B. der experimentell an der GaAs  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche beobachtete Übergang von einer  $2 \times 2$  zu einer  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion beim Übergang von As- zu Ga-reichen Wachstumsbedingungen, siehe [12]. Die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur konnte mit den bisher verwendeten Methoden [10, 11, 92] aufgrund ihrer Größe und dem daraus resultierenden enormen Rechenaufwand nicht weiter theoretisch untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden zunächst die nichtpolare (110) Oberfläche und die polaren (100), (111) und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberflächen mittels SCC-DFTB studiert und die Resultate mit denen von *ab initio* Methoden verglichen [95, 31]. Aufbauend auf diesen sehr guten Ergebnissen konnte dann die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche untersucht werden [96]. Als Ergebnis wird eine Minimalenergiestruktur vorgeschlagen, die mit aktuellen Rastertunnelmikroskop (STM) Aufnahmen [12] übereinstimmt und deren Oberflächenenergie im vorhergesagten Bereich liegt [92]. Außerdem wird aus den Eigenschaften dieser Oberfläche eine Elektronen-Abzähl-Regel für metallische Oberflächen abgeleitet, welche eine Verallgemeinerung der Elektronen-Abzähl-Regel für halbleitende Strukturen, siehe Kapitel 7.4, darstellt. Diese hat sich mittlerweile auch für die Vorhersage stabiler metallischer Strukturen in GaN bewährt. Grundlegend für alle diese Rechnungen ist die geometrische Modellierung von Oberflächen, welche im folgenden Kapitel behandelt wird.

## 8.1 Modellierung von Oberflächen

Im Gegensatz zu einem „unendlich“ ausgedehnten perfekten Kristall ist die Periodizität eines Kristalls mit Oberfläche in Richtung der Oberflächennormalen gebrochen. Die Oberflächenstruktur setzt sich in der Richtung der Oberflächennormalen aus einem „halbunendlichen“ Kristall und, daran anschließend, einer „halbunendlichen“ Vakuumregion zusammen. Es ist daher kompliziert, sie mit periodischen Randbedingungen in drei Dimensionen zu beschreiben. Der übliche Weg zur Erzeugung solcher Superzellen besteht nun darin, einfach in einem dreidimensional fortgesetzten Kristall den Superzellenvektor in Richtung der Normalen der Oberfläche zu vergrößern. Man erhält dadurch Schichten von Atomen, die durch eine Vakuumregion getrennt sind. Diese Vakuumregion wird so groß gewählt, daß die Wechselwirkung zwischen den Schichten verschwindend gering wird. In unserem Fall haben wir Vakuumbereiche von 25 Å verwendet. Numerisch konnten wir zeigen, daß die Änderung in der Oberflächenenergie (siehe Kapitel 7.1) bei Verdopplung des Vakuumbereichs nur 0.25 meV/Å<sup>2</sup> beträgt.

Ein Problem, das bei dieser Art der Modellierung von Oberflächen auftritt, ist, daß man nun nicht länger einen halbunendlichen Kristall hat, sondern zwei Oberflächen an der Ober- und Unterseite der Schicht. Diese beiden Oberflächen können nun miteinander wechselwirken. So kann zum Beispiel künstlich Ladung von der Unterseite zur Oberseite transportiert werden. Um den Einfluß der Unterseite der Schicht auf die Oberfläche zu vermeiden, ist es wünschenswert, dort ein volumenähnliches Verhalten zu simulieren. Dies wird durch die Absättigung der hängenden Bindungen mit Pseudo-Wasserstoff (siehe Kapitel 7.2 und

Abb. 7.3.1) erreicht. Eine völlig andere äquivalente Möglichkeit wäre die Verwendung von Oberflächenschichten mit absolut identischen Oberflächen an der Ober- und Unterseite der periodisch wiederholten Schicht (Abb. 7.3.1). Dies hat den Vorteil, daß man keine zusätzlichen Elemente in die Rechnung einbeziehen muß (siehe Kapitel 7.3). Allerdings ist es für Oberflächen, die keine Symmetrie in Richtung ihrer Normalen aufweisen (wie z.B. GaAs (111)), nicht möglich, solche Modelle zu erzeugen.

In dieser Arbeit wird die SCC-DFTB Methode benutzt um Oberflächen zu untersuchen. Dabei werden hängende Bindungen an der Unterseite der Oberflächen-Schichten mit Pseudo-Wasserstoff abgesättigt. Die Schichten selbst bestehen aus zehn Monolagen oder fünf Doppellagen GaAs. Die untersten vier Monolagen zusammen mit dem Pseudo-Wasserstoff werden in ihren (Volumen- bzw. Molekül-) Gleichgewichtslagen festgehalten. Die oberen sechs Monolagen können frei relaxieren. In numerischen Tests wurde festgestellt, daß die Änderung der Oberflächenenergie bei Hinzunahme einer weiteren Monolage kleiner als  $2 \text{ meV}/\text{Å}^2$  ist. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Vakuumregion kann man also sagen, daß die Oberflächenenergie bezogen auf die Dicke der gewählten Schichten und Superzellen konvergiert ist.

Die laterale Ausdehnung der Superzellen wurde jeweils so gewählt, daß die verwendete  $\Gamma$ -Punkt Näherung gerechtfertigt ist. Da diese von der Orientierung der Oberfläche abhängig ist, wird sie in den einzelnen Kapiteln gesondert angegeben. Für einige Oberflächen wurde die Oberflächen-Bandstruktur berechnet. Dazu wurde die lateral kleinstmögliche Superzelle verwendet, um eine große Brillouin-Zone im reziproken Raum zu bekommen. Es wurde die Gesamtenergie und die Ladungsdichte für diese Zelle mit einem speziellen (ausreichend großen) Satz von  $\underline{k}$ -Punkten berechnet. Die so gewonnene Ladungsdichte wurde dann verwendet, um für spezielle Trajektorien von  $\underline{k}$ -Punkten in der Brillouin-Zone die Energieeigenwerte und damit die Oberflächenbandstruktur auszurechnen.

## 8.2 Die (110) Oberfläche

Die (110) Oberfläche bildet die Spaltfläche für III-V Halbleiter und gehört zu den am besten untersuchten GaAs Oberflächen [92, 97, 98, 99, 100]. Die ideale (110) Oberfläche enthält dabei die gleiche Anzahl von Ga und As Atomen und wird deshalb auch als nichtpolar bezeichnet. Es gilt als gesichert, daß die (110) Oberfläche nicht rekonstruiert, sondern nur eine Relaxation der Oberflächenatome innerhalb der  $(1 \times 1)$  Struktur aufweist, Abb. 8.2.3. Diese Struktur dient gleichzeitig als klassisches Beispiel für die Elektronen-Abzähl-Regel (Kapitel 7.4). Die Oberflächenketten rotieren dabei um einen Winkel von  $\omega \approx 30^\circ$ , wobei die Ga-As Bindungslängen an der Oberfläche nahezu erhalten bleiben. Die As Atome relaxieren „auswärts“ und gehen in eine  $p^3$  Konfiguration über, während die Ga Atome in Richtung Kristall relaxieren und eine planare  $sp^2$ -Hybridisierung annehmen. Elektronen aus den gebrochenen Bindungen wechseln gehen vom Ga zum As, wodurch As ein gefülltes  $s$ -artiges „lone pair“ bildet und die hängenden Bindungen im Ga geleert werden. Während der  $s$ -artige Zustand am As Atom leicht unter der Valenzbandkante liegt (siehe Bandstruktur in Abb. 8.2.4), befindet sich der  $p$ -artige Zustand am Ga Atom oberhalb der Leitungsbandkante: Die (110) Oberfläche ist also elektrisch nicht aktiv.

In unseren Rechnungen finden wir für die Rotation der Oberflächenketten einen Winkel von  $28.5^\circ$ . Für die Oberflächenenergie erhalten wir mit SCC-DFTB einen Wert von  $54 \text{ meV}/\text{Å}^2$ . Dies stimmt gut mit dem experimentell von Messmer und Bilello [101] bestimmten

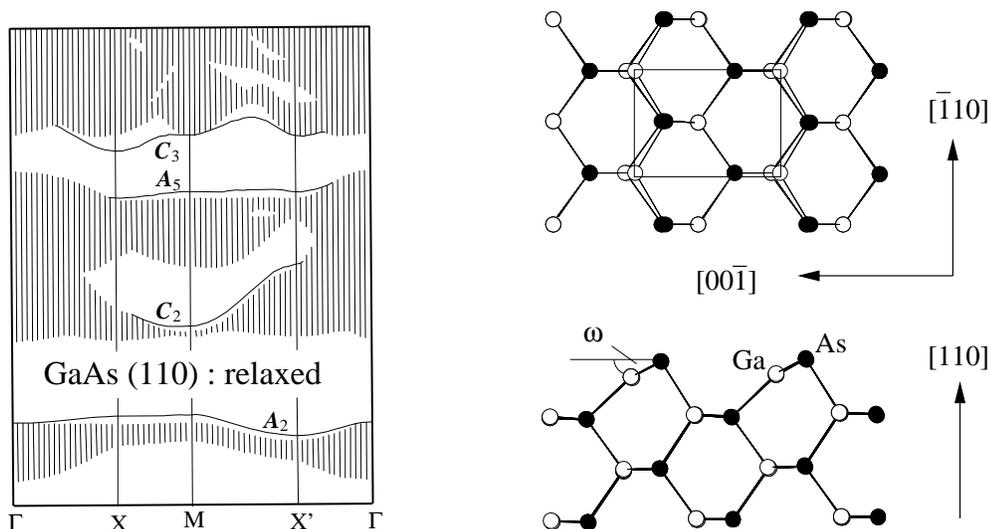


Abbildung 8.2.3: Rechts: Struktur der relaxierten (110) Oberfläche. In der oberen Draufsicht ist dabei die  $1 \times 1$  Zelle eingezeichnet. Links daneben: SCF-LDA berechnete Oberflächenbandstruktur aus Arbeit von Sabisch *et al.* [97]. Die Oberflächenzustände werden dabei nach den Atomen bezeichnet, von denen sie abgeleitet sind. (A–Anion, C–Kation)

$54 \pm 9 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  überein. Mit *ab initio* Methoden berechnete Energien liegen hierbei zwischen  $52 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  [92] und  $57 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  [102].

Weiterhin haben wir die vollständig Ga und As bedeckten (110) Oberflächen<sup>1</sup> untersucht und finden, daß unter As–reichen Wachstumsbedingungen die As terminierte Oberfläche thermodynamisch stabil wird. Dieses Ergebnis wird von experimentellen LEED Ergebnissen von Kübler *et al* [99] bestätigt, welche beobachten, daß unter zunehmender As Bedeckung die Oberflächenrelaxation verschwindet. Wie unsere Rechnungen ergeben, verschwindet die Oberflächenrelaxation gerade bei einer vollständigen Bedeckung der ersten Lage mit As. Die Elektronen–Abzähl–Regel ist auch für die As bedeckte Oberfläche erfüllt. Die hängenden As Bindungen werden durch überschüssige Elektronen aus den As–As Bindungen gefüllt. Damit gehen alle As Atome an der Oberfläche in den gleichen Hybridisierungszustand über und sind damit auch in der gleichen Ebene lokalisiert. Das Verschwinden der Relaxation ist somit auch anschaulich aus der Elektronen–Abzähl–Regel zu verstehen. Die Ga terminierte Oberfläche ist dagegen im gesamten Bereich des chemischen Potentials instabil.

Aufgrund der einfachen Struktur der (110) Oberfläche und der großen Anzahl vorhandener theoretischer und experimenteller Arbeiten, haben wir für diese Oberfläche auch die Auswirkung der Ladungselbstkonsistenz in unserer verwendeten Methode getestet. Wir haben dazu die Oberflächenbandstruktur mit Standard–DFTB und SCC–DFTB berechnet, siehe Abb. 8.2.4. Als Vergleich diente uns hier die *ab initio* Bandstruktur von Sabisch *et al.* [97], siehe Abb. 8.2.3. Es ist zu erkennen, daß mit Standard–DFTB die Oberflächenbänder sämtlich zu tief liegen und damit von den Volumenzuständen nicht zu unterscheiden sind. Durch die Ladungselbstkonsistenz werden diese Bänder (siehe Abb. 8.2.4 rechts) nach oben geschoben. Dies ist eine generelle Tendenz der SCC–DFTB, welche auch im GaN zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenbandstruktur führt [27]. Allerdings ist im Vergleich der Bandstrukturen aus Abb. 8.2.4 rechts und Abb. 8.2.3 ebenfalls zu erkennen, daß im GaAs

<sup>1</sup>Es werden sämtliche Ga (bzw. As) Atome der ersten Lage durch As (bzw. Ga) Atome ersetzt, um eine vollständig As (bzw. Ga) bedeckte Oberfläche zu erhalten.

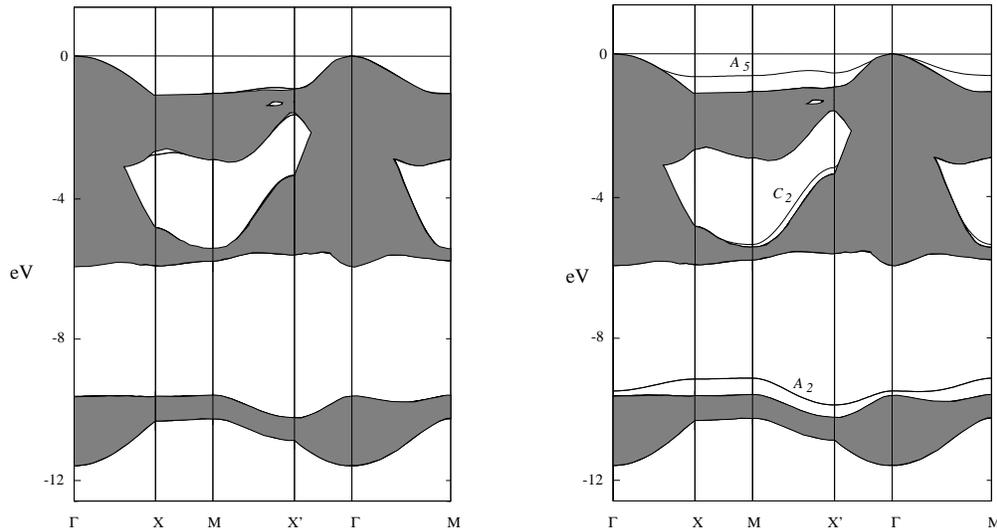


Abbildung 8.2.4: Mittels Standard-DFTB (links) und SCC-DFTB (rechts) berechnete Oberflächenbandstruktur der (100) Oberfläche

dieser Effekt (im Gegensatz zum GaN) etwas zu stark ausfällt. Es hat sich allerdings gezeigt (siehe nächster Abschnitt), daß nur unter Verwendung der SCC-DFTB Ergebnisse mit guter Genauigkeit für alle Konfigurationen erzielt werden können.

### 8.3 Die (100) Oberfläche

Die (100) Richtung stellt die Hauptwachstumsrichtung für GaAs bei Epitaxieverfahren dar. Entsprechend umfangreich sind auch für diese Oberfläche die experimentellen Untersuchungen [92, 103, 104, 105, 8]. Die mit LEED oder RHEED (Elektronenbeugung mit niedrigerenergetischen bzw. hochenergetischen Elektronen) beobachteten Rekonstruktionen reichen dabei von  $c(4 \times 4)$  Strukturen unter As-reichen Bedingungen bis hin zu  $4 \times 2$  Konfigurationen unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen. In hochauflösenden STM Aufnahmen [8] konnte unter anderem das Fehlen von Dimeren an der Oberfläche nachgewiesen werden. Allerdings waren diese Bilder zu ungenau, um eine detaillierte Anordnung der Atome auf der Oberfläche anzugeben. Theoretische Untersuchungen sind also notwendig, um die Struktur dieser Oberflächen zu klären.

Bei der Modellierung der verschiedenen Rekonstruktionen kann man die Auswahl wieder auf die Oberflächen beschränken, welche die Elektronen-Abzähl-Regel erfüllen und damit Kandidaten für stabile Konfigurationen sind. Alle vorgestellten Modelle entsprechen dieser Regel und sind damit halbleitend.

Unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen beobachtet man experimentell eine  $4 \times 2$  Rekonstruktion. Allerdings gibt es dabei zur Struktur der beobachteten Rekonstruktion unterschiedliche Aussagen. So finden Xue *et al.* [106] mit STM Aufnahmen eine Konfiguration mit zwei Dimeren pro Einheitszelle, während Cerdá *et al.* aus LEED Intensitätsmessungen ein Modell mit drei Dimeren ableiten. Mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen haben nun sowohl Northrup *et al.* [107] als auch Moll *et al.* [92] gefunden, daß die „Zwei-Dimer-Struktur“ ( $\beta 2(4 \times 2)$ , Abb. 8.3.5) energetisch leicht unter der „Drei-Dimer-Struktur“ ( $\beta(4 \times 2)$ , Abb. 8.3.5) liegt. In unseren Rechnungen erhalten wir mit Standard-DFTB und SCC-DFTB

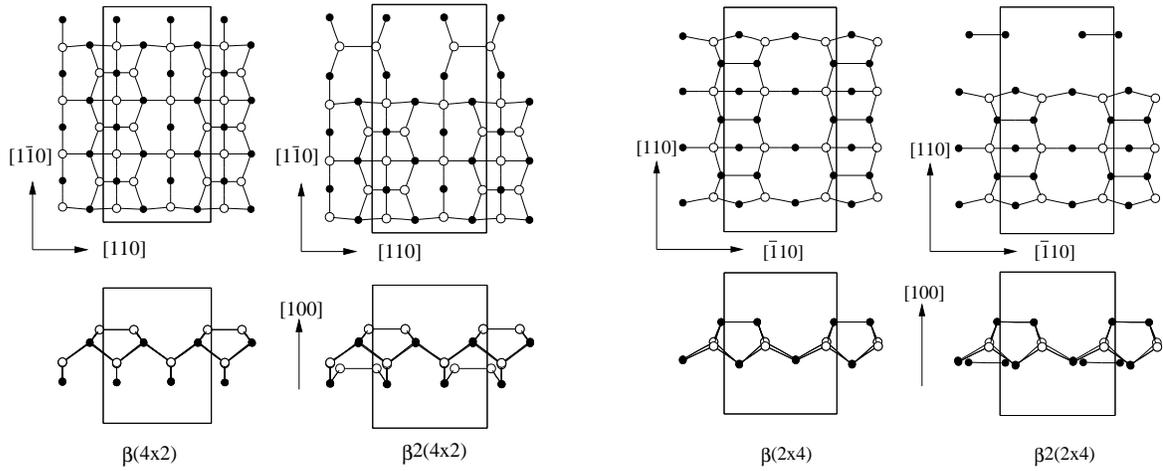


Abbildung 8.3.5: Links:  $\beta(4 \times 2)$  und  $\beta 2(4 \times 2)$  Rekonstruktion der (100) Oberfläche. Rechts:  $\beta(2 \times 4)$  und  $\beta 2(2 \times 4)$  Rekonstruktion. Schwarze Kreise bezeichnen As Atome, weiße Kreise Ga Atome. Die Einheitszelle ist als Box eingezeichnet.

verschiedene absolute Oberflächenenergien für diese Konfigurationen, Abb. 8.3.6. Während die Oberflächen mit Standard-DFTB energetisch entartet sind, bestimmen wir mit SCC-DFTB eine Aufspaltung, die exzellent mit *ab initio* Werten [92, 107, 103] übereinstimmt. Die  $\beta 2(4 \times 2)$  Rekonstruktion (zwei Dimer pro Einheitszelle) liegt dabei energetisch unter der  $\beta(4 \times 2)$  rekonstruierten Oberfläche (drei Ga Dimere pro Einheitszelle), Abb. 8.3.6 rechts. Northrup *et al.* [103] haben als Erklärung für den energetischen Unterschied zwischen diesen beiden Oberflächen die elektrostatische Wechselwirkung der auf der Oberfläche verteilten Ladungen angeführt. Dabei folgt entsprechend der Elektronen-Abzähl-Regel, daß die Ladungen aus gebrochenen Ga Bindungen zu den hängenden Bindungen der As Atome übergehen. Northrup *et al.* [103] berechnen daher den elektrostatischen Beitrag dieser beiden Oberflächen in Form einer einfachen Coulomb-Summe und finden dabei einen energetischen Unterschied, der sehr nahe an seinem berechneten Wert liegt (ca.  $5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ). Da Effekte, die auf einem Ladungstransfer beruhen, erst mit SCC-DFTB richtig beschrieben werden, sind damit die von uns gewonnen Ergebnisse auch anschaulich zu verstehen.

Die stöchiometrische  $\alpha(2 \times 4)$  Oberfläche ist zu 50% mit As Atomen bedeckt, welche in zwei benachbarten Dimeren angeordnet werden, Abb. 8.3.7. In Übereinstimmung mit *ab initio* Resultaten [92, 107, 103] finden wir, daß diese Oberfläche in einem mittleren Bereich des chemischen Potentials stabil ist, Abb. 8.3.6. Die Oberflächenenergie von  $65 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  entspricht dabei exakt dem von Moll *et al.* [92] angegebenen Wert.

Unter As-reichen Wachstumsbedingungen präparierte Oberflächen zeigen häufig eine  $2 \times 4$  Periodizität. In Analogie zur  $4 \times 2$  Rekonstruktion unter Ga-reichen Bedingungen, wurden für diese Struktur zwei Modelle vorgeschlagen (Abb. 8.3.5): Eine  $\beta(2 \times 4)$  Konfiguration mit drei As-Dimeren pro Einheitszelle und eine  $\beta 2(2 \times 4)$  Rekonstruktion mit zwei As-Dimeren und der gleichen Stöchiometrie. Wie bei den  $(4 \times 2)$  Rekonstruktionen ergeben sich auch hier Unterschiede in den Energien in Abhängigkeit von der verwendeten Methode. Die Energien dieser beiden Oberflächen sind bei Verwendung der Standard-DFTB wieder entartet. Mit SCC-DFTB wird die  $\beta 2(2 \times 4)$  bevorzugt, Abb. 8.3.6. Dieses Ergebnis finden auch Moll *et al.* [92] und Northrup *et al.* [103] mit dem gleichen energetischen Unterschied zwischen den beiden unterschiedlich rekonstruierten Oberflächen. Die zwei-Dimer Struktur  $\beta 2(2 \times 4)$  konnte schließlich auch in hochauflösenden STM Aufnahmen [108] beobachtet werden und

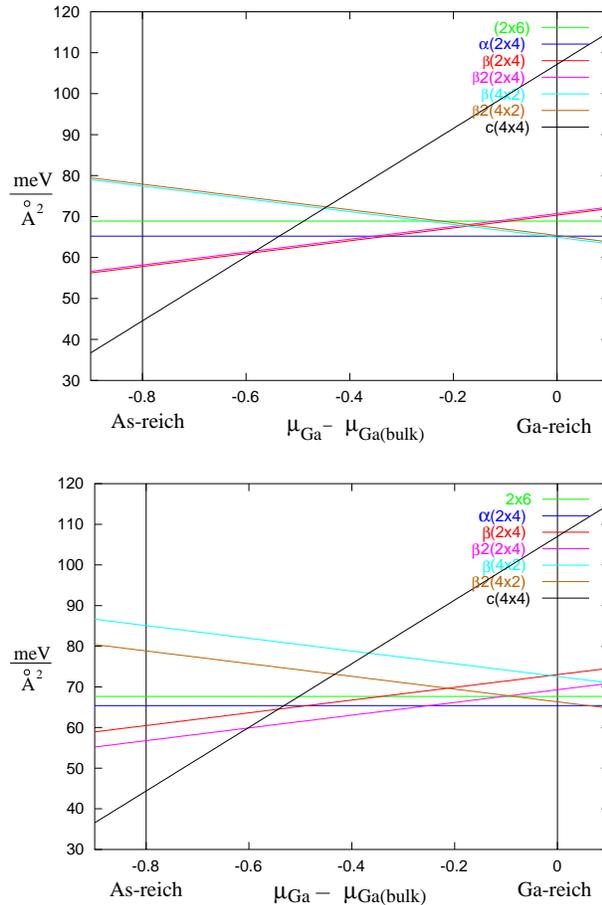


Abbildung 8.3.6: Oben: Oberflächenenergien der verschiedenen rekonstruierten (100) Oberflächen mit Standard-DFTB. Unten: Oberflächenenergien mit SCC-DFTB.

bestätigt damit das vorausgesagte Modell.

Beim Abkühlen von GaAs-Proben unter As-reichen Bedingungen, welche z.B. durch die Bereitstellung von  $\text{As}_2$  oder  $\text{As}_4$  Dampf geschaffen werden können, beobachten Biegelsen *et al.* [8] eine  $c(4 \times 4)$  Rekonstruktion. Entsprechend ihren STM Bildern, schlagen diese Autoren eine Drei-Dimer Struktur vor, Abb. 8.3.7. In unseren Rechnungen finden wir, in Übereinstimmung mit Northrup *et al.* [103] und Moll *et al.* [92], daß diese Struktur unter As-reichen Bedingungen thermodynamisch stabil ist, Abb. 8.3.6.

Abschließend haben wir eine  $(2 \times 6)$  Rekonstruktion untersucht (Abb. 8.3.8), welche ebenfalls von Biegelsen *et al.* [8] entsprechend ihrer STM Aufnahmen vorgeschlagen wurde. Für diese größere Periodizität existieren bisher noch keine *ab initio* Resultate. In unseren Rechnungen finden wir, daß diese Phase nur leicht ( $\approx 3 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ) über der  $\alpha(2 \times 4)$  Rekonstruktion liegt. Dies bedeutet, daß diese Konfiguration als metastabiler Zustand existieren kann.

Für alle stabilen Strukturen der (100) Oberfläche erweist sich die Bildung von Oberflächendimeren als dominierend bei der Rekonstruktion. Dadurch wird die Anzahl der hängenden Bindungen reduziert und die Oberflächenenergie drastisch verringert. Die von uns berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den mittels *ab initio* Methoden bestimmten Werten überein. Experimentelle Werte finden sich z.B. für die  $c(4 \times 4)$  Rekonstruktion. Hier finden wir As-As Dimerlängen von  $2.60 \text{ \AA}$ , während Sauvage-Simkin *et al.* [109] mit Röntgenstreuung Werte von  $2.63 \pm 0.06 \text{ \AA}$  für die zentralen und  $2.59 \pm 0.06 \text{ \AA}$  für die

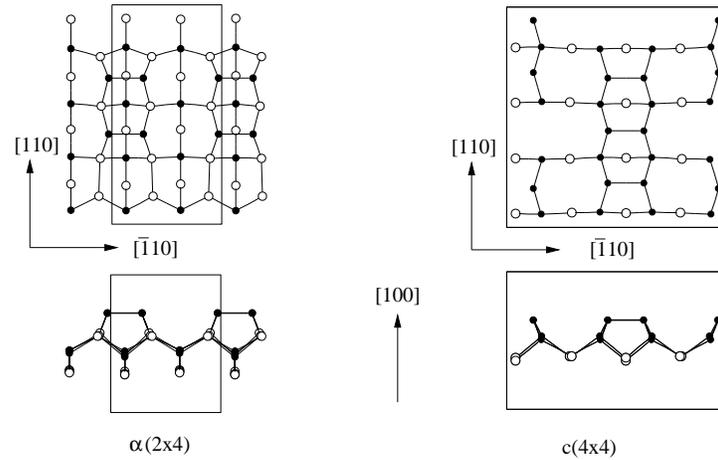
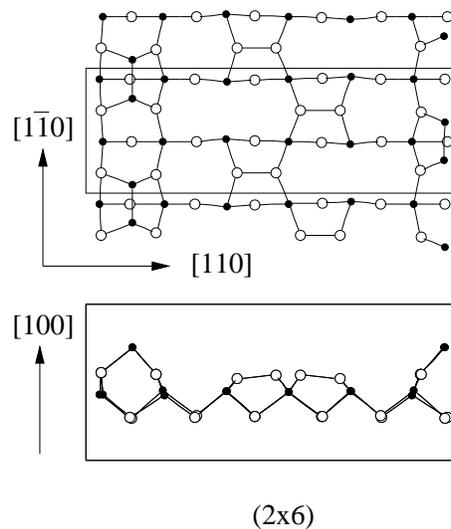


Abbildung 8.3.7: Weitere stabile (100) Oberflächen.

Abbildung 8.3.8: ( $2\times 6$ ) Rekonstruktion der (100) Oberfläche.

äußeren Dimere finden.

## 8.4 Die (111) und die ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche

### 8.4.1 $2\times 2$ Rekonstruktionen

#### (111) Oberfläche

Die ideale, aus einem Kristall herausgeschnittene GaAs (111) Oberfläche ist Ga terminiert. Beugungsexperimente wie LEED [6] und Röntgenbeugung [110] haben detaillierte Studien zu den Rekonstruktionsmustern dieser Oberfläche geliefert. In diesen Arbeiten wird jeweils eine  $2\times 2$  Rekonstruktion beobachtet, welche einer Ga Vakanz, also einem fehlenden Ga Atom, zugeordnet wird (Abb. 8.4.9). Kaxiras *et al.* [10] haben mehrere unterschiedliche geometrische Anordnungen, die einer  $2\times 2$  Struktur entsprechen, mit einer *ab initio* Methode untersucht. Nach diesen Rechnungen ist die Ga Vakanz die unter Ga-reichen Bedingungen

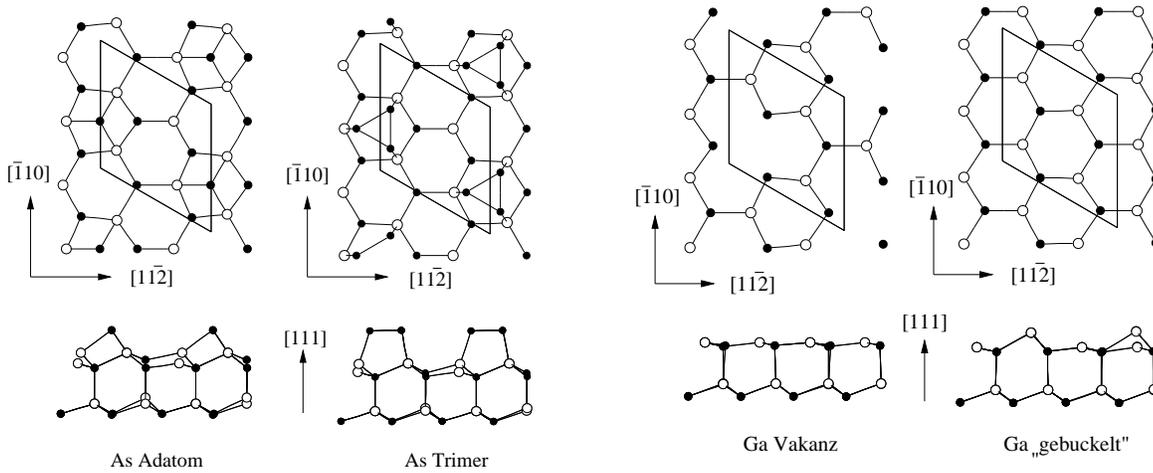


Abbildung 8.4.9: Verschiedenen  $2 \times 2$  Rekonstruktion der (111) Oberfläche. Schwarze Kreise bezeichnen As Atome, weiße Kreise Ga Atome.

stabilste Struktur, was die LEED Analyse von Tong *et al.* [6] bestätigt. Unter As-reichen Wachstumsbedingungen wird von Kaxiras eine As Trimer Struktur (Abb. 8.4.9) als thermodynamisch stabil angegeben. Entsprechend STM Aufnahmen von Thornton *et al.* [111] existiert diese Struktur tatsächlich unter As-reichen Bedingungen.

In den SCF-LDA Rechnungen von Moll *et al.* [92] ergibt sich eine dementsprechende energetische Reihenfolge, die wir ebenfalls in unseren SCC-DFTB Untersuchungen finden, Abb. 8.4.10. Über einen weiten Bereich des chemischen Potentials  $\mu_{\text{Ga}}$  bildet die Ga Vakanz die stabilste Struktur, während in einer As-reichen Umgebung die As Trimer Struktur die niedrigste Oberflächenenergie besitzt. Da die von Moll *et al.* [92] angegebenen absoluten SCF-LDA Energien um  $38 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  niedriger sind als die absoluten Werte von Chetty *et al.* [112], ist es nicht überraschend, daß unsere absoluten Werte ca.  $8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  über denen von Moll und  $30 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  unter denen von Chetty liegen. Der Grund für den Energieunterschied bei gleicher energetischer Reihenfolge liegt hier sicher an der unterschiedlichen Aufteilung des Oberflächenmodells zur Bestimmung der absoluten Oberflächenenergie (siehe Kapitel 7.3).

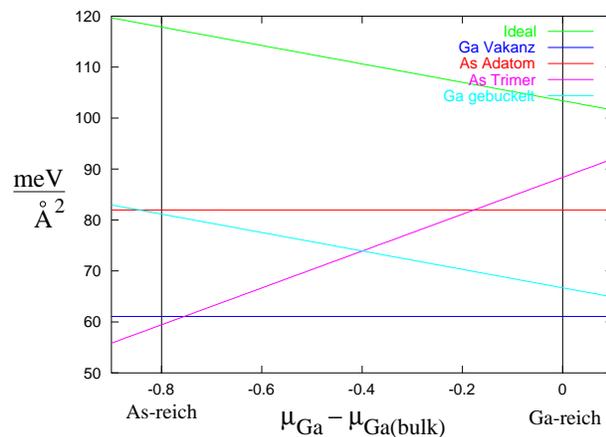


Abbildung 8.4.10: Oberflächenenergien der verschiedenen rekonstruierten (111) Oberflächen mit SCC-DFTB.

Im Diagramm 8.4.10 sind weiterhin die Energien einiger metastabiler Strukturen (vergl. Abb. 8.4.9) eingetragen. Hier sei angemerkt, daß die relative energetische Lage der idealen

Oberfläche sehr gut mit der von Moll *et al.* [92] angegeben übereinstimmt. Für den energetischen Unterschied zwischen der Ga Vakanz und dem As Adatom finden wir jedoch einen größeren Wert von  $21 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  im Vergleich zu den von Moll [92] berechneten  $13 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ . Kaxiras *et al.* [10] finden hier zwar einen Unterschied von  $45 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ , benutzen aber einen wesentlich kleineren Basissatz zur Entwicklung ihrer Wellenfunktionen als Moll (Energy Cutoff für die Entwicklung nach ebenen Wellen bei Moll 10 Ry, bei Kaxiras 4 Ry).<sup>2</sup>

Kommen wir zum ersten Beispiel aus der Einleitung zurück, so ergibt sich aus unseren Ergebnissen, Abb. 8.3.6 und Abb. 8.4.10, daß  $\Omega_{[001]}^0 - \Omega_{[111]}^0 \sqrt{3} \ll 0$  für den gesamten Bereich des chemischen Potentials gilt.<sup>3</sup> Das bedeutet, wie in der Einleitung erwähnt, daß in einem Substrat eingezätzte V-Gräben durch Epitaxie mit GaAs zugeschüttet werden. Dieses Verhalten wurde tatsächlich in experimentellen Studien von Turco *et al.* [113] beobachtet. In Abb. 8.4.11 ist der Querschnitt durch einen mit GaAs und AlAs überwachsenen V-Graben gezeigt. Das Substrat besteht aus [001]-GaAs. Die V-Gräben besitzen Seitenwände aus [111]-orientierten Flächen, die an den oberen Rändern durch [113]-orientierte Facetten abgelöst werden, und eine [001]-orientierte Sohle. In Übereinstimmung mit dem in der Einleitung erwähnten einfachen Modell, wächst auf der [111]-orientierten Seitenfläche kaum Material auf, während sich die Masse des abgeschiedenen Materials auf der Grabensohle anlagert. Damit werden die theoretischen Ergebnisse für die absoluten Oberflächenenergien indirekt experimentell bestätigt.

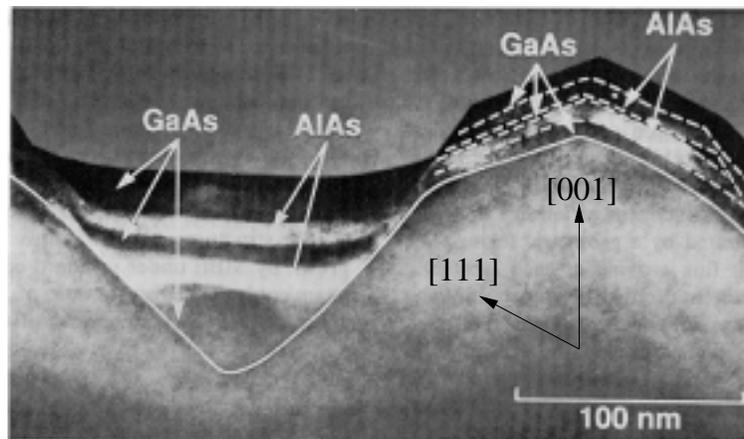


Abbildung 8.4.11: Querschnitt durch ein GaAs/AlAs Vielschichtsystem gewachsen auf einer V-Graben-Struktur aus GaAs. Die TEM Aufnahme stammt aus einer Veröffentlichung von Turco *et al.* [113].

### $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Oberfläche

Die ideale  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche ist As terminiert. Wie für die (111) Oberfläche findet man auch in  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Richtung eine  $2\times 2$  Rekonstruktion unter As-reichen Wachstumsbedingungen. Experimentell wurde unter anderem von Biegelsen *et al.* [12] für diese Periodizität mit STM Aufnahmen die Struktur bestimmt, siehe Abb. 8.4.12.

<sup>2</sup>Dies deutet darauf hin, daß es für eine gute Beschreibung der Adatom Struktur notwendig ist, eine genügend große Anzahl von Basisfunktionen zu verwenden. Dies wird sich besonders bei der Untersuchung der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Struktur als wichtig erweisen.

<sup>3</sup>Das gleiche Ergebnis wird von Kley [9] auch für AlAs gefunden.

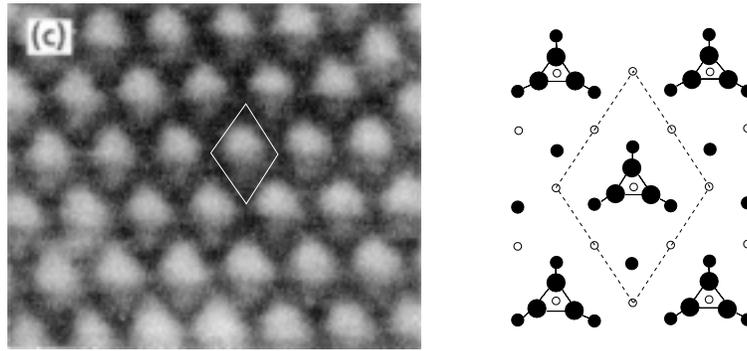


Abbildung 8.4.12: STM Bild ( $V_s = -1.8$  V,  $I_T = 100$  pA) der gefüllten Zustände der  $2 \times 2$  Rekonstruktion nach [12] links. Rechts entsprechendes As Trimer Modell an der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche. Große schwarze Kreise bezeichnen adsorbierte As Trimer Atome, kleine schwarze Kreise stellen As Atome der ersten Lage dar und kleine weiße Kreise Ga Atome der zweiten Lage.

Kaxiras *et al.* [11] und Moll *et al.* [92] haben wiederum zu verschiedenen geometrischen Anordnungen für  $(2 \times 2)$  Rekonstruktionen SCF-LDA Rechnungen veröffentlicht. Zusätzlich zu der in Abb. 8.4.12 gezeigten Struktur wurden dabei Konfigurationen untersucht, die im wesentlichen denen der (111) Oberfläche (Abb. 8.4.9) entsprechen, wobei As und Ga Atome vertauscht sind.

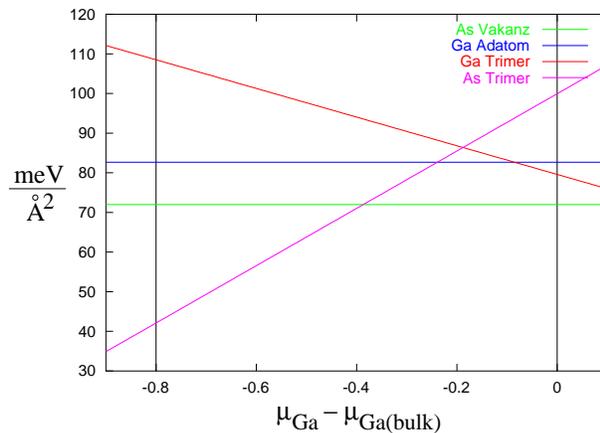


Abbildung 8.4.13: Oberflächenenergien der verschiedenen rekonstruierten (111) Oberflächen mit SCC-DFTB.

In sehr guter Übereinstimmung mit Moll *et al.* [92] bestimmen wir in unseren Rechnungen die absoluten Oberflächenenergien für die As Trimer Struktur und die As Vakanz, Abb. 8.4.13. Die As Trimer Konfiguration ist dabei in der As-reichen Umgebung die thermodynamisch stabile Konfiguration. Unter Ga-reichen Bedingungen finden sowohl Moll *et al.* [92] als auch Kaxiras *et al.* [11] die Ga Adatom Struktur leicht stabiler (2 bzw. 6  $\text{meV}/\text{\AA}^2$ ) als die As Leerstelle. In unseren Rechnungen liegt die Ga Adatom Konfiguration ca. 10  $\text{meV}/\text{\AA}^2$  über der As Vakanz. Wie schon bei der As Adatom Struktur der (111) Oberfläche erläutert, kann ein Grund dafür die verwendete minimale Basis sein. Bemerkenswert an den betrachteten Strukturen ist noch, daß die Bildung von Ga Trimeren energetisch ungünstig ist. Die Elektronen-Abzähl-Regel ist zwar auch für diese Struktur erfüllt, die Ga Atome können aber in dieser Konfiguration die für sie günstige planare  $sp^2$ -Hybridisierung nicht annehmen, die sich aufgrund der „entleerten“ hängenden Bindungen ergeben sollte.

Im Unterschied zur (111) Oberfläche beobachtet man für die  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche weiterhin beim Übergang von As-reichen zu Ga-reichen Wachstumsbedingungen einen Wechsel von einer  $2 \times 2$  zu einer  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion. Aufgrund der großen Einheitszelle der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur und dem damit verbundenen erheblichen Rechenaufwand konnte diese bisher noch nicht mit SCF-LDA Methoden untersucht werden. Mit der SCC-DFTB Methode ist dies jedoch möglich und die Ergebnisse dazu werden im folgenden Abschnitt dargestellt. Die exzellenten Ergebnisse, die wir mit SCC-DFTB bei der Untersuchung von polaren und nichtpolaren GaAs Oberflächen erhalten, stellen dabei eine gute Basis für das Studium der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktionen der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche dar.

#### 8.4.2 Die $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ Rekonstruktion der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Oberfläche

Die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion wird experimentell beim Aufheizen [114, 115] oder Abkühlen [12] von GaAs Proben beobachtet. Beim Übergang von der  $2 \times 2$  zur  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur wird dabei eine beachtliche Menge As von der Oberfläche desorbiert. Woolf *et al.* [116] finden weiterhin, daß die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Periodizität unter starkem  $\text{As}_4$  Fluß nicht existiert. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Oberfläche unter Ga-reichen Bedingungen existieren sollte.

Bei der theoretischen Behandlung der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion fällt auf, daß diese Oberfläche die bisher verwendete Elektron-Abzähl-Regel (ECR) nicht erfüllen kann. Aus Symmetriegründen muß diese Oberfläche im ladungsneutralen Zustand metallisch sein.<sup>4</sup> Bei unseren Rechnungen haben wir für diese Oberflächeneinheit zwei  $\underline{k}$ -Punkte verwendet. Konvergenztests haben gezeigt, daß dies eine gute Genauigkeit zur Beschreibung dieser Struktur liefert.

Kaxiras *et al.* [11] schlugen ausgehend von typischen Strukturen auf (111) und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberflächen ein Modell aus Ga Trimeren und dreifach koordinierten As Atomen an der Oberfläche vor. Eine Abbildung dieser Konfiguration findet sich in [11]. Zählt man alle hängenden Bin-

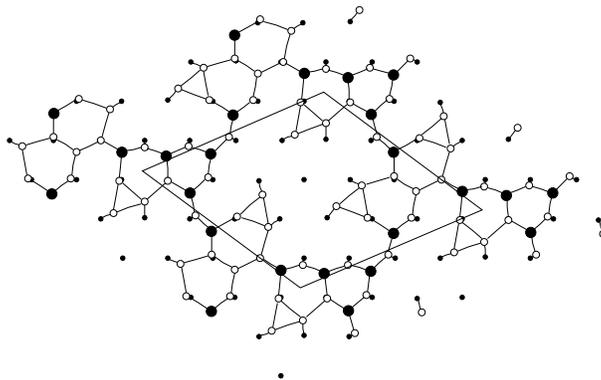


Abbildung 8.4.14: Relaxierte  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur nach einem Vorschlag von Kaxiras *et al.* [11].

dungen in dieser Struktur, so sieht man, daß alle gebrochenen As Bindungen gefüllt werden können und ein Rest von  $\frac{3}{4}$  eines Elektrons bleibt, welcher in hängenden Bindungen der Ga

<sup>4</sup>Betrachtet man die Einheitszelle der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Oberfläche, so erhält man an der untersten Doppellage GaAs genau 19 hängende Ga Bindungen, die mit Pseudowasserstoff ( $1.25 e^-$ ) abgesättigt werden müssen. Die Anzahl der Elektronen pro Einheitszelle ist damit nicht ganzzahlig. Daher können nicht alle Zustände mit zwei Elektronen besetzt werden, und diese Struktur ist metallisch.

Atome untergebracht werden muß. Diese haben eine sehr hohe Energie, was dazu führt, daß diese Oberfläche weiter relaxiert. Die resultierende Geometrie ist in Abb. 8.4.14 dargestellt. In den Tabellen 8.4.1, 8.4.2 und 8.4.3 ist die Gesamtanzahl von Atomen, deren Koordinationszahl und Hybridisierungstyp für die ersten drei Atomlagen angegeben. Betrachtet man die Bindungssituation dieser speziellen Oberfläche, so sieht man, daß man ihre Stabilität in einer Weise beschreiben kann, die ähnlich zur Elektronen–Abzähl–Regel ist. Im Unterschied zu halbleitenden Oberflächen finden wir hier Ga Atome, welche vierfach koordiniert sind und sich nicht in einem typischen  $sp^n$ –Hybridzustand befinden. Man kann deshalb sagen, daß sie einen metallischen Bindungscharakter aufweisen, ähnlich wie im Ga Kristall. Folglich kann man alle Elektronen aus den gebrochenen Bindungen so verteilen, daß alle hängenden As–Bindungen gefüllt, alle hängenden Ga–Bindungen geleert werden und die Überschuldung in Ga Bindungen mit metallischem Bindungscharakter plaziert wird. Trotzdem besitzt diese Konfiguration immer noch eine sehr hohe Oberflächenenergie, siehe Abb. 8.4.15, und ist damit thermodynamisch nicht stabil. Dies kann dadurch verstanden werden, daß sich auf dieser Oberfläche Ga Trimere bilden, welche energetisch ungünstig sind, siehe Abb. 8.4.13 im vorigen Kapitel.

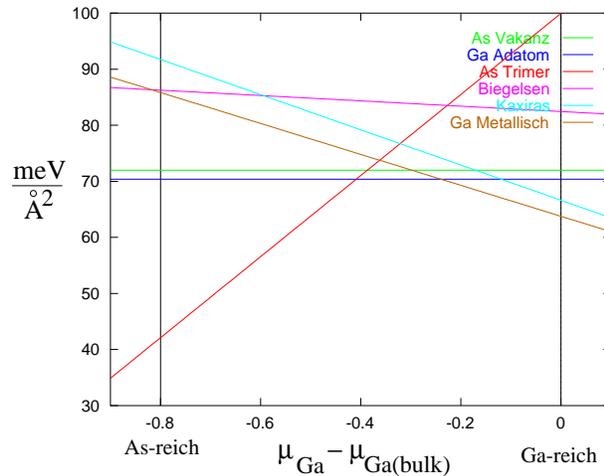


Abbildung 8.4.15: Absolute Oberflächenenergien der verschiedenen  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  und  $2 \times 2$  Rekonstruktionen in Abhängigkeit vom chemischen Potential.

Hochauflösende STM Bilder von Biegelsen *et al.* [12] deuten darauf hin, daß die As Atome der ersten Lage in hexagonalen Ringen angeordnet sein sollten, Abb. 8.4.16. In Übereinstimmung damit schlugen Biegelsen *et al.* ein Modell vor, in dem die sechs As Oberflächenatome an sechs dreifach und sechs zweifach koordinierte Ga Atome gebunden sind. Die exakte Struktur vor ihrer Relaxation findet sich in [12]. Wiederum können alle hängenden As Bindungen gefüllt werden. Aufgrund der sechs zweifach koordinierten Ga Atome müßten 3.75 Elektronen in hängende Bindungen von Ga Atomen plaziert werden. Die Struktur relaxiert daher zu einer Konfiguration mit nur zwei zweifach koordinierten Ga Atomen und es bilden sich vier zusätzliche Ga–Ga Bindungen aus, Abb. 8.4.17. Die Ga–Ga Bindungen werden dadurch ermöglicht, daß die Ga Atome in eine nahezu lineare Ga–Ga–As Kette (siehe Tabelle 8.4.2) bewegt werden, welche eine hohe Energie besitzt. Die berechnete Oberflächenenergie, Abb. 8.4.15, zeigt daher auch klar, daß diese Oberflächenstruktur nicht dem beobachteten STM Bild entspricht.

Wir haben daraufhin die Stabilität einer Reihe von Strukturen mit bevorzugt dreifach koordinierten Ga und As Oberflächenatomen untersucht. Diese hatten jedoch sehr hohe

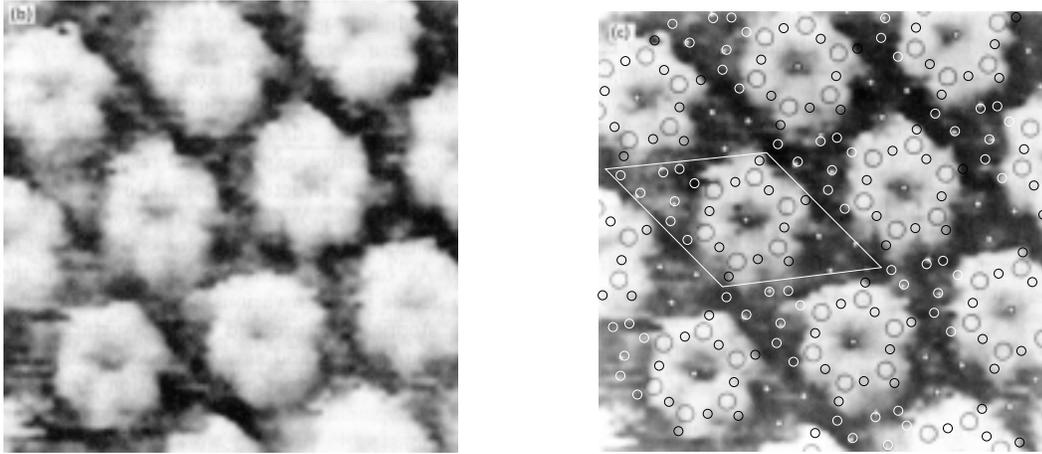


Abbildung 8.4.16: STM Aufnahme der  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion einer  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche. Das Bild stammt aus einer Arbeit von Biegelsen *et al.* [12], es werden die gefüllten Zustände ( $V_s = -1.8$  V,  $I_T = 100$  pA) abgebildet. Rechts ist die von uns gefundene stabilste Struktur eingezeichnet. Große Kreise bezeichnen die As Atome der ersten Lage, kleine Kreise Ga Atome der zweiten Lage und kleine weiße Punkte As Atome der dritten Lage

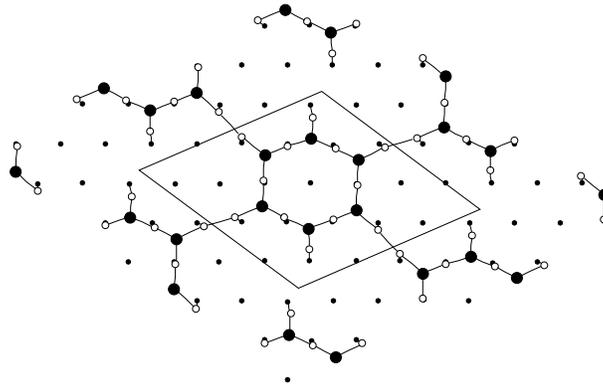


Abbildung 8.4.17: Relaxiertes Modell für die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur nach Biegelsen *et al.* [12].

Oberflächenenergien. Daraufhin konstruierten wir Modelle, in denen sich Ga–Ga Bindungen ausbilden konnten und somit vierfach koordinierte Ga Atome entstanden. Die energetisch günstigste Konfiguration, die wir dabei erhielten, ist in Abb. 8.4.18 dargestellt und wird im folgenden mit „Ga metallisch“ bezeichnet. In Übereinstimmung mit dem vorher diskutierten Modell, welches von Biegelsen *et al.* [12] entsprechend ihrer STM Bilder vorgeschlagen wurde, bilden sechs As Atome auf der Oberfläche einen hexagonalen Ring. Diese Atome befinden sich in einer  $p^3$  Konfiguration, mit doppelt besetzten  $s$ -artigen Orbitalen, siehe Tabelle 8.4.1. Fünfzehn dreifach koordinierte und drei vierfach koordinierte Atome formen die zweite Lage, Tab. 8.4.2. Die dreifach koordinierten Atome bilden dabei eine  $sp^2$  Hybridisierung aus. Das wichtigste Merkmal ist jedoch die Existenz der drei vierfach koordinierten Atome, mit 1, 2 und 3 in Abb. 8.4.18 bezeichnet. Diese Ga Atome weisen schwache metallische Ga–Ga Bindungen mit einer Bindungslänge von  $\approx 2.9$  Å auf, welche etwas länger ist als die im Ga Kristall ( $\approx 2.7$  Å). Wie bereits für die von Kaxiras [11] vorgeschlagene Struktur diskutiert, erlaubt diese Konfiguration die Plazierung von nicht–ECR kompensierter Überschubladung in den Ga–Ga Bindungen, bevor energetisch hoch liegende hängende Ga Bindungen besetzt werden müssen. Alle hängenden As Bindungen sind wieder gefüllt. Daher kann wieder die

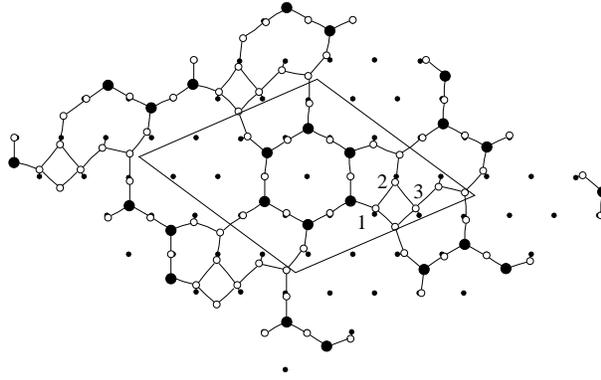


Abbildung 8.4.18: Thermodynamisch stabiles Modell für die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche.

zur Elektronen-Abzähl-Regel ähnliche Regel zur Erklärung der Stabilität dieser Oberfläche verwendet werden. Folglich kann man diese Regel als modifizierte Elektronen-Abzähl-Regel bezeichnen. Als Kriterium für die Stabilität einer metallischen Struktur ergibt sich dann mit der *modifizierten Elektronen-Abzähl-Regel*:

Eine metallische Oberfläche besitzt dann eine energetisch günstige Konfiguration, wenn *erstens* alle hängenden Bindungen dreifach koordinierter Ga-Atome „entleert“ werden, *zweitens* alle hängenden Bindungen der dreifach gebundenen As Atome aufgefüllt werden und *drittens* die Überschlußladung in (metallischen) Ga-Ga Bindungen plaziert wird.

Zusätzlich zur Erfüllung dieser Regel finden wir noch eine weitere Eigenschaft, die die von uns gefundene Oberfläche im Vergleich zu den anderen favorisiert. Alle Ga Oberflächenatome sind entweder  $sp^2$  hybridisiert (dreifach koordiniert) oder weisen metallischen Bindungscharakter auf (vierfach koordiniert) und müssen deshalb keine energetisch ungünstigen Konfigurationen annehmen, wie z.B. die Ga Trimer Struktur oder die Ga-Ga-As lineare Kette. Diese beiden Fakten zusammen erklären, weshalb diese Struktur energetisch so günstig liegt, Abb. 8.4.15. Es sollte noch erwähnt werden, daß die Rekonstruktion von polaren GaN Oberflächen, bei denen sich Ga an der Oberfläche befindet, durch einen ähnlichen Mechanismus bestimmt wird und sich auch hier die modifizierte ECR anwenden läßt [27].

Betrachtet man die Energien aller in Abb. 8.4.15 eingezeichneten Oberflächen, so sieht man, daß die Ga metallische Struktur unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen deutlich am stabilsten ist. Folglich erklärt diese Struktur auch den beobachteten Wechsel von einer  $2 \times 2$  zu einer  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Struktur beim Übergang von As-reichen zu Ga-reichen Wachstumsbedingungen. Der berechnete Wert der Oberflächenenergie in Ga-reicher Umgebung stimmt auch sehr gut mit dem von Moll *et al.* [92] abgeschätzten Wert von  $63 \text{ meV}/\text{Å}^2$  überein. Dieser Wert ist ausreichend niedrig, um ein Facettieren der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche in  $\{110\}$  Flächen auszuschließen [92].

Betrachtet man die Struktur in Abb. 8.4.18, so könnte man vermuten, daß die metallischen Ga Bindungen deutlich in einem STM Bild zu sehen sind. Wir haben deshalb abschließend die Ladungsdichte in einem horizontalen (Abb. 8.4.19 links) und in einem vertikalen (Abb. 8.4.19 rechts) Schnitt berechnet. Dabei wurde ein Energieintervall von  $1.8 \pm 0.1 \text{ eV}$  unterhalb des Fermi-niveaus gewählt, was etwa der verwendeten Tunnelspannung bei der STM Aufnahme entspricht. Der horizontale Schnitt wurde dabei  $1 \text{ Å}$  oberhalb der Oberflächenatome ausgeführt. Die Dichte ist in einem Bereich von vier Größenordnungen aufgetragen, von

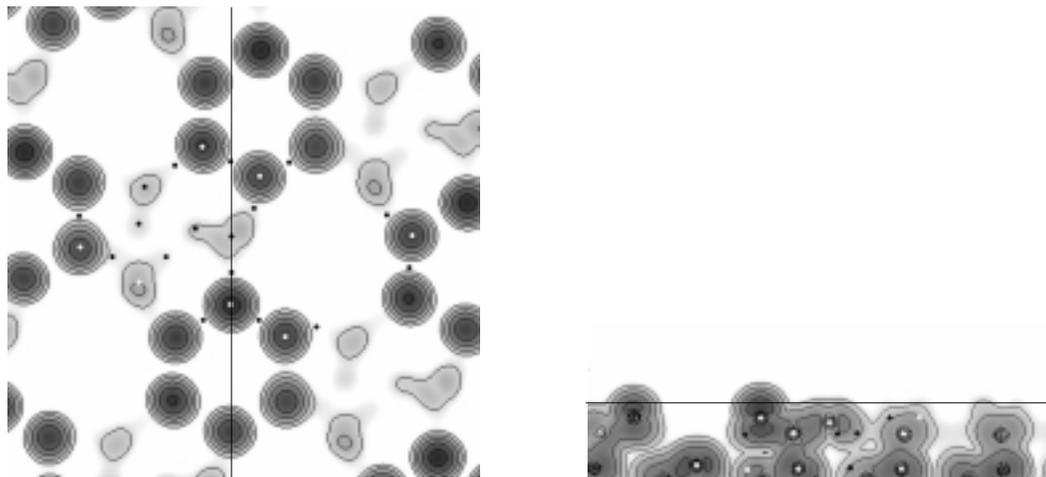


Abbildung 8.4.19: Links: Horizontale Abbildung der Ladungsdichte in einem Abstand von 1 Å von den Oberflächenatomen. Schwarze und weiße Punkte markieren die Atompositionen in den ersten beiden Lagen. Die schwarze Linie markiert die Lage des vertikalen Schnitts. Rechts: Vertikaler Schnitt durch die Ladungsdichte. Die schwarze Linie markiert den Schnitt für die horizontale Darstellung.

dunklen Regionen mit hoher Ladungsdichte zu hellen Regionen mit nahezu keinem Beitrag zur Ladungsdichte. Es ist klar zu erkennen, daß der hexagonale As Ring das dominierende Merkmal ist, welcher im STM Bild von Biegelsen *et al.* [12] beobachtet wird. Der Einfluß der metallischen Ga Bindungen auf die Ladungsdichteverteilung in *diesem* Energieintervall ist sehr klein im Vergleich zu den Beiträgen der gefüllten hängenden As Bindungen. Diese werden daher im STM Bild nicht zu sehen sein.

Tabelle 8.4.1: Bindungskonfiguration der As Atome der ersten Lage.

Oberfläche	1. Lage As	Koordination	Hybridisierung
Biegelsen	6	6 x 3	$p^3$
Kaxiras	6	6 x 3	$p^3$
Ga metallisch	6	6 x 3	$p^3$

Tabelle 8.4.2: Bindungskonfiguration der Ga Atome der zweiten Lage.

Oberfläche	2. Lage Ga	Koordination	Hybridisierung
Biegelsen	12	6 x 3	$sp^2$
		4 x 3	linear Ga-Ga-As
		2 x 2	$155^\circ$
Kaxiras	19	7 x 3	$sp^2$
		3 x 3	gestörte $p^3$
		6 x 4	metall. Bindungscharakter
		3 x 4	$sp^3$
Ga metallisch	18	15 x 3	$sp^2$
		3 x 4	metall. Bindungscharakter

Tabelle 8.4.3: Bindungskonfiguration der As Atome der dritten Lage.

Oberfläche	3. Lage As	Koordination	Hybridisierung
Biegelsen	19	7 x 3	$sp^3$
		12 x 4	$sp^3$
Kaxiras	19	1 x 3	$sp^3$
		18 x 4	gestörte $sp^3$
Ga metallisch	19	4 x 3	$sp^3$
		15 x 4	$sp^3$

## 8.5 Zusammenfassung

In den hier vorgestellten Rechnungen konnte gezeigt werden, daß es mit der SCC-DFTB Methode möglich ist, Oberflächenrekonstruktionen in GaAs mit einer zu *ab initio* Resultaten vergleichbaren Genauigkeit zu untersuchen. Als wesentliche Voraussetzung hat sich hierbei die Verwendung der Ladungsselbstkonsistenz erwiesen. Erst damit kann der Ladungstransfer zwischen Atomen mit gebrochenen Bindungen in III-V Halbleitern richtig berücksichtigt werden.

Für die ideale (110) Oberfläche finden wir eine Struktur und eine Oberflächenenergie, die sehr gut mit experimentell bestimmten Werten übereinstimmen. Eine ebenfalls experimentell beobachtete As-bedeckte (110) Oberfläche ist unter As-reichen Wachstumsbedingungen stabil. Im Anschluß daran haben wir die (100) Oberfläche behandelt. Hier zeigt sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen und Experimenten. Es wurde eine (2×6) Konfiguration als metastabile Struktur identifiziert, die in STM Aufnahmen beobachtet, in *ab initio* Rechnungen jedoch bisher nicht behandelt wurde. Im Anschluß daran haben wir Rekonstruktionen und Oberflächenenergien von verschiedenen (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberflächen untersucht. Auch hier liefert SCC-DFTB wieder Ergebnisse, die sehr nahe an *ab initio* Resultaten liegen. Daraufhin haben wir die  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion der ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Oberfläche studiert, welche man experimentell unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen findet. Diese Überstruktur konnte bisher aufgrund ihrer Größe nicht theoretisch behandelt werden. Entsprechend unserer Berechnungen schlagen wir für diese Rekonstruktion ein Modell vor, welches in seiner Struktur aktuellen STM Aufnahmen entspricht und als wesentliches Merkmal metallische Ga-Ga Bindungen aufweist. Gleichzeitig konnte aus den Eigenschaften dieser Oberfläche eine verallgemeinerte Elektronen-Abzähl-Regel abgeleitet werden. Mit dieser verallgemeinerten Regel kann nun auch die Stabilität von metallischen III-V Halbleiteroberflächen begründet werden, wie sie z.B. in GaN auftreten.

# Kapitel 9

## Defekte in GaAs

Bei der Herstellung von Halbleitermaterialien wird praktisch nie ein idealer Kristall erzeugt. Zum einen entstehen beim Wachstum und bei der Nachbehandlung (Temperung oder mechanische Verformung) Abweichungen von der idealen Struktur durch Gitterbaufehler. Andererseits möchte man gewisse physikalische Eigenschaften (wie elektrische Leitfähigkeit oder optische Eigenschaften) durch den Einbau von Fremdatomen gezielt beeinflussen.

Da durch die Konzentration dieser Defekte wichtige Eigenschaften des Materials (wie optische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit, nichtelastisches mechanisches Verhalten, Diffusion usw.) festgelegt werden, wird dem Studium der Defekteigenschaften in der Festkörperphysik ein breiter Raum gewidmet. Experimentell können dabei mit verschiedenen Methoden (z.B. IR-Spektroskopie, Messung von Positronenlebenszeiten etc.) indirekte Angaben über Art und Struktur der Defekte gemacht werden. Aus diesen Ergebnissen müssen dann Modelle für das Entstehen und die Eigenschaften von Defekten abgeleitet werden. Dies ist die Aufgabe von theoretischen Studien, wozu die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Ergebnisse gehören.

Aus dem breiten Spektrum von möglichen Defekten werden in dieser Arbeit die Diffusion von Kohlenstoff in GaAs und die Anhäufung von Leerstellen zu sogenannten Leerstellenclustern behandelt. Bei der Untersuchung der Kohlenstoff-Diffusion liegt der große Vorteil der SCC-DFTB Methode darin, daß es mit dieser Methode möglich ist, eine große Anzahl verschiedener Konfigurationen innerhalb kurzer Zeit zu studieren. Die Bestimmung der Eigenschaften von Leerstellenclustern wird überhaupt erst mit der SCC-DFTB Methode möglich, da große Superzellen (512 Atome) notwendig sind, um die Defekt-Defekt Wechselwirkung gering zu halten. *Ab initio* Rechnungen für Systeme dieser Größe sind derzeit noch nicht realisierbar.

### 9.1 Modellierung von Defekten

In dieser Arbeit werden mit Hilfe der SCC-DFTB Methode Punktdefekte und Defektkomplexe behandelt. Für die Modellierung dieser Defekte wurden dabei Superzellen verwendet. Dies erlaubt eine einfache Berechnung von Bildungsenergien und man vermeidet eine ungewollte Wechselwirkung des Defektes mit einer (Cluster-) Oberfläche. Der Nachteil bei der Verwendung von Superzellen ist jedoch, daß man nicht einen isolierten, sondern eine Reihe von periodisch wiederholten Defekten simuliert. Dies führt zu zwei wesentlichen Problemen. So wird man durch die eingeführte Defekt-Defekt Wechselwirkung keine Defekt-Zustände

isolierter Defekte, sondern Defektbänder erhalten. Diese können nun eine merkliche Dispersion aufweisen, so daß man über die Lage der eigentlichen Defekt-Zustände keine Aussage mehr treffen kann. Der einfachste Ausweg liegt hierbei in der Verwendung großer Superzellen, was die Wechselwirkung der Defekte reduziert. Rechenzeitaufwendigere Methoden, wie z.B. Planwellen-Verfahren, nutzen die Tatsache aus, daß das Mittel über ein Defektband sehr nahe am isolierten Defekt-Zustand liegt. Mittels der Auswahl spezieller  $\underline{k}$ -Punkte und einer Integration über die erste Brillouin-Zone (siehe Kapitel 4.3), womit man praktisch ein Mittel über alle Zustände erhält, ist es daher möglich, auch mit relativ kleinen Zellen von 32 Atomen Aussagen über die Energetik der Defekte zu treffen. Bei der von uns verwendeten SCC-DFTB Methode ist es jedoch sehr einfach möglich, die Superzellen zu vergrößern. Bei den hier vorgestellten Rechnungen zu Defekten wurden Zellen von 216 bzw. 512 Atomen verwendet. Dies garantiert eine vernachlässigbar kleine Defekt-Defekt Wechselwirkung.

Das zweite (noch schwerwiegendere) Problem ergibt sich bei der Behandlung geladener Defekte. Dieses Problem wird im folgenden Unterkapitel gesondert behandelt. Als Konsequenz daraus bietet es sich als Lösung an, Defekte in großen Clustern zu modellieren, deren hängende Bindungen an der Oberfläche mit Pseudo-Wasserstoff abgesättigt werden. Gleichzeitig umgeht man damit auch die Schwierigkeiten, die sich bei der Modellierung von einigen ausgedehnten Defekten (wie z.B. Versetzungen in III-V Halbleitern) in periodischen Zellen ergeben.<sup>1</sup>

Einige Rechnungen zur Kohlenstoff-Diffusion in GaAs wurden mittels der *ab initio* Methode AIMPRO [117] verifiziert, um genauere Werte für Diffusionsbarrieren zu ermitteln. Hierbei wurden Cluster bis zu einer Größe von 135 Atomen verwendet, was die Grenze für einen vertretbaren Rechenaufwand bei dieser Methode darstellt. Da die Oberfläche hier durch Pseudo-Wasserstoff (66 Atome) abgesättigt wurde, besteht der eigentliche „GaAs-Kern“ aus lediglich 34 GaAs-Atompaaren.<sup>2</sup> Eine weitere Verkleinerung des Clusters führt zu einer wesentlichen Verschlechterung der Ergebnisse für die verschiedenen Defektkonfigurationen im Vergleich zum konvergierten Wert. Dies ist auf die stärker werdende Wechselwirkung des Defektzentrums mit der Clusteroberfläche zurückzuführen. Die gewählte Clustergröße kann daher als minimaler Wert angesehen werden, um aussagekräftige Resultate zu erzielen. Für die Berechnung von Bildungsenergien sind jedoch Cluster dieser Größe zu klein.

## Behandlung geladener Defekte im periodisch fortgesetzten Kristall

Ein kritisches Problem bei der Behandlung geladener Defekte stellt die Coulomb Wechselwirkung dieser Defekte dar, welche durch die periodische Fortsetzung eines geladenen Defekts in der Superzelle eingeführt wird. Gewöhnlich wird zur Lösung dieses Problems (in Standard *ab initio* Verfahren, welche Superzellen zur Modellierung geladener Defekte verwenden) durch die Technik der Ewald-Summation eine künstliche Hintergrundladung eingeführt, welche die Defektladung kompensiert und die Superzelle ladungsneutral läßt. In unserer SCC-DFTB Methode ist dieses Prinzip der Ladungskompensation in Superzellen durch die Ewald-Summation ebenfalls enthalten, was im folgenden explizit erklärt werden soll.

<sup>1</sup>So können z.B. Versetzungen nicht einzeln in einer periodischen Zelle modelliert werden. Um eine periodisch fortsetzbare Struktur zu erhalten, muß in jedem Fall die Versetzung mit entgegengesetztem Burgers-Vektor eingebaut werden.

<sup>2</sup>Mit dem eingeführten Kohlenstoff Atom ergibt dies die Gesamtzahl von 135 Atomen.

Die Coulomb Wechselwirkung im Ausdruck für die Gesamtenergie (2.4.49)

$$E = \sum_i \sum_{\mu\nu} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} h_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} + E_{rep} \quad (9.1.1)$$

mit  $\Delta q_A = q_A - q_A^0$  wird durch den sogenannten „Hubbard–Term“:

$$\frac{1}{2} \sum_A \sum_B^{\underline{R}} \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} \quad (9.1.2)$$

repräsentiert, wobei die zweite Summe für periodische Systeme zusätzlich über alle Zellen (dargestellt durch den Gittervektor  $\underline{R}$ ) läuft. Für große Abstände ist  $\gamma_{AB}$  das gewöhnliche Coulomb–Potential  $\frac{1}{|\underline{r}_A - \underline{r}_B|}$  und der Ausdruck (9.1.2) ist einfach die elektrostatische Energie der Ladungen  $\Delta q_A, \Delta q_B$ .

Für periodische Systeme kann der Ausdruck (9.1.2) natürlich niemals durch einfache Summation über unendlich viele Gittervektoren  $\underline{R}$  ausgewertet werden. Gewöhnlich werden dazu die sogenannten „Ewald–Summen“ für ein elektrostatisches Potential  $\Phi(\underline{r})$  verwendet, siehe Kapitel 2.4.

$\Phi(\underline{r})$  ist dabei definiert als das Potential am Ort  $\underline{r}$ , erzeugt durch eine periodisch fortgesetzte positive Einheitsladung (am Ort 0) und eine gleichförmig verschmierte negative Hintergrundladung, welche die positive Ladung Ladung in jeder Einheitszelle kompensiert und damit das mittlere Potential pro Zelle Null werden läßt.

Mittels dieser Definition und vorausgesetzt  $\sum_A \Delta q_A = 0$ , d.h. einer Ladungsneutralen Superzelle für welche  $\Phi$  definiert wurde, erhält man aus Gleichung (9.1.2):

$$\frac{1}{2} \sum_A \sum_B^{\underline{R}=0} \Delta q_A \Delta q_B \Phi(r_A - r_B). \quad (9.1.3)$$

Dies bedeutet, daß die Summe jetzt nur über eine Einheitszelle läuft und die Periodizität im Potential  $\Phi(r_A - r_B)$  eingeschlossen ist.

Für geladene Superzellen, d.h.  $\sum_A \Delta q_A \neq 0$ , würde man nun ein anderes  $\Phi$  nehmen müssen, welches über die Einheitszelle gemittelt nicht Null ergibt und folglich einen unendlich großen (und damit unbrauchbaren) Wert liefern würde. Wir benutzen jedoch dasselbe  $\Phi$  wie für neutrale Superzellen auch für geladene Defekte. Dies liefert in gewisser Weise ladungsneutrale Superzellen für geladene Defekte und erlaubt daher, den Term (9.1.2) und damit diese geladenen Defekte zu berechnen. Die Benutzung dieses für diesen Fall nicht korrekten Potentials kann auch als die Einführung einer kompensierenden Hintergrundladung interpretiert werden. Jede absolute Energie, die mit dieser Methode für geladene Defekte berechnet wird, kann folglich nur als Näherung für einen einzelnen geladenen Defekt in einem realen Kristall angesehen werden.

## 9.2 Kohlenstoff-Diffusion in GaAs

In den folgenden Abschnitten werden Abkürzungen und Begriffe verwendet, die hier kurz erläutert werden:

- $C_{As}$  : Kohlenstoff auf Arsen Gitterplatz (als Akzeptor aktiv)
- $C_i$  : Kohlenstoff-Zwischengitteratom (engl.: interstitial)
- $As_i$  : Arsen-Zwischengitteratom
- „übliche“ Kohlenstoff-Dotierkonzentration:  $[C] \lesssim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- sehr hohe Kohlenstoff-Dotierkonzentration:  $[C] > 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- $C_i$ -Diffusion : Bewegung des  $C_i$  durch den Kristall
- C-Diffusion : Erzeugung von  $C_i$  und dessen Bewegung durch das GaAs-Gitter
- $(C-As)_{As}$  : [100]-orientierter C-As Komplex auf As Gitterplatz
- $(C-Ga)_{Ga}$  : [100]-orientierter C-Ga Komplex auf Ga Gitterplatz

### 9.2.1 Einführung

Kohlenstoff gilt als eines der vielversprechendsten Dotierelemente in GaAs [118]. Er wird fast ausschließlich auf As Gitterplätzen ( $C_{As}$ ) eingebaut und damit als Akzeptor aktiviert. Für „übliche“ Konzentrationen ( $[C] \lesssim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>3</sup> ist die Diffusionsrate von  $C_{As}$  Akzeptoren in GaAs (Abb. 9.2.1 links) zwei Größenordnungen kleiner als die für andere  $p$ -typ Donatoren, wie Be oder Zn [119].<sup>4</sup> Unter As-reichen Wachstumsbedingungen werden Aktivierungsenergien von 2.8 bis 3.1 eV für die Diffusion von  $C_{As}$  gemessen [120, 121, 122]. Damit ist es möglich extrem scharfe  $p$ - $n$  Übergänge während des Wachstumsprozesses zu erzeugen.

Leider gehen die Vorteile von Kohlenstoff als Akzeptor in GaAs verloren, sobald sehr hoch C-dotiert wurde, d.h. die C-Konzentration Werte von  $[C] \approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  übersteigt [123]. So wurde in Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Mikrostrukturstudien eine „Verschmierung“ des ursprünglich scharf begrenzten C-dotierten Bereichs beobachtet [124]. In diesen Proben konnte ebenfalls eine hohe Zahl von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen (25% des gesamten C Anteils) nachgewiesen werden, die offenbar schon bei Wachstumstemperaturen eine sehr hohe Beweglichkeit besitzen und damit die Schärfe des  $p$ - $n$  Übergangs reduzieren [125].

Demgegenüber wurden in anderen experimentellen Arbeiten auch Proben aus sehr hoch C-dotiertem GaAs hergestellt und untersucht, in denen die Konzentration von C-Zwischengitteratomen ( $C_i$ ) vernachlässigbar war. Dies folgt daraus, daß in diesen Proben die Löcherkonzentration im unbehandelten („as-grown“) Material der vorhandenen C-Konzentration entsprach. Damit sind alle C-Atome als Akzeptor aktiviert ( $C_{As}$ ) und liegen nicht als  $C_i$  vor, da  $C_i$  keine Akzeptorzustände bildet. Bei der Untersuchung dieser Proben wurde dennoch festgestellt, daß ein Tempern (engl.: annealing) bei Temperaturen zwischen 650 und 850 K zu einer drastischen Reduktion der Löcherkonzentration  $[p]$  führt [126, 127, 128, 129, 130]. Zur Erklärung des Lochverlusts bei den in den Experimenten verwendeten Temperaturen müssen also kompensierende Defekte mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie erzeugt werden. Ein Verlust von Löchern beim Tempern von sehr hoch

<sup>3</sup>Eine entsprechende Löcherkonzentration von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  kann man dabei schon als hohe  $p$ -Dotierung ansehen.

<sup>4</sup>Daneben ist die Beweglichkeit der Löcher in C-dotiertem GaAs  $\sim 30\%$  höher als bei den anderen Dotierelementen.

C-dotierten Material wird dabei über das gesamte Spektrum von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  Verbindungen mit  $x = 0 - 1$  beobachtet [131].

Als eine Möglichkeit für den Prozeß der „Lochvernichtung“ in sehr hoch C-dotiertem GaAs wurde die Passivierung von  $\text{C}_{\text{As}}$  Akzeptoren durch Wasserstoff vorgeschlagen [132]. Diese Schlußfolgerungen wurden aus experimentellen Studien an  $p^+ - n$  Übergängen<sup>5</sup>, ähnlich zu denen in Heteroübergangs-Bipolaren Transistoren (HBT), gezogen. In anderen Arbeiten [130, 133] konnte jedoch gezeigt werden, daß sich die Dotiereffizienz beim Tempern auch ohne das Vorhandensein von Wasserstoff verringert. Hinweise darauf, daß in diesen Proben kein Wasserstoff zur Passivierung von  $\text{C}_{\text{As}}$  beiträgt, liefert z.B. die Infrarot (IR)-Spektroskopie. So erwartet man, daß  $\text{C}_{\text{As}}\text{-H}$  mit einer IR aktiven C-H Streckschwingung bei  $2635 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist [134, 135]. Diese wurde jedoch im Wasserstoff-freien Material nicht gefunden.

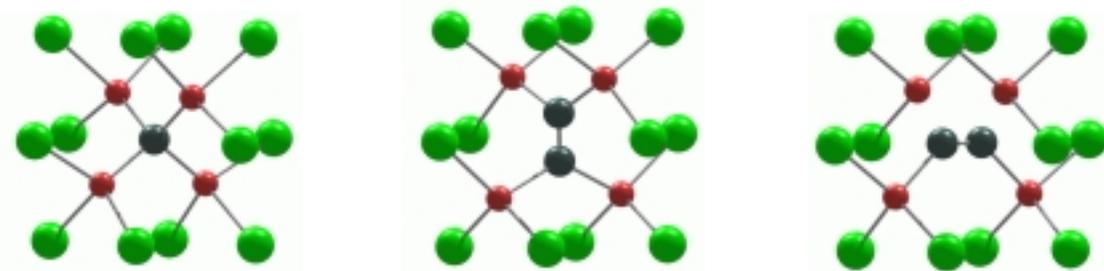


Abbildung 9.2.1: Von links nach rechts: C Atom auf einem As Platz, C-Dimer in (100) Richtung, C-Dimer in (110) Richtung. (grün: As, rot: Ga, grau: C)

Bei der Untersuchung von mittels MBE gewachsenen Proben hat sich herausgestellt, daß der dominierende Defekt, der für den Verlust von Löchern verantwortlich ist, aus einer Form von Kohlenstoff-Dimeren besteht [136]. Raman Streuexperimente unterstützt von *ab initio* Rechnungen haben gezeigt, daß die neuen  $\text{C}_2$ -Defekte auf As-Gitterplätzen beim Tempern von hochdotiertem Material gebildet werden [130] (Abb. 9.2.1 mitte und rechts). Die beobachteten  $(\text{C-C})_{\text{As}}$  Komplexe sind tiefe Donatoren, wodurch sie bei ihrer Entstehung drei Löcher vernichten.<sup>6</sup> Das Vorhandensein von Wasserstoff in den Proben konnte wiederum ausgeschlossen werden, da er mit den C-Dimeren reagieren würde und sich  $(\text{C}_{\text{As}})_2\text{H}$  Komplexe bilden, wie sie Cheng *et al.* [137] in unbehandelten epitaktisch gewachsenen GaAs Schichten identifiziert haben. Es ist daher wichtig, die C-Diffusion zu untersuchen, da sie die Voraussetzung für die Entstehung von  $(\text{C-C})_{\text{As}}$  und damit für die Lochvernichtung bildet.

Aus den Annealing-Experimenten an sehr hoch C-dotierten GaAs Proben kann man aufgrund der Lochvernichtung durch die Bildung von  $(\text{C-C})_{\text{As}}$  bei den verwendeten Temperaturen schließen, daß die Barriere für die Kohlenstoff-Diffusion in sehr hochdotiertem Material wesentlich geringer ist als in Material mit üblichen Dotierkonzentrationen. Beim Tempern von hoch C-dotiertem GaAs haben Fushimi und Wada [133] dann auch einen Wert von  $\sim 1 \text{ eV}$  als die Aktivierungsenergie für den Prozeß der „Lochvernichtung“ gefunden.

Im Moment gibt es noch keine Modelle, die den Reaktionsmechanismus für die C-Diffusion beschreiben. Eine Möglichkeit wäre, daß die Diffusion durch Leerstellen vermittelt wird. Zum einen ist es in diesem Fall aber schwer vorstellbar, wie sich die beobachteten  $\text{C}_2$ -Komplexe bilden. Zum anderen scheint es unvermeidlich  $\text{C}_{\text{Ga}}$  zu erzeugen, was nie beobachtet wurde. Es wird daher davon ausgegangen, daß die C-Diffusion durch einen sogenannten „kick out“

<sup>5</sup> $p^+$  kennzeichnet hierbei hoch  $p$ -dotiertes Material.

<sup>6</sup>Hierbei wird davon ausgegangen, daß beide Kohlenstoffatome vorher als Akzeptor aktiv waren.

Prozeß eingeleitet wird. In diesem Prozeß stößt ein leicht bewegliches As-Zwischengitteratom ( $\text{As}_i$ ) das C-Atom aus seinem Platz heraus, wodurch ein  $\text{C}_i$  gebildet wird [121].  $\text{C}_i$  ist leicht beweglich und damit ein guter Kandidat für die Vermittlung der C-Diffusion durch das GaAs Gitter. Geht man von einem „kick out“ Prozeß aus, dann kommt zur Diffusionsbarriere für die  $\text{C}_i$ -Diffusion noch die Bildungsenergie für  $\text{As}_i$  hinzu, welche dann die gemessenen Aktivierungsenergien ergeben sollte.

In stark p-dotiertem Material erwartet man, daß sich die As-Zwischengitteratome ( $\text{As}_i$ ) im dreifach positiv geladenen Zustand befinden,  $\text{As}_i^{3+}$ . Northrup und Zhang [84] berechnen in diesem Fall einen Wert von  $\approx 2.6$  eV für die Bildungsenergie<sup>7</sup> von  $\text{As}_i^{3+}$  unter As-reichen Bedingungen.<sup>8</sup> Für Kohlenstoffkonzentrationen  $[\text{C}] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erhält man damit und mit der oben zitierten Aktivierungsenergie für den gesamten C-Diffusionsprozeß ( $\sim 3.1$  eV) einen Wert von  $\sim 3.1 \text{ eV} - 2.6 \text{ eV} = 0.5 \text{ eV}$  als Barriere für die Diffusion von  $\text{C}_i$ .

Für noch höhere C-Konzentrationen kann mit diesem einfachen Modell das Diffusionsverhalten allerdings nicht erklärt werden. Aktivierungsenergien von  $\sim 1$  eV für den gesamten C-Diffusionsprozeß lassen vermuten, daß die Bildungsenergie von  $\text{As}_i$  in sehr hoch C-dotiertem Material wesentlich geringer ist. In dieser Arbeit wird versucht, mit theoretischen Methoden einen Diffusionspfad für Kohlenstoff-Zwischengitteratome und die entsprechende Diffusionsbarriere zu bestimmen. In zukünftigen Arbeiten soll die Erzeugung von As-Zwischengitteratomen in sehr hoch C-dotiertem GaAs studiert werden, um das Verhalten dieses Materials beim Tempern vollständig zu beschreiben. Ein aktueller Überblick zu bisher untersuchten Diffusionsvorgängen in GaAs und verwandten Komponenten findet sich in [138].

Das theoretische Studium der Eigenschaften von Ga- und As-Zwischengitteratomen in GaAs [139, 140] hat gezeigt, daß die Potentialenergie-Fläche für Zwischengitteratome sehr komplex ist und viele lokale Minima aufweist. Es gibt bisher auch keine experimentellen oder theoretischen Informationen über den Diffusionsweg von Kohlenstoffatomen durch den GaAs Kristall. Diese beiden Tatsachen machen es praktisch unmöglich, den Diffusionsmechanismus durch ein Absuchen der Potentialenergie-Fläche mit einer *ab initio* Methode zu bestimmen. Daher wurde mit der vergleichsweise schnellen SCC-DFTB Methode eine Reihe von möglichen Konfigurationen, die als lokale Minima für die Diffusion in Frage kommen, untersucht. Weiterhin wurden die Trajektorien zwischen den energetisch günstigsten atomaren Anordnungen berechnet. Dies erlaubt die Hauptmerkmale (Barrieren und Strukturen) entlang des Diffusionspfades zu identifizieren, welche dann mit einer *ab initio* Methode (AIMPRO [117]) und damit mit einer höheren Genauigkeit detailliert studiert werden können [141].

## 9.2.2 Theoretische Voruntersuchungen

Um einen Eindruck von der Zuverlässigkeit von SCC-DFTB bei der Untersuchung von Defekten zu erhalten, wurde zunächst mit dieser Methode die Bildungsenergie einiger intrinsischer Punktdefekte (Leerstellen und Antisites) in bestimmten Ladungszuständen berechnet und mit *ab initio* Resultaten von Northrup *et al.* [84] verglichen. In Tabelle Tabelle 9.2.1 sind dazu die Defektbildungsenergien für bestimmte feste Werte der chemischen Potentiale,

<sup>7</sup>Da es in der Literatur noch unterschiedliche Theorien zur Struktur und den Eigenschaften von  $\text{As}_i$  gibt, kann der hier verwendete Wert von 2.6 eV für die  $\text{As}_i$ -Bildungsenergie nur als Abschätzung angesehen werden.

<sup>8</sup>Um eine As Desorption von der Probenoberfläche während des Annealings zu verhindern, werden die Proben i.allg. unter As Überdruck getempert. Das heißt, daß in diesem Fall von As-reichen Bedingungen ausgegangen werden kann.

$\Omega'_D := \Omega_D \left( \mu_e = \text{VBM}, \mu'_{\text{Ga}} = -\frac{\Delta H_f}{2} \right)$ , eingetragen.<sup>9</sup> Es zeigt sich hier, daß SCC-DFTB

Methode	$V_{\text{Ga}}^0$	$V_{\text{Ga}}^{3-}$	$\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$	$\text{Ga}_{\text{As}}^0$	$V_{\text{As}}^{1+}$
Northrup [84]	4.55 eV	5.26 eV	0.93 eV	2.74 eV	2.97 eV
SCC-DFTB	4.54 eV	5.58 eV	1.03 eV	2.77 eV	3.09 eV

Tabelle 9.2.1: Defektbildungsenergien  $\Omega'_D$  für ausgewählte intrinsische Punktdefekte

auch für geladene Defekte eine mit SCF-LDA Rechnungen vergleichbare Genauigkeit liefert. Wir haben daraufhin die Bildungsenergien von  $C_{\text{As}}$ ,  $C_{\text{Ga}}$  und verschieden orientierten  $C_2$ -Dimeren in GaAs berechnet.<sup>10</sup> In Abb. 9.2.2 ist dazu die Defektbildungsenergie für

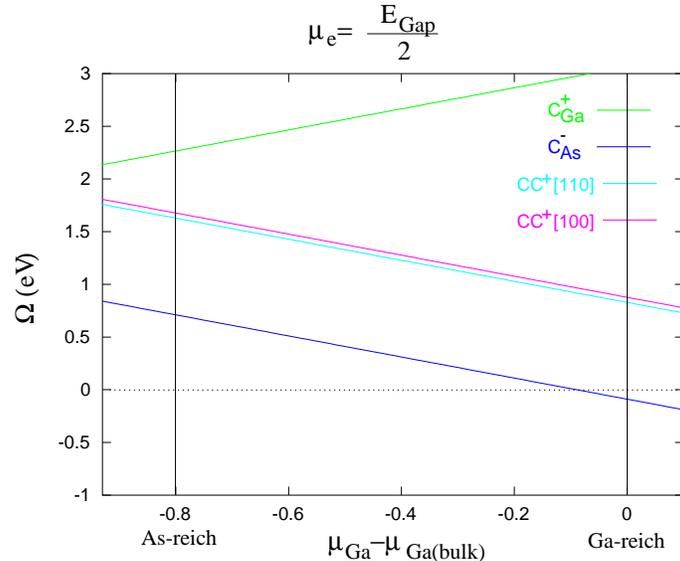


Abbildung 9.2.2: Defektbildungsenergien für verschiedene C-Defekte und Defektkomplexe, aufgetragen über  $\mu_{\text{Ga}}$ . Die Lage des Fermiveaus  $\mu_e$  wurde dabei auf den halben (experimentell bestimmten) Bandabstand von GaAs festgelegt.

$\mu_e = 0.8 \text{ eV} \approx \frac{E_{\text{Gap}}^{\text{exp.}}}{2}$  aufgetragen, was der Situation in einem idealen (undotierten) GaAs Kristall entspricht. Man sieht deutlich, daß die Bildungsenergie für ein substitutionelles C-Atom auf einem As Platz ( $C_{\text{As}}$ ) sehr niedrig ist, so daß ein Einbau dieser Atome kaum Energie kostet.<sup>11</sup> Im Gegensatz dazu liegt die Bildungsenergie von  $C_{\text{Ga}}$  sehr hoch, so daß C-Atome praktisch nie auf Ga Plätzen zu finden sind. In dem Bild sind ebenfalls die Bildungsenergien von zwei unterschiedlich orientierten  $C_2$ -Dimeren eingetragen. Bei hoher  $p$ -Dotierung, d.h.  $\mu_e = \text{VBM}$ , sinkt deren Bildungsenergie unter die von  $C_{\text{As}}$ , welche sich unter diesen Bedingungen um 0.8 eV im Vergleich zu  $\mu_e = \frac{E_{\text{Gap}}^{\text{exp.}}}{2}$  erhöht. Aus den letzteren energetischen Betrachtungen kann man ableiten, daß bei starker  $p$ -Dotierung durch die Bildung von  $C_2$ -Komplexen die Dotiereffizienz gesenkt wird. Dieses Verhalten wurde schon von Cheong *et al.* [142, 143] entsprechend ihrer SCF-LDA Rechnungen vorausgesagt. Die von Cheong *et al.* berechnete Bildungsenergie für  $C_{\text{As}}$  stimmt dabei sehr gut mit der von uns bestimmten

<sup>9</sup>Im Fall  $\mu'_{\text{Ga}} = -\frac{\Delta H_f}{2}$  gilt ebenfalls  $\mu'_{\text{As}} = -\frac{\Delta H_f}{2}$ .

<sup>10</sup>Zur Berechnung der Bildungsenergie wird dabei in Formel (7.1.18) noch die Anzahl der vorhandenen C-Atome multipliziert mit dem chemische Potential des Kohlenstoffs  $\mu_{\text{C}}$  abgezogen. Für  $\mu_{\text{C}}$  wird hier die Bindungsenergie von Diamant verwendet.

<sup>11</sup>Unter Ga-reichen Bedingungen wäre das sogar energetisch günstiger als der Einbau von As Atomen.

überein. Jedoch ist in ihren Rechnungen die energetische Reihenfolge der [100]- und [110]-orientierten C-Dimere im Vergleich zu unseren Rechnungen vertauscht. Das [100]-orientierte Dimer bildet damit in diesen Rechnungen den Zustand niedrigster Energie. In einer Arbeit von Latham *et al.* [144] wurde dagegen im Rahmen einer *ab initio* Studie und im Vergleich mit experimentellen Daten gezeigt, daß das [110]-orientierten C-Dimer den Grundzustand bilden sollte, wie es sich auch mit SCC-DFTB ergibt.

### 9.2.3 Diffusion von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen

Nach diesen Vorbetrachtungen haben wir verschiedene Diffusionspfade von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen mit SCC-DFTB untersucht. Dazu wurde das C-Atom zunächst an unterschiedlichen Stellen des Gitters plziert und dann mit einem konjugierten Gradientenverfahren die Energie minimiert. Damit ist es möglich verschiedene lokale Minima in der Potentialoberfläche zu bestimmen. Um die Diffusion dieses C-Atoms zwischen zwei lokalen Energieminima zu simulieren, wurde die Gesamtenergie an Punkten entlang eines Vektors, der die direkte Trajektorie zwischen den beiden metastabilen Zuständen definiert, berechnet. Dazu wird das C-Atom in jedem Schritt um einen gewissen Betrag in Richtung dieses Vektors verrückt. Danach wird die Energie der Struktur durch eine Relaxation minimiert. Um ein „Zurückrelaxieren“ in den Ausgangszustand und „plötzliche“ Wechsel in der Bindungskonfiguration bei einer Verrückung zu vermeiden, muß bei der Energieminimierung die Bewegung einiger Atome eingeschränkt werden. Für das C-Atom und einige ausgewählte umgebende Atome läßt man daher nur eine Verschiebung senkrecht zum „Diffusionsvektor“ zu. Im wesentlichen sind von dieser (willkürlichen) Beschränkung die Atome betroffen, welche in den zwei lokalen Minima unterschiedliche Bindungskonfigurationen aufweisen. Werden dabei zu viele Atome ausgewählt, so führt dies zu einer Überschätzung der Energiebarriere. Werden zuwenig Atome eingeschränkt, so kann das bei der Relaxation des Systems zu „künstlichen“ Sprüngen dieser Atome in benachbarte Minima führen. Die Energie in Abhängigkeit des Reaktionsweges wäre nicht mehr stetig. Eine der Vorteile der SCC-DFTB Methode besteht darin, daß sie schnell genug ist, um mehrere verschiedene Auswahlmöglichkeiten von Atomen zu testen, bis die beste gefunden ist.

Ist einmal eine Trajektorie mit niedriger Energie gefunden (eingeschlossen energetisch günstige Ausgangs- und Endzustände), so kann mittels AIMPRO der Prozeß detailliert studiert und genauere Abschätzungen der Energien angegeben werden. Die oben erwähnten Zwangsbedingungen für die Atome können dabei auch innerhalb von AIMPRO verwendet werden. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, bei Reaktionen, in denen Bindungen ausgetauscht werden<sup>12</sup>, die Differenz der Quadrate der Bindungslängen von ausgetauschten Bindungspaaren als Reaktionskoordinate zu verwenden. Für ein ausgetauschtes Bindungspaar wird also die Energie als Funktion von  $r_a^2 - r_b^2$  dargestellt, wobei  $r_a$  und  $r_b$  die Bindungslängen des jeweiligen Paares sind.

Hoch Kohlenstoff-dotiertes GaAs, bei dem nahezu alle C-Atome in der Form von  $C_{As}$  Akzeptoren vorliegen, ist sehr stark *p*-leitend. Daher liegt das Fermi-niveau in der Nähe der Valenzbandkante und vorhandene Donatoren werden ionisiert. Ein einzelnes  $C_i$ -Atom im idealen GaAs Gitter erzeugt einen Zustand tief im Gap, der mit zwei Elektronen besetzt ist. Folglich wird in *p*-typ Material der Grundzustand von  $C_i$  zweifach positiv geladen sein (+2). In SCC-DFTB Rechnungen ergibt sich, daß die Struktur minimaler Energie für  $C_i^{2+}$  die Position im Zentrum einer Ga-As Bindung ist, d.h. eine lineare Ga-C-As Konfiguration mit  $C_{3v}$

<sup>12</sup>Das heißt, es werden sowohl Bindungen gebrochen, als auch neue aufgebaut.

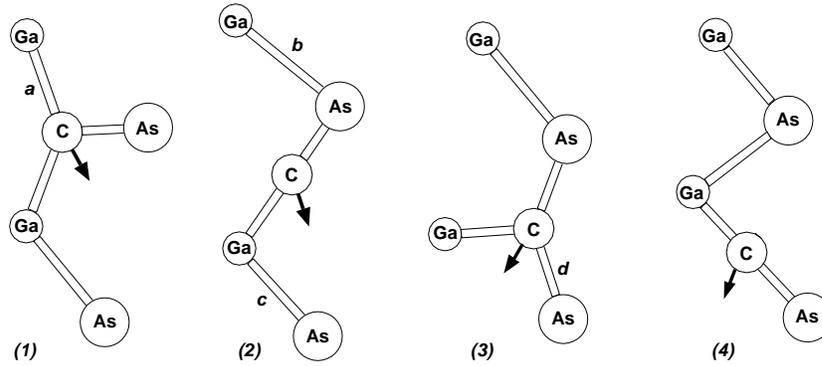


Abbildung 9.2.3: Diffusionspfad für ein C Zwischengitteratom ausgehend von  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  (1) über die bindungszentrierte Position (2), einen  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Komplex (3), eine weitere bindungszentrierte Position (4) zum Ausgangszustand (1). Die Pfeile geben jeweils die Richtung der Bewegung des  $\text{C}_i$  durch das Gitter an.  $a, b, c, d$  bezeichnen die Bindungslängen, die als Reaktionskoordinate verwendet wurden.

Symmetrie (Abb. 9.2.3(2)). Energetisch folgen ein in  $[100]$ -Richtung orientierter  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Zwischengitterkomplex (split interstitial, Abb. 9.2.3(3)) und das entsprechende  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  split interstitial (Abb. 9.2.3(1)) mit  $+0.25$  eV bzw.  $+0.59$  eV über dem Grundzustand. Wir haben daraufhin diese drei stabilen Konfigurationen mit AIMPRO untersucht. Dabei finden wir eine andere energetische Reihenfolge. In diesen Rechnungen weist der  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Komplex die niedrigste Energie auf. Die lineare  $\text{Ga-C-As}$  Kette und das  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  split interstitial liegen  $+0.31$  eV bzw.  $+0.40$  eV darüber. Geht man von  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  als Grundzustand aus, so ergibt sich damit die in Tabelle 9.2.2 gezeigte Situation. Während die relativen Energien

	AIMPRO	SCC-DFTB
$(\text{C-As})_{\text{As}}$	+0.40	+0.34
$(\text{Ga-C-As})$	+0.31	-0.25

Tabelle 9.2.2: Berechnete Energien (eV) für die  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  und  $(\text{Ga-C-As})$  Struktur in GaAs relativ zur  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Konfiguration.

für den  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  Zwischengitterkomplex um weniger als  $0.07$  eV voneinander abweichen, scheint mit SCC-DFTB die Bindungsstärke in der  $\text{Ga-C-As}$  Kette überbewertet zu sein. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Tatsache sein, daß das Kohlenstoff-Atom in den drei Positionen in sehr verschiedenen Bindungskonfigurationen vorliegt. Speziell die energetische Situation für die lineare Kette läßt sich mit einer minimalen  $sp$ -Basis nur ungenau beschreiben.

Geht man von den drei gefunden energetisch tief liegenden Strukturen aus, so ist klar, wie das Kohlenstoff-Atom durch den GaAs-Kristall diffundieren wird. Beginnend von einer der split interstitial Konfigurationen wird der Pfad über die bindungszentrierte Position zum jeweils anderen Zwischengitterkomplex führen, siehe Abb. 9.2.3. Für eine vollständige Diffusion, d.h. einen Wechsel in eine Bindungskonfiguration gleicher Art, müssen dabei alle Strukturen, d.h. sowohl die  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$ , als auch die bindungszentrierte  $\text{Ga-C-As}$  und die  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  Struktur, durchlaufen werden.

Die von uns gefundenen Konfigurationen unterscheiden sich in ihrer Energie nur sehr geringfügig, was auf eine niedrige Diffusionsbarriere schließen läßt. Um diese Barriere genau zu bestimmen, haben wir mit AIMPRO für verschiedene Positionen des C-Atoms auf dem

Diffusionsweg die Energie berechnet. Dabei wurde nach dem oben erwähnten Prinzip vorgegangen, wobei als Reaktionskoordinaten die Werte  $r_a^2 - r_b^2$  bzw.  $r_c^2 - r_d^2$  verwendet wurden. Hier entsprechen  $r_a, \dots, r_d$  den Längen der in Abb. 9.2.3 dargestellten Bindungen a, b, c und d. Es ergibt sich der in Abb. 9.2.4 gezeichnete Verlauf der Energie bei der Diffusion. Die in Abb. 9.2.4 dargestellte Energie wurde dabei auf die des Grundzustandes  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  bezogen. Man sieht, daß die Barriere, die bei der Diffusion von einer  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Konfiguration zur nächsten zu überwinden ist, 0.71 eV beträgt. Da bei der Berechnung der Energien auf dem Diffusionspfad die Relaxation für einige Atome eingeschränkt wurde, ist diese Barriere als obere Schranke anzusehen. Die Diffusionsbarriere eines Kohlenstoff-Zwischengitteratoms in hoch p-dotiertem GaAs ist also in jedem Fall  $\leq 0.71$  eV.<sup>13</sup> Diese niedrige Energie erklärt die hohe Beweglichkeit von C-Zwischengitteratomen und damit den beobachteten „Verschmierungseffekt“ ursprünglich scharf begrenzter C-dotierter Bereiche in GaAs, welche eine hohe Zahl dieser  $\text{C}_i$  aufweisen [124, 126]. Für die Beschreibung der C-Diffusion ausgehend von  $\text{C}_{\text{As}}$  nehmen wir, wie in der Einführung erwähnt, einem „kick out“ Prozeß durch ein As-Zwischengitteratom an. Weiterhin verwenden wir zunächst die oben erwähnte Bildungsenergie von  $\approx 2.6$  eV für  $\text{As}_i$ . Dann erhält man mit dem von uns ermittelten Wert für die Diffusionsbarriere für  $\text{C}_i$  eine Aktivierungsenergie von  $\approx (2.6+0.71=)$  3.31 eV für die Kohlenstoff-Diffusion in GaAs. Beachtet man dabei, daß die von uns bestimmten 0.71 eV als obere Schranke anzusehen sind, so stimmt dieser Wert sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten von 2.8 – 3.1 eV für übliche C-Konzentrationen [120, 121, 122] überein. Mit dem von uns gefundenen Diffusionsweg und der zugehörigen Diffusionsbarriere können wir daher das Modell der durch einen  $\text{As}_i$  „kick out“ Prozeß initiierten C-Diffusion bestätigen.

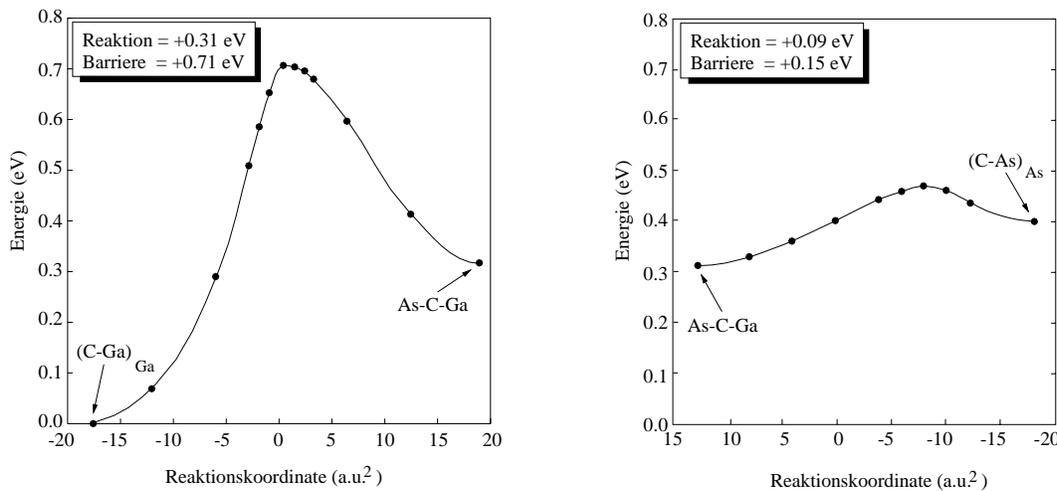


Abbildung 9.2.4: Energiebarrieren bei der Diffusion von  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  zur bindungszentrierten Position (links) und von der bindungszentrierten zur  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  Struktur (rechts).

In sehr hoch C-dotiertem GaAs läßt die Verringerung der Löcherdichte durch die  $\text{C}_2$  Bildung bei Temperaturen zwischen 650 und 850 K darauf schließen, daß hier die Aktivierungsenergie für die C-Diffusion wesentlich niedriger ist. Geht man in diesem Fall ebenfalls von einem „kick out“ Prozeß aus, so muß die Bildungsenergie von  $\text{As}_i$  in sehr hoch C-dotiertem Material deutlich kleiner sein. Mit den gemessenen  $\sim 1$  eV als Aktivierungsenergie für die „Lochvernichtung“ läßt sich abschätzen, daß die Bildung von  $\text{As}_i$  in sehr hoch C-dotiertem GaAs lediglich  $\sim 0.5$  eV kostet. Die Erzeugung von  $\text{As}_i$  in sehr hoch C-dotiertem GaAs wird

<sup>13</sup>In einfacher Stoßtheorie erhält man z.B. mit dieser Barriere und bei einer Temperatur von 600 K eine mittlere Übergangsrate  $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1.3 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{s}}$ .

daher in einer zukünftigen Arbeit untersucht.

Um den Einfluß der Dotierung auf die Beweglichkeit von C-Zwischengitteratomen abschätzen zu können, haben wir die Energien der drei unter  $p$ -Dotierung stabilen Strukturen im neutralen Ladungszustand berechnet. Wir finden hier eine Änderung in der energetischen Reihenfolge der Konfigurationen. Sowohl mit AIMPRO als auch in den SCC-DFTB Rechnungen ergibt sich die gleiche energetische Anordnung. Das  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  split interstitial bildet die energetisch tiefstliegende Struktur. Der  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Zwischengitterkomplex und die bindungszentrierte Position folgen mit  $+0.16$  eV bzw.  $+0.65$  eV relativ zu  $(\text{C-As})_{\text{As}}$ . Der größte energetische Abstand zwischen den verschiedenen Konfigurationen beträgt hier  $0.65$  eV, während er bei hoher  $p$ -Dotierung nur  $0.4$  eV beträgt. Dies deutet auf eine höhere Diffusionsbarriere für  $\text{C}_i$  in neutralem GaAs hin. Es ist ebenfalls zu beachten, daß die Bildungsenergien für  $\text{As}_i$  in neutralem Ladungszustand [83] wesentlich höher sind. Eine Diffusion von Kohlenstoff, die durch einen „kick out“ Prozeß eingeleitet wird, hat also in diesem Fall eine sehr hohe Aktivierungsenergie. Man kann daher davon ausgehen, daß ein Kohlenstoff-Atom in neutralem GaAs (C-Konzentration und damit  $p$ -Dotierung  $\ll 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) kaum diffundieren wird.

#### 9.2.4 Zusammenfassung

Faßt man unsere Ergebnisse zusammen, so konnten wir zeigen, daß Kohlenstoff-Zwischengitteratome in hoch  $p$ -dotiertem GaAs ( $\text{C}_i^{2+}$ ) eine sehr geringe Diffusionsbarriere ( $\leq 0.71$  eV) besitzen. Die Diffusion verläuft dabei von einem in  $[100]$ -Richtung orientiertem  $(\text{C-Ga})_{\text{Ga}}$  Zwischengitterkomplex über eine bindungszentrierte Position und eine ebenfalls  $[100]$ -orientierte  $(\text{C-As})_{\text{As}}$  Struktur. Die geringe Diffusionsbarriere für die Zwischengitteratome erklärt die hohe Beweglichkeit von  $\text{C}_i$  und damit die Reduktion der Schärfe von  $p$ - $n$  Übergängen in Proben mit hohem  $\text{C}_i$  Anteil. Wird für die Erzeugung der C-Zwischengitteratome ein „kick out“ Prozeß durch ein  $\text{As}_i$  angenommen, dann erhalten wir als Aktivierungsenergie für den gesamten Prozeß der C-Diffusion einen Wert von  $\approx 3.3$  eV. Dies stimmt sehr gut mit gemessenen Aktivierungsenergien für die C-Diffusion bei C-Konzentrationen  $< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  überein.

Für C-Konzentrationen  $\gg 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  muß eine wesentlich geringere Bildungsenergie für  $\text{As}_i$  vorausgesetzt werden, wenn man wieder von einem „kick out“ Prozeß ausgeht. Als Abschätzung kann hierfür ein Wert von  $\lesssim 0.5$  eV angegeben werden. Das Studium der Erzeugung von As-Zwischengitteratomen in sehr hoch C-dotiertem GaAs bildet das Ziel einer zukünftigen Arbeit.

Für sehr geringe Dotierung<sup>14</sup> werden die  $\text{C}_i$  nicht ionisiert und die Aktivierungsenergie für die C-Diffusion ist im Modell des „kick out“ Prozesses wesentlich erhöht. C-Atome werden daher in schwach dotiertem Material sehr stabil sein.

---

<sup>14</sup>d.h. das Fermi-niveau ist in seiner Lage kaum verändert und befindet sich annähernd in der Mitte der Bandlücke

## 9.3 Bildung von Leerstellenclustern

### 9.3.1 Einleitung

Größere Anhäufungen von Leerstellen findet man in Metallen und Halbleitern nach Neutronenbestrahlung oder nach plastischer Deformation [145, 146, 147, 148]. Daneben beobachtet man diese Leerstellenansammlungen auch nach dem Schneiden von GaAs-Wafern in der Bauelementherstellung [149]. Da Leerstellen und Leerstellenkomplexe in Halbleitern elektronisch aktiv sein können, ist es wichtig ihre Eigenschaften und ihre Stabilität zu kennen und den Mechanismus ihrer Erzeugung zu verstehen.

Zum Nachweis dieser Defekte wird unter anderem die Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) verwendet [145, 150]. Damit kann man insbesondere die Lebensdauer von Positronen in einem Material bestimmen.<sup>15</sup> Diese Lebenszeiten sind proportional zur Elektronendichte am Einfangort des Positrons, wodurch die PAS besonders empfindlich auf Defekte mit „offenem Volumen“<sup>16</sup>, reagiert. Abbildende Methoden, wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), können diese kleinen Leerstellenkomplexe im Kristall nicht identifizieren. In Metallen und Halbleitern findet man dabei mit der PAS generell eine Zusammenlagerung („clustern“) von bei der Deformation erzeugten Leerstellen [145, 150, 151, 152]. Dies ergibt sich aus den sehr langen Positronenlebenszeitkomponenten, die man für diese Materialien nach der Deformation bestimmt. Daneben mißt man noch eine Lebenszeitkomponente, die für Einfach Leerstellen typisch ist. Da durch die Deformation der Materialien Versetzungen erzeugt werden, wird diese Lebensdauer mit dem Positroneneinfang an den Versetzungen in Verbindung gebracht. Der Versetzungskern wirkt jedoch nur als flache Positronenfalle, da die Elektronendichte an der Versetzung im Vergleich zum Volumen nur wenig geändert ist. Positronen können daher leicht (thermisch aktiviert) aus den Versetzungen entweichen und man erwartet, daß die Lebenszeit der Positronen relativ zum ungestörten Kristall durch den regulären Versetzungskern kaum beeinflußt wird. Die gemessene Lebensdauer für Einfach Leerstellen wird daher Leerstellen zugeordnet, die mit der Versetzung einen stabilen Komplex bilden [153].

Für die Erzeugung von Punktdefekten bei der Deformation wurde schon 1960 von Mott [154] ein einfaches Modell vorgeschlagen. Dieses besagt, daß sich eine Schraubenversetzung, welche Sprünge („jogs“) enthält, unter Emission oder Absorption von Punktdefekten bewegt. Die Sprünge entstehen dabei beim Schneiden zweier Versetzungen oder beim Quergleiten<sup>17</sup> einer Versetzung [155, 152]. Sprünge können im Gegensatz zur Versetzung nicht gleiten, d.h. sich durch einen Austausch von Bindungen bewegen. Durch die auf die Versetzungslinie wirkende Spannung wird aber die Energie aufgebracht, sie beim Gleiten der Versetzung „mitzuziehen“ („jog dragging“). Dadurch werden nun an den sich bewegenden Sprüngen Punktdefekte erzeugt. In Abb. 9.3.5 ist der Prozeß der Punktdefekterzeugung bei plastischer Deformation schematisch dargestellt. Links sind zwei sich bewegende Schraubenversetzungen zu sehen. Schneiden sich die beiden Versetzungen, so werden dabei Sprünge erzeugt. Im

<sup>15</sup>Daneben läßt sich auch die Dopplerverbreiterung und die Winkelkorrelation der bei der Annihilation frei werdenden Gammaquanten messen. Aus diesen beiden Ergebnissen kann man zum Beispiel die Fermifläche bestimmen, wenn man voraussetzt, daß das Positron nach seinem Einfang praktisch keinen Impuls mehr besitzt und daher die „annihilierten“ Elektronen den Impuls und die Energie der Gammaquanten festlegen.

<sup>16</sup>Ein „offenes Volumen“ (wie z.B. Leerstellen und Leerstellencluster) stellt aufgrund der fehlenden Atomrümpfe ein lokal negatives und damit für Positronen attraktives Potential dar. Da gleichzeitig die Elektronendichte geringer ist als im Kristall, erhöht sich die Positronenlebensdauer in diesen Defekten.

<sup>17</sup>Unter Quergleiten versteht man das Wechseln von Schraubenversetzungen in eine andere Gleitebene, das durch Spannungsfelder (aufgebaut durch benachbarte Versetzungen oder Gleithindernisse) hervorgerufen wird.

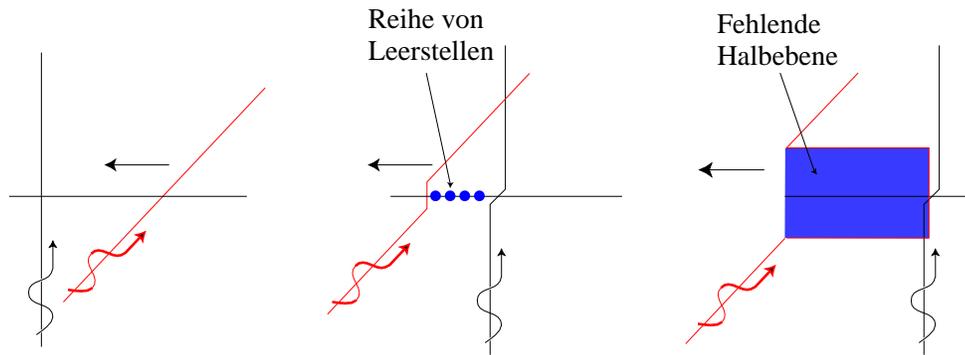


Abbildung 9.3.5: Modell der Leerstellenerzeugung beim sogenannten „Jog dragging“.

mittleren Teil ist die bei der Bewegung des Sprungs auftretende Emission von Leerstellen abgebildet. Je nach Höhe des Sprungs können dabei Einfach Leerstellen oder Versetzungsdipole (relaxierte Leerstellenflächen) (Abb. 9.3.5 rechts) [156] entstehen. Die Positronenlebensdauer der Dipole ist naturgemäß die von Versetzungen. Bei der Bewegung der Versetzungsdipole können ebenfalls wieder Punktdefekte erzeugt werden. In plastisch deformiertem Material würde man daher bei der PAS Lebensdauern erwarten, die denen von Versetzungen, Einfach Leerstellen oder Leerstellenketten entsprechen. Letztere werden jedoch nicht gemessen, so daß man von einer Anhäufung der Leerstellen zu dreidimensionalen Clustern schon während der Deformation ausgeht [153].

Die PAS kann mit den gemessenen Positronenlebenszeiten ohne den Vergleich zu theoretischen Studien aber keinen Aufschluß über die genaue Größe (bei Agglomeraten ab  $\sim 6$  Leerstellen), die Struktur oder die Eigenschaften dieser Cluster geben. In Metallen gibt es bis jetzt keine Hinweise darauf, daß Leerstellenagglomerate bestimmte ausgezeichnete Größen besitzen. In kovalent gebundenem Material scheint dies jedoch der Fall zu sein. Hier führt die Entfernung von Atomen aus dem Kristall zur Entstehung energetisch ungünstiger hängender Bindungen. Chadi *et al.* [157] haben gezeigt, daß in Si die Anzahl der hängenden Bindungen pro entferntem Atom für gewissen Leerstellenanordnungen minimal ist. Damit ergeben sich besonders stabile Konfigurationen für Leerstellencluster („magic number clusters“) bestehend aus 6, 10 und 14 Leerstellen. Tatsächlich wurde von Hastings *et al.* [158] in *ab initio* Rechnungen ein hexagonaler Ring aus 6 Leerstellen als besonders stabile Anordnung in Si gefunden.

In deformiertem GaAs mißt man neben der Lebensdauer für Einfach Leerstellen ( $\sim 260$  ps) nur eine lange Lebenszeitkomponente von  $\sim 500$  ps.<sup>18</sup> Die lange Positronenlebensdauer deutet dabei auf die Erzeugung größerer Leerstellenagglomerate ( $> 10$  Leerstellen) hin [152]. Im folgenden soll untersucht werden, ob sich in GaAs ausgezeichnete stabile Strukturen finden lassen, die die gemessenen Lebensdauern erklären. Weiterhin soll im Vergleich zum Si geklärt werden, ob sich (ähnlich zum Bild von Chadi *et al.* [157]) auch in GaAs bestimmte stabile Anordnungen von Leerstellen durch einfache Modelle vorhersagen lassen. Wir haben dazu die Struktur und Stabilität von verschiedenen Leerstellenagglomeraten mit der SCC-DFTB Methode theoretisch untersucht. Weiterhin werden mit einem Programm von Puska und Nieminen [159] die Positronenlebensdauern in den stabilsten Defektkonfigurationen berechnet, um einen Vergleich unserer Ergebnisse mit den experimentellen Daten aus der PAS zu ermöglichen [160].

<sup>18</sup>Die Lebensdauer im ungestörten Kristall beträgt 230 ps.

### 9.3.2 Stabilität und Eigenschaften von Leerstellenagglomeraten

In den hier vorgestellten Rechnungen wurden Superzellen bestehend aus 512 Atomen verwendet, um Defekte mit bis zu 14 Leerstellen zu modellieren. Für diese Superzellen haben wir die Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von der Zahl der benutzten  $k$ -Punkte getestet. Es hat sich gezeigt, daß der Fehler bei Verwendung der  $\Gamma$ -Punkt Näherung für alle betrachteten Strukturen kleiner als 0.02 eV ist. Aus den Modellen für die Punktdefekterzeugung bei der plastischen Deformation lassen sich weiterhin Bedingungen für die Konstruktion von Leerstellenansammlungen ableiten. So findet man, daß die Bewegungen von Versetzungen in der Regel entlang dichtgepackter Ebenen erfolgt [152]. Bei einem Gleiten in dieser Ebene ist die Gitterverzerrung am geringsten und es muß weniger Energie beim Austausch von Bindungen aufgebracht werden. Im GaAs entspricht dies der  $\{111\}$  Ebene. In dieser Gleitebene zeichnet sich wiederum die  $[\bar{1}21]$  Richtung als Richtung mit der höchsten Atomdichte aus. Bei der Deformation von GaAs werden dementsprechend entlang dieser Richtung durch „jog dragging“ abwechselnd Ga und As Leerstellen erzeugt [152]. Aufgrund der gleichen Anzahl von Ga und As Leerstellen sollten die betrachteten Strukturen nach der Elektronen-Abzähl-Regel (Kap. 7.4) über einen weiten Bereich der Lage des Fermi-niveaus ungeladen sein. Dies rechtfertigt die Einschränkung auf ladungsneutrale Strukturen, wie wir sie in unseren Rechnungen untersucht haben. Damit wird gleichzeitig die Defektbildungsenergie unabhängig von chemischen Potentialen und hat einen absoluten Wert, was einen direkten Vergleich der Bildungsenergien der verschiedenen Leerstellencluster zuläßt (vergl. Formel (7.1.18) mit  $q = 0$  und  $\Delta N = 0$ ).

Zunächst wurde die Bildungsenergie für unterschiedlich lange Leerstellenketten entlang der  $[\bar{1}21]$  Richtung berechnet. Die Ketten liegen dabei energetisch wesentlich höher als die

Zahl von Leerstellen	$\Omega_D$ für Cluster (total/pro Leerst.)	$\Omega_D$ für Kette (total/pro Leerst.)
2	5.36 / 2.68	
4	8.48 / 2.12	9.91 / 2.48
6	10.72 / 1.79	14.36 / 2.39
8	12.88 / 1.71	18.76 / 2.35
10	15.18 / 1.52	
12	15.42 / 1.29	
14	18.71 / 1.34	

Tabelle 9.3.3: Bildungsenergie  $\Omega_D$  von Leerstellenclustern und -ketten (eV)

stabilsten dreidimensionalen Gebilde (Differenz von 1.4 eV, 3.6 eV und 5.9 eV für vier, sechs und acht fehlende Atome, d.h. zwei, drei und vier  $V_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  Paare), siehe Tabelle 9.3.3. Wenn die Leerstellen der Kette beweglich sind, werden sie sich also zu Clustern umordnen und damit die Energie erniedrigen.

Der Bewegung einer Leerstelle entspricht immer eine Verschiebung von Atomen. Am Rand der Kette müssen dazu weniger Bindungen gebrochen werden, als bei einer Leerstellendiffusion im Kristall. Die Aktivierungsenergie, die zur Umordnung der Leerstellen von einer Kette zu einem dreidimensionalen Cluster aufgebracht werden muß, ist also folglich deutlich geringer als die Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion durch das Volumenmaterial.

Im Anschluß an die Leerstellenketten wurden verschiedene Cluster mit einer unterschiedlichen Anzahl fehlender Atome studiert. Da es eine riesige Zahl verschiedener möglicher

Kandidaten für dreidimensionale Leerstellenagglomerate gibt, sind wir bei der Modellierung dieser Defekte Vorschlägen von Hastings *et al.* [158] und Chadi *et al.* [157] für Minimalenergiestrukturen in Si gefolgt. Bei bestimmten Leerstellenclustern, für die verschiedene ähnliche Anordnungen der Leerstellen möglich sind, haben wir zusätzlich diese Konfigurationen untersucht. In Si finden Hastings *et al.* [158] einen hexagonalen Ring als stabilste Struktur. Diese Struktur wurde von Chadi *et al.* [157] aufgrund ihrer geringen Anzahl hängender Bindungen pro Leerstelle vorausgesagt. Wir haben deshalb versucht auch in GaAs Strukturen zu konstruieren, die zu hexagonalen Ringen führen. Eine solche Ringstruktur setzt sich im GaAs aus jeweils drei Ga und drei As Leerstellen zusammen. In Abb. 9.3.6 ist die

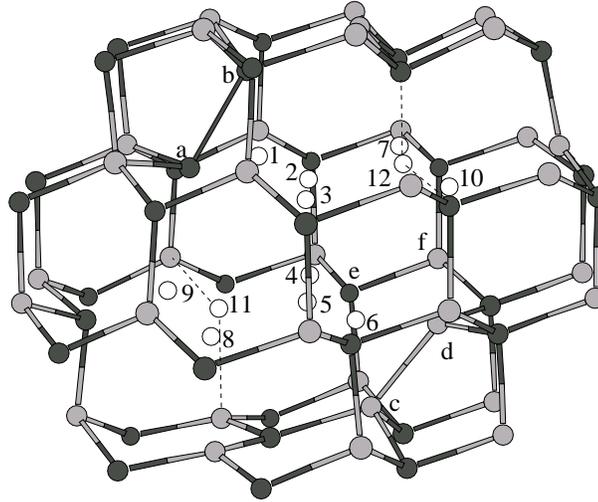


Abbildung 9.3.6: Stabilste Struktur bestehend aus 12 Einzelleerstellen. As Atome sind dunkelgrau dargestellt, Ga Atome hellgrau. Die weißen Kreise markieren die Leerstellen. Die Zahlen geben dabei die Reihenfolge an, in der die Atome entfernt wurden, um die jeweils stabilste Konfiguration zu erhalten. a und d werden entfernt, um zur Clusterkonfiguration aus 14 Leerstellen zu kommen. Gestrichelt eingezeichnet sind die Verbindungen der im 10er Cluster vorhandenen Atome 11 und 12 zu ihren nächsten Nachbarn.

Reihenfolge dargestellt, in der die Atome entfernt werden, um zur jeweils nächsten stabilen Leerstellenstruktur zu gelangen. Alle anderen von uns untersuchten Konfigurationen weisen eine wesentlich höhere Bildungsenergie auf und werden deshalb im folgenden nicht weiter betrachtet.<sup>19</sup> Die Bildungsenergien der energetisch günstigsten Leerstellenagglomerate sind in Tabelle 9.3.3 aufgeführt. Um die Leerstellencluster unterschiedlicher Größe vergleichen zu können, haben wir die Energie, welche beim Hinzufügen einer Doppelleerstelle zu einem Agglomerat von  $n - 2$  Leerstellen gewonnen wird, berechnet. Diese Energie ergibt sich zu

$$\Delta E_n = \Omega_n^D - (\Omega_{n-2}^D + \Omega_2^D), \quad (9.3.4)$$

wodurch gleichzeitig der Nullpunkt auf  $\Delta E_2$  gelegt wird. Hierbei ist zu beachten, daß  $\Delta E_n$  dem negativen Wert der Dissoziationsenergie von  $V_n$  in  $V_{n-2} + V_2$  entspricht.

In Abb. 9.3.7 (rechts) ist diese Energie für die stabilsten Leerstellenagglomerate aufgetragen. Das Bild ähnelt dabei dem für Si [158]. In GaAs stellt jedoch die aus 12 Leerstellen

<sup>19</sup>Die von Chadi *et al.* vorgeschlagene Struktur für  $V_{10}$  wurde aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von As und Ga Leerstellen nicht betrachtet. Es wurden dafür verschiedene andere Strukturen studiert, wobei die energetisch günstigste der in Abb. 9.3.6 gezeigten Konfiguration entspricht.

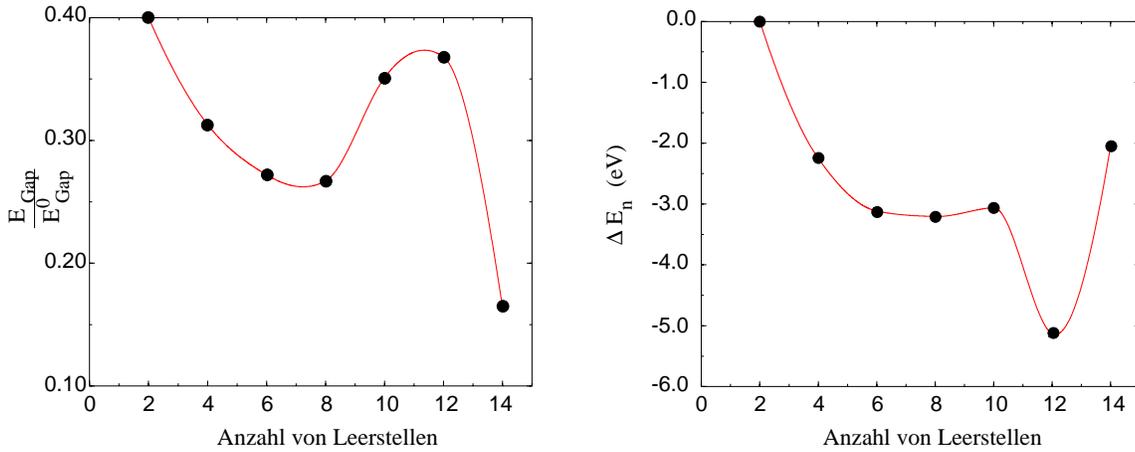


Abbildung 9.3.7: Links: Relative Größe des Gaps (im Vergleich zum idealen Kristall) in Abhängigkeit von der Anzahl der Leerstellen. Rechts: Energiegewinn beim Hinzufügen einer Doppelleerstelle zu einem Leerstellenagglomerat aus  $(n - 2)$  Leerstellen.

bestehende Struktur ( $V_{12}$ ) die erste stabile Struktur bezüglich ihrer Dissoziation dar, wogegen es in Si der hexagonale Ring ( $V_6$ ) ist. Die energetische Stabilität der  $V_{12}$  spiegelt sich auch in der geringen Bildungsenergie pro Leerstelle (Tabelle 9.3.3) wieder.

In den energetischen Betrachtungen entsprechend Formel (9.3.4) und Abb. 9.3.7 sind wir davon ausgegangen, daß die Leerstellencluster durch die Anlagerung von Doppelleerstellen entstehen. Natürlich können diese Agglomerate auch in andere Fragmente dissoziieren. SCC-DFTB sagt dafür die in Tabelle 9.3.4 angegebenen Dissoziationsenergien voraus. Entsprechend Tab. 9.3.4 ergibt sich die jeweils niedrigste Dissoziationsenergie für

$V_m \rightarrow$	$V_2+V_{m-2}$	$V_4+V_{m-4}$	$V_6+V_{m-6}$
$V_4$	2.24		
$V_6$	3.12		
$V_8$	3.20	4.08	
$V_{10}$	3.06	4.02	
$V_{12}$	5.12	5.94	6.02
$V_{14}$	2.07	4.95	4.89

Tabelle 9.3.4: Energie für die Dissoziation einer Leerstelle  $V_m$  in  $V_n+V_{m-n}$  (eV)

$V_n \rightarrow V_{n-2}+V_2$  und nimmt mit  $n$  bis  $n = 12$  zu. Die Annahme, daß ein Leerstellencluster in eine Doppelleerstelle und einen entsprechend kleineren Cluster dissoziiert, ist damit ebenfalls gerechtfertigt. Für die Dissoziation der  $V_{12}$  ist deutlich die höchste Energie aufzubringen. Es ist zwar ebenfalls zu sehen, daß die Dissoziation von  $V_{14}$  auch noch  $\sim 2$  eV kostet, aber diese Energie ist schon geringer als für die Zerlegung von  $V_4$  in zwei Doppelleerstellen.

Eine generelle Eigenschaft aller relaxierten Strukturen ist, daß die dreifach gebundenen Ga Atome  $sp^2$ -hybridisiert sind und leere hängende Bindungen besitzen, während alle dreifach koordinierten As Atome eine  $p^3$ -Bindungskonfiguration mit gefüllten hängenden Bindungen aufweisen. Dies läßt sich wieder anschaulich mit der Elektronen-Abzähl-Regel (siehe Kap. 7.4) begründen.

Wie sich aus Abb. 9.3.7 (rechts) und Tabelle 9.3.4 ergeben hat, bildet  $V_{12}$  die mit Abstand

stabilste Konfiguration in GaAs. Betrachtet man die relaxierte Struktur in Abb. 9.3.6, so läßt sich dafür eine einfache Erklärung finden. Das dominierende Merkmal dieser Konfiguration ist die Ausbildung von jeweils einer As–As und Ga–Ga Dimerbindung. Dadurch wird die Anzahl der hängenden Bindungen und damit die Gesamtenergie reduziert. Man erkennt außerdem, daß das dreifach koordinierte As Atom (bezeichnet mit a in Abb. 9.3.6) eine  $p^3$  ähnliche Konfiguration annimmt, während das Ga Atom (d in Abb. 9.3.6) eine relativ planare Struktur mit  $sp^2$ -Charakter bevorzugt.

Wie man in Abb. 9.3.6 ebenfalls erkennt, ist eine Dimerbindungen theoretisch schon für  $V_{10}$  möglich. Allerdings sind hier weitere Atome (11 und 12 in Abb. 9.3.6) im Ausgangszustand zweifach koordiniert. Das As Atom 11 geht dabei mit Atom e eine Bindung ein und befindet sich damit wieder in einer energetisch stabilen dreifachen Koordination. Die Bindung zwischen e und f wird zwar gebrochen, aber das Ga Atom f kann wieder in eine günstige planare  $sp^2$ -Struktur relaxieren. Eine andere Situation ergibt sich für das Ga Atom 12. Es findet sich hier keine Anordnung, für die dieses Atom eine dreifache Koordination mit  $sp^2$ -Hybridcharakter erreicht, ohne daß andere Atome in energetisch ungünstige Bindungsverhältnisse überführt werden müßten. Im Gegensatz zu  $V_{12}$  bildet sich durch den Einfluß dieses Atoms auch keine Bindung zwischen d und c aus. Da sich also nicht für alle Ga Atome mit gebrochenen Bindungen eine energetisch günstige Struktur einstellen kann, ist damit erklärt, warum die  $V_{12}$  Struktur stabiler ist als  $V_{10}$ .

Aus den energetischen und strukturellen Resultaten für Leerstellenagglomerate in GaAs wird klar, daß – im Gegensatz zu Si – die Dimerbildung entscheidend für die Erklärung der Stabilität von Clusterkonfigurationen mit einer bestimmten Anzahl Leerstellen („magic number clusters“) ist. Entsprechend der Elektronen–Abzähl–Regel wird im GaAs die Energie einer Struktur schon dadurch abgesenkt, daß Elektronen aus hängenden Ga Bindungen in hängende As Bindungen wechseln. Eine merkliche Reduktion der Gesamtenergie erhält man daher erst, wenn hängende Bindungen (z.B. durch Dimerbildung) abgesättigt werden. Im Si reicht dagegen zur Vorhersage der „magic number clusters“ eine minimale Anzahl hängender Bindungen pro fehlendem Atom aus. Dies erklärt warum in Si der einfache hexagonale Ring (bestehend aus sechs Leerstellen) die erste stabile Konfiguration bildet, während es in GaAs die doppelt hexagonale Struktur (zwei übereinanderliegende hexagonale Ringe) ist. Denn für  $V_6$  ergibt sich in der Diamant– bzw. Zinkblendestruktur das erste Minimum in der Anzahl hängender Bindungen pro Leerstelle, für  $V_{12}$  ist das erste mal eine energetisch günstige Dimerbildung möglich.

Für die Stabilität des  $V_{12}$  Clusters in GaAs im Vergleich zu anderen Leerstellenagglomeraten spricht weiterhin die Größe des Abstands zwischen unbesetzten und besetzten Zuständen (Gap). In Abb. 9.3.7 (links) ist die relative Größe des Gaps im Vergleich zum Bandabstand im idealen Kristall eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß  $V_{12}$  das im Vergleich zu anderen Strukturen (abgesehen von der Doppelleerstelle) größte Gap besitzt. Das bedeutet, daß einige hoch liegende Defektzustände energetisch abgesenkt werden und sich damit die Gesamtenergie der Struktur erniedrigt. Es ist ebenfalls zu sehen, daß die Bildung von As–As Dimeren auch in  $V_{10}$  zu einer Vergrößerung des Gaps führt. Allerdings wird der Energiegewinn aus der Dimerbildung hier durch die ungünstige Konfiguration einiger Ga Atome wieder zunichte gemacht.

Nachdem die Struktur und Stabilität der verschiedenen Leerstellenagglomerate untersucht wurde, haben wir die Lebensdauern der Positronen in diesen Defekten berechnet. Dazu wurde ein von Puska und Nieminen [159] entwickeltes Programm verwendet, welches speziell für halbleitende Systeme und Isolatoren modifiziert wurde [161]. Es ist bekannt, daß damit berechnete Lebenszeiten ca. 5 – 7 ps unter experimentellen Werten liegen [162]. Wir haben

deshalb die theoretischen Werte an der experimentellen bestimmten Lebensdauer im Kristall geeicht. Die Theorie zur Berechnung von Positronenlebensdauern in Verbindungshalbleitern findet sich in [163]. Für die hier vorgestellten Rechnungen haben wir jeweils die mit der SCC-DFTB Methode relaxierten Strukturen verwendet. Damit erhalten wir die in Tabelle 9.3.5 angegebenen Werte. Um die Sättigungslebensdauer (d.h. die Größe des offenen Volumens,

Zahl von Leerstellen	$\tau_{\text{Cluster}}$ (un-/rel.)	$\tau_{\text{Kette}}$ (un-/rel.)
2	318/339	318/339
4	361/371	315/336
6	394/395	315/335
8	409/414	314/335
10	418/402	
12	437/436	
14	455/453	
18	461/—	
22	467/—	

Tabelle 9.3.5: Positronenlebenszeiten  $\tau$  (ps) für stabile Leerstellencluster und -ketten jeweils relaxiert und unrelaxiert.

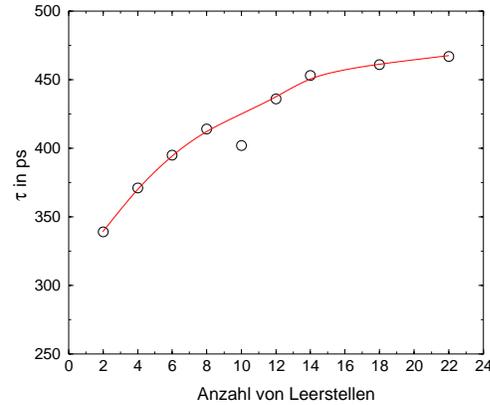


Abbildung: Positronenlebensdauern der relaxierten Leerstellenagglomerate ( $V_{18}$  und  $V_{22}$  sind unrelaxiert).

bei dem sich die Positronenlebenszeit nicht mehr ändert) abzuschätzen, haben wir außerdem die Lebensdauern in den unrelaxierten Leerstellenclustern  $V_{18}$  und  $V_{22}$  ausgerechnet.

Für kleine Cluster ( $V_2$  und  $V_4$ ), sowie für die Leerstellenketten finden wir eine deutliche Erhöhung der Positronenlebensdauern nach der Relaxation. Dies zeigt, daß durch die Relaxation und Umkonfiguration der Atome die Elektronendichte im Leerstellencluster verringert wird. Für größere Leerstellenagglomerate ( $n > 4$ ) ist keine merklich Änderung der Positronenlebensdauern vor und nach der Relaxation zu erkennen. Eine Ausnahme bildet hier  $V_{10}$ . Wie oben erläutert, führt hier die ungünstige Konfiguration einiger Ga Atome dazu, daß sich die Elektronendichte im offenen Volumen nach der Relaxation erhöht. Entsprechend finden wir hier eine niedrigere Positronenlebenszeit.

Die berechneten Lebensdauern für die Doppelleerstelle und für die Leerstellenketten (die aus Doppelleerstellen gebildet werden) sind entsprechend unseren Rechnungen annähernd gleich. Als sehr vereinfachtes Modell kann man sich vorstellen, daß die Positronenlebensdauer durch den kürzesten Abstand der Oberflächen, die den Leerstellenkomplex begrenzen, bestimmt wird. Da sich dieser Abstand für die Doppelleerstelle und eine Kette aus Doppelleerstellen nicht unterscheidet, wird die Lebensdauer damit auch annähernd die gleiche sein. In Experimenten wäre demzufolge eine Doppelleerstelle auch von einer Leerstellenkette nicht zu unterscheiden.

Wie aus Tab. 9.3.5 und der nebenstehenden Abbildung zu sehen, werden mit der hier verwendeten Methode zur Berechnung der Positronenlebenszeiten Sättigungslebensdauern bei sich vergrößerndem Volumen schon bei 12 bis 14 Leerstellen erreicht. Es ist deshalb mit dieser Methode nicht direkt möglich, die experimentellen Werte von  $\sim 500$  ps zu interpretieren. Da in GaAs experimentell aber nur eine lange Lebenszeitkomponente gefunden wird, ist es wahrscheinlich, daß diese der hier gefunden  $V_{12}$  Struktur entspricht. Daraus ergibt sich, daß die Methode zur Berechnung der Positronenlebensdauern in diesem Fall einen Fehler von  $\sim 12\%$  liefert. Dieser Fehler für große offene Volumen ist dabei durchaus zu verstehen. Die Elektronendichte, die in die Berechnung der Lebensdauern Eingang findet, wird

nicht selbstkonsistent bestimmt, sondern durch eine Überlagerung atomarer Ladungsdichten erzeugt. Bei einer kleinen Störung des idealen Kristalls, d.h. einzelne Leerstellen oder sehr kleine Leerstellenkomplexe, wird diese Näherung der Elektronendichte sicher noch gute Werte liefern. Für die ausgedehnten Leerstellenagglomerate sollte die Elektronendichte aber korrigiert werden. In Zukunft ist geplant, die Elektronendichte, wie sie sich aus der SCC-DFTB ergibt, in das Programm zur Berechnung der Positronenlebensdauer zu übernehmen. Es sollte noch erwähnt werden, daß die Relaxation von Atomen unter dem Einfluß eines eingefangenen Positrons zu einer zu einer längeren Positronenlebensdauer bei Einfachleerstellen oder kleinen Clustern führen kann [164]. Um genauere Ergebnisse für die Lebenszeiten zu erhalten, sollte dementsprechend auch die energetisch günstigste Struktur des Systems aus Defekt und Positron bestimmt werden.

### 9.3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend können wir feststellen, daß in GaAs Ketten von Leerstellen energetisch ungünstig sind. Zusätzlich sieht man, daß die Positronenlebensdauer in Ketten etwa der in einer Doppelleerstelle entspricht. Diese Lebenszeit wurde in deformiertem GaAs nie gemessen. Man kann folglich davon ausgehen, daß die bei der Deformation von GaAs erzeugten Leerstellen („jog-dragging“, siehe vorn) sich sofort aus der Kettenstruktur zu dreidimensionalen Agglomeraten umordnen [153].

Wir finden einen neuen Typ von besonders stabilen Leerstellenclustern („magic number vacancy cluster“) in GaAs. Die erste stabile Struktur („magic number“) besteht dabei aus 12 Leerstellen, die in zwei übereinanderliegenden hexagonalen Ringen angeordnet sind. In III-V Halbleitern kann entsprechend der Elektronen-Abzähl-Regel eine Absenkung der Gesamtenergie durch den Austausch von Elektronen aus hängenden Bindungen zwischen den Gruppe III und den Gruppe V Elementen erfolgen. Die stabilste energetische Struktur zeichnet sich zusätzlich dadurch aus, daß durch die Bildung von Dimeren zur Absättigung hängender Bindungen, ähnlich zur GaAs (100) Oberfläche, die Energie nochmals merklich abgesenkt wird.<sup>20</sup> Diese Eigenschaften legen die Vermutung nahe, daß die vorgestellten Resultate für die „magic number vacancy clusters“ auch auf andere III-V Halbleiter mit Zinkblende-Struktur ausgeweitet werden können.

Die hier gewonnenen Ergebnisse sind ebenfalls mit experimentellen Daten für die Positronenlebensdauern in GaAs konsistent. In GaAs wird nur eine lange Lebensdauerkomponente von  $\sim 500$  ps gefunden, neben einer kurzen Komponente von 260 ps, die für den Positroneneinfang in Einfachleerstellen typisch ist. Im Fall von deformiertem GaAs wird die kurze Komponente dem Einfang von Positronen an Einfachleerstellen zugeschrieben, die sich an einer Versetzung befinden.<sup>21</sup> Die von uns bestimmte stabilste Konfiguration aus 12 Leerstellen, in der Positronen eine lange Lebenszeit besitzen, kann deshalb als plausibler Kandidat für die in deformiertem GaAs experimentell gefundenen Leerstellenkomplexe mit langer Positronenlebensdauer angesehen werden.

---

<sup>20</sup>Im Si ist dagegen für die Erklärung der Stabilität eine minimale Anzahl hängender Bindungen pro fehlendem Atom ausreichend.

<sup>21</sup>In III-V Halbleitern bilden sich bei gewissen Versetzungstypen (wie z.B. Partialversetzungen) Bindungen der Gruppe III Elemente bzw. der Gruppe V Elemente untereinander aus. Diese Bindungen werden entsprechend der Elektronen-Abzähl-Regel Elektronen aufnehmen bzw. abgeben. Einzelne Leerstellen, die eine entsprechende Ladung abgeben oder aufnehmen, können hier das Gesamtsystem wieder elektrisch neutralisieren. Solche Komplexe aus Leerstellen und Versetzungen sollten daher besonders stabil sein.



# Kapitel 10

## Schlußfolgerung

### 10.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe theoretischer Untersuchungen Aussagen über die Geometrie, Stabilität und ausgewählte Eigenschaften von komplexen GaAs Strukturen zu treffen. Insbesondere wurden kleine Cluster, Oberflächen, Punktdefekte sowie deren Diffusion und die Bildung und Stabilität von Leerstellenagglomeraten behandelt. Letztere Defektkomplexe erfordern eine Modellierung in großen Systemen. Zur Untersuchung dieser Systeme wurde die in dieser Arbeit vorwiegend verwendete SCC-DFTB Methode auf Parallelrechnern implementiert.

In der ersten Anwendung der SCC-DFTB Methode auf Al, Ga, As, AlAs und GaAs Strukturen wurde die Geometrie und die Stabilität von kleinen Clustern studiert. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die SCC-DFTB Methode im Vergleich zu *ab initio* Methoden und experimentellen Ergebnissen sehr gute Genauigkeit liefert. Dies diente neben den guten Ergebnissen für die perfekte Kristallstruktur als Basis für die weitere Untersuchung von größeren Systemen.

Für die Behandlung größerer Systeme hat es sich als notwendig herausgestellt, die Leistungsfähigkeit der SCC-DFTB Methode deutlich zu erhöhen. Dazu wurde diese Methode auf Parallelrechnern implementiert, mit denen es möglich ist, ein Problem von mehreren Prozessoren gleichzeitig bearbeiten zu lassen. In dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen dieser Implementierung, sowie die Untersuchung der Effizienz vorgestellt. Mit dieser „parallelen“ SCC-DFTB ist es nun möglich Systeme bis etwa 2000 Atome zu untersuchen. Es konnte auch gezeigt werden, daß der Einsatz mathematischer Methoden für schwach besetzte Matrizen noch einmal einen wesentlichen Leistungsgewinn für große Systeme liefern würde.

Im Anschluß daran wurden Oberflächen in GaAs betrachtet. Zunächst haben wir mit der SCC-DFTB Methode die (110), (100) und (111) Oberflächen studiert. Dabei hat sich gezeigt, daß es für eine gute Beschreibung dieser Oberflächen notwendig ist, die Ladungsselbstkonsistenz in der SCC-DFTB Methode zu verwenden. Damit können dann Ergebnisse erzielt werden, die in hervorragender Übereinstimmung zu gemessenen Werten und *ab initio* Resultaten stehen. Aufbauend darauf wurde eine detaillierte Studie der experimentell unter Ga-reichen Wachstumsbedingungen beobachteten  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  Rekonstruktion an der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Oberfläche durchgeführt. Theoretisch konnte diese Oberfläche bisher aufgrund ihrer Größe nicht untersucht werden. In unseren Rechnungen fanden wir eine Minimalenergiekonfiguration, die in ihrer Struktur mit aktuellen STM Aufnahmen [12] übereinstimmt. Gleichzeitig konnte aus

den Eigenschaften dieser Oberfläche eine verallgemeinerte Elektronen–Abzähl–Regel abgeleitet werden, mit der nun auch die Stabilität von metallischen III–V Halbleiteroberflächen, die insbesondere in GaN auftreten, vorhergesagt werden kann.

Der letzte Teil der Arbeit widmet sich der Untersuchung von Defekten in GaAs. Zunächst wurde das Verhalten von Kohlenstoff als Dotieratom untersucht. Experimentell findet man für Kohlenstoff–Konzentrationen  $[C] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eine Aktivierungsenergie für die C–Diffusion von 2.8 – 3.1 eV, die sich aber bei steigender C–Dotierung deutlich verringert. Das Ziel der Arbeit bestand daher darin, einen Diffusionspfad und die Diffusionsbarriere für die Diffusion von Kohlenstoff–Zwischengitteratomen ( $C_i$ ) in GaAs zu finden. Dabei konnte die hohe Effizienz der SCC–DFTB Methode ausgenutzt werden, um eine große Anzahl möglicher Konfigurationen in kurzer Zeit zu untersuchen. Darauf aufbauend wurde für einige Strukturen die Gesamtenergie mit einer *ab initio* Methode (AIMPRO) berechnet, um genauere Werte für die Diffusionsbarrieren zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß bei hoher *p*–Dotierung die Aktivierungsenergie für die  $C_i$ –Diffusion kleiner als 0.71 eV ist. Für Kohlenstoff–Konzentrationen  $[C] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  kann man damit die gemessene Aktivierungsenergie für den gesamten Prozeß der Kohlenstoff–Diffusion erklären. Dabei wird davon ausgegangen, daß die  $C_i$  durch einen sogenannten  $As_i$  „kick out“ Prozeß erzeugt werden. Die entsprechend notwendige Energie zur Bildung von  $As_i$  ( $\approx 2.6 \text{ eV}$ ) wurde dabei einer anderen theoretischen Arbeit [84] entnommen. Für höhere C–Konzentrationen ( $[C] > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) muß bei Verwendung des gleichen Modells für die Kohlenstoff–Diffusion eine wesentlich geringere Bildungsenergie für  $As_i$  vorausgesetzt werden. Aus einer Abschätzung ergibt sich dafür ein Wert von  $\sim 0.5 \text{ eV}$ . Die Bildung von  $As_i$  in sehr hoch C–dotiertem Material wird in einer zukünftigen Arbeit untersucht.

Im zweiten Teil dieses Abschnitts wurde die Bildung von Leerstellenclustern in GaAs untersucht. Experimentell werden Lebensdauern von Positronen in mechanisch deformierten GaAs Proben gemessen, die darauf hindeuten, daß man bei der Deformation Leerstellencluster bestehend aus 10 oder mehr Einzelvekanzen erzeugt. Mittels SCC–DFTB wurden hierfür Modelle entwickelt und die Stabilität der Leerstellenagglomerate untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß Leerstellenketten energetisch ungünstig sind und sich zu dreidimensionalen Clustern umordnen werden. Aus den verschiedenen dreidimensionalen Anordnungen wurde ein Cluster aus 12 Leerstellen, die in zwei übereinanderliegenden hexagonalen Ringen angeordnet sind, als stabilste Konfiguration identifiziert. Zusammen mit den berechneten Positronenlebensdauern erklären die vorgestellten Ergebnisse damit die gemessenen Werte. Bei der Untersuchung der Eigenschaften der Strukturen wurde deutlich, daß bei der Vorhersage von stabilen Clusterkonfigurationen mit einer bestimmten Anzahl von Leerstellen („magic number clusters“) in GaAs – im Unterschied zu Si – die Dimerbildung entscheidend ist.

Im Anhang wurde zusätzlich die Herleitung der Impuls– und Dipolmatrixelemente im Rahmen der SCC–DFTB Methode angegeben. Damit ist es in Zukunft möglich, optische Eigenschaften von Festkörpern oder Clustern zu berechnen. Eine Voraussetzung dafür ist jedoch, daß es gelingt, angeregte Zustände innerhalb der Methode gut zu beschreiben (z.B. durch Vergrößerung des Basissatzes).

## 10.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Geometrie und Stabilität von Clustern und Oberflächen in GaAs untersucht. Die sehr guten Ergebnisse hierfür machen es möglich, das Wachstum mittels direkter Simulation zu studieren. Ein erster Schritt hierbei kann das Studium der Ober-

flächendiffusion von kleinen Molekülen an den betrachteten Oberflächen sein. Im weiteren ist es möglich, Oberflächenstufen und die Anlagerung von Atomen oder kleinen Molekülen daran zu untersuchen.

Weiterhin können aus den gewonnenen Ergebnissen für die Oberflächenenergien und den Strukturen kleiner Cluster in zukünftigen Arbeiten sinnvoll Nanopartikel modelliert werden, welche ein Übergangsstadium zwischen kleinen Molekülen und dem Kristall bilden. Hier stehen einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse (wie elektrische und optische Eigenschaften oder Schmelzverhalten) kaum theoretische Arbeiten gegenüber. Besonders mit Hilfe der parallelisierten Version der SCC-DFTB Methode ist es möglich, einen für die Beschreibung dieser Eigenschaften ausreichend großen Basissatz zu verwenden und experimentellen Daten theoretische Untersuchungen gegenüberzustellen.

Mit den berechneten Ergebnissen für die C-Diffusion läßt sich der Prozeß der „Lochvernichtung“ in hoch C-dotiertem GaAs erklären. Die dabei gewonnenen Erfahrungen können dazu genutzt werden, die Diffusion von Dotieratomen in anderen Materialien (wie z.B. GaN) zu untersuchen.

Die Untersuchung von Leerstellenclustern in GaAs bildet eine wichtige Stufe im Verständnis für die Entstehung und die Eigenschaften von ausgedehnten Defekten in GaAs. Wichtig wäre es hierbei, Versetzungen (an denen die Leerstellen erzeugt werden) und deren Beweglichkeit in GaAs zu studieren. Desweiteren gibt es Hinweise darauf, daß einzelne Versetzungen in III-V Halbleitern durch an ihnen lokalisierte Punktdefekte stabilisiert werden. Arbeiten hierzu könnten dazu beitragen eine Fülle von experimentellen Beobachtungen zu erklären. Desweiteren wird gegenwärtig auch die Leerstellenanhäufung in Si ausführlich untersucht. Hierbei wird es erstmals möglich empirische Abschätzungen und experimentelle Ergebnisse direkt mit berechneten Werten zu vergleichen.

Als letzter Punkt sei die methodische Erweiterung der SCC-DFTB angeführt. Wie in dieser Arbeit gezeigt, ist es durch eine Vergrößerung der verwendeten Basis möglich, Bandstrukturen zu erzeugen, die sehr gut mit *ab initio* und gemessenen Resultaten übereinstimmen. Mittels der im Anhang gegebenen Formeln ist es dann möglich, optische Eigenschaften für eine Reihe von Systemen mit geringem Aufwand zu berechnen. Dadurch wird ein breiterer Vergleich der von mit SCC-DFTB berechneten Eigenschaften mit experimentellen Daten möglich.



# Kapitel 11

## Anhang

### A Einzelheiten der SCC–DFTB Methode

#### A.1 Implementierung der Kräfte im DFTB

Bezeichnet  $N$  die Anzahl der Atome im System und  $M = \text{const.} \times N$  die Anzahl aller Basisfunktionen, so folgt aus Gleichung (2.3.45), daß zur Berechnung der Kräfte für alle  $N$  Atome  $\text{const.} \times M^4$  Rechenschritte notwendig wären. Im folgenden soll aber gezeigt werden, daß sich dies auf ein Problem der Ordnung  $M^3$  reduzieren läßt.

Um die Formeln übersichtlicher zu gestalten indizieren wir die Hamilton- und Überlappmatrixelemente jetzt nach Atompositionen  $l$  und  $l'$  und den zugeordneten Basisfunktionen  $\mu$  bzw.  $\nu$ :

$$\begin{aligned} H_{l,l'}^{\mu,\nu} &= \langle \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | \mathbf{H} | \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) \rangle \\ S_{l,l'}^{\mu,\nu} &= \langle \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Nach Gleichung (2.3.45) ergibt sich dann für den elektronischen Kraftanteil, d.h. bei Vernachlässigung des repulsiven Terms, auf ein Atom an der Stelle  $l''$ :

$$F_{l''} = - \sum_i n(\varepsilon_i) \sum_{l,l'} \sum_{\mu \in l, \nu \in l'} c_{l\mu i} c_{l'\nu i} \left( \frac{\partial \mathbf{H}_{1,l'}^{\mu,\nu}}{\partial R_{l''}} - \varepsilon_i \frac{\partial \mathbf{S}_{1,l'}^{\mu,\nu}}{\partial R_{l''}} \right) . \quad (\text{A.2})$$

Die Summen über  $\mu$  und  $\nu$  laufen dabei nur über die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen für die Atome  $l$  bzw.  $l'$ , also über ein, vier oder neun Elemente, entsprechend  $s$ ,  $sp$  oder  $spd$  Basis.

Um den Ausdruck (A.2) weiter zu vereinfachen, nutzen wir die Tatsache aus, daß die Ableitungen genau dann *nicht Null* sind, wenn ( $l = l''$  oder  $l' = l''$ ) *UND* ( $l \neq l'$ ).<sup>1</sup> Beachten wir weiterhin die Relationen  $H_{l,l''}^{\mu,\nu} = H_{l'',l}^{\nu,\mu}$  und  $S_{l,l''}^{\mu,\nu} = S_{l'',l}^{\nu,\mu}$ , so können wir eine Summe ersetzen und einfach schreiben:

$$F_{l''} = - \sum_i n(\varepsilon_i) \sum_{l \neq l''} \sum_{\mu, \xi} c_{l\mu i} c_{l''\xi i} \cdot 2 \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{H}_{1,l''}^{\mu,\xi}}{\partial R_{l''}} - \varepsilon_i \frac{\partial \mathbf{S}_{1,l''}^{\mu,\xi}}{\partial R_{l''}} \right) , \quad (\text{A.3})$$

wobei  $\xi$  die Basisfunktionen des Atome  $l''$  referenziert.

Damit sind für die Berechnung der Kräfte die Summen über  $i$  und  $l(\mu)$  für  $N$  Atome auszuwerten und die Ordnung beträgt daher nur noch  $M^3$ .

<sup>1</sup>Im Falle von  $l = l'$  ergeben sich konstante Ausdrücke für  $H$  und  $S$ .

## A.2 Numerischer Ausdruck für das Hubbard–Funktional

Zur Berechnung des Hubbard-Funktional  $\gamma_{IJ}$  (siehe Kapitel 2.4) werden exponentiell abfallende sphärische Ladungsverteilungen

$$\frac{\left(\frac{16}{5}u_I\right)^3}{8\pi}e^{-\left(\frac{16}{5}u_I\right)|\underline{r}-\underline{R}_I|}$$

benutzt [31, 27]. Damit ergibt sich mit  $R_{IJ} = |\underline{R}_I - \underline{R}_J|$ :

$$\gamma_{IJ} = \frac{1}{R_{IJ}} - S(u_I, u_J, R_{IJ}). \quad (\text{A.4})$$

Setzt man  $a = \frac{16}{5}u_I$  und  $b = \frac{16}{5}u_J$  so ist  $S(a, b, R)$  hierbei definiert durch:

$$S(a, b, R) = \begin{cases} f(a, b, R) - f(b, a, R) & \text{falls } R \neq 0 \text{ und } a \neq b \\ -\frac{e^{-aR}}{48}(48 + 33aR + 9a^2R^2 + a^3R^3) & \text{falls } R \neq 0 \text{ und } a = b \\ \frac{1}{2}\left(\frac{ab}{a+b} + \frac{a^2b^2}{(a+b)^3}\right) & \text{falls } R = 0 \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

mit  $f$ :

$$f(a, b, R) = e^{-aR}\left(\frac{ab^4}{2(a^2 - b^2)^2} - \frac{b^6 - 3a^2b^4}{(a^2 - b^2)^3R}\right). \quad (\text{A.6})$$

## B Tight Binding Parameter

Entsprechend den Gleichungen in den Kapiteln 2.3 und 2.4 ist SCC–DFTB Rechnungen die einmalige Bestimmung von Parametern für die vorkommenden Atomsorten notwendig. Die von uns verwendeten Parameter sind in Tabelle B.1 aufgeführt. Die Einteilchenenergien der freien Atome  $\varepsilon_i$  erhielten wir dabei aus einer SCF-LDA Rechnung[165]. Mit derselben Methode wurden auch die kontrahierten Pseudoorbitale erzeugt, wobei die jeweiligen Kontraktionsradien  $r_0$ , siehe Tab. B.1, Eingang fanden. Die Hubbard Parameter  $u_I$  bestimmen sich aus der zweiten Ableitung der Gesamtenergie nach der Besetzungszahl des höchsten besetzten Zustandes. Als Grundlage diente dafür ebenfalls eine *ab initio* Rechnung [166]. Die Hamilton- und Überlappmatrixelemente wurden entsprechend Slater und Koster [167] tabelliert. Daraus können mit den entsprechenden Transformationen [167] die Matrixelemente für jede Geometrie berechnet werden.

	Ga 4s	Ga 4p	As 4s	As 4p	C 2s	C 2p	H 1s
$\varepsilon_i$	-0.3280	-0.1017	-0.5236	-0.1975	-0.5008	-0.1991	-0.2335
$u_I$	0.2084	0.2084	0.2728	0.2728	0.3643	0.3643	0.4065
$r_0$	4.55	4.55	4.33	4.33	2.78	2.78	1.3

Tabelle B.1: Tight–Binding Parameter für die SCC–DFTB Methode. ( $\varepsilon_i$  Einteilchenenergien der freien Atome in Hartree,  $u_I$  Hubbard Parameter in Hartree und  $r_0$  Kontraktionsradien in Bohrradien)

In Tabelle B.2 sind die Referenzstrukturen angegeben, die wir zur Berechnung des repulsiven Potentials entsprechend Gleichung (2.3.44) benutzt haben. Die SCF–LDA Energien für Moleküle wurden dabei mit dem all–electron CLUSTER Programm [46] gewonnen. Für

GaAs und C haben wir die Kristallphase (Zinkblende- bzw. Diamantstruktur) verwendet. Die Energie in Abhängigkeit vom Gitterabstand wurde dazu mit der Murnaghan Gleichung für kubische Kristallstrukturen [168] berechnet:

$$E(V) = \frac{V_0 B_0}{B'_0} \left[ \frac{1}{B'_0 - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{V}{V_0} \right] + E(V_0). \quad (\text{B.7})$$

Dabei ist  $B_0$  der Kompressionsmodul,  $B'_0$  die Ableitung des Kompressionsmoduls nach dem Druck und  $V_0$  das Gleichgewichtskristallvolumen.<sup>2</sup>

Ga-Ga	Ga-As	Ga-C	Ga-H	As-As	As-C	As-H	C-C	C-H	H-H
Ga <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	β-GaAs	GaCH <sub>5</sub>	Ga-H <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	AsCH <sub>5</sub>	AsH <sub>3</sub>	Diamant	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>

Tabelle B.2: Referenzstrukturen zur Bestimmung des repulsiven Potentials

## C Bereich des chemischen Potentials

### C.1 Das chemische Potential der Elemente

Im Kapitel 7.1 wurde dargestellt, wie die relative Stabilität von Oberflächen und Defekten in Abhängigkeit vom chemischen Potential der Elemente angegeben werden kann. Um zu dieser Darstellung zu gelangen sind also entsprechend den Formeln (7.1.15) und (7.1.16) in unserem Fall die Bildungsenthalpie von GaAs und das chemische Potential der Ga Kristallphase zu bestimmen. Die Verwendung einer minimalen Basis ist jedoch nicht ausreichend zur guten Beschreibung der Bindungsverhältnisse im komplexen Ga Gitter. Es hat sich aber herausgestellt, daß sich mit einer leichten universellen Korrektur des von uns berechneten  $\mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist.}}$  um 0.1 eV nach unten, eine sehr gute Übereinstimmung aller unserer Ergebnisse mit vorhandenen *ab initio* Resultaten erzielen läßt. Dies gilt sowohl für Strukturen in GaAs als auch für Strukturen in GaN [27].

Da auch As in der rhomboedrischen Kristallstruktur nicht gut beschrieben wird, ist es nicht verwunderlich, daß die von uns berechnete Bildungsenthalpie etwa um einen Faktor 1.5 bis 1.8 von experimentellen Ergebnissen abweicht. In Messungen findet man dabei Werte zwischen 0.74 eV [169] und 0.94 eV [170]. Für die untere Grenze des Bereichs des chemischen Potentials (Gleichung (7.1.16)) haben wir deshalb den im Rahmen der Experimente liegenden Wert von 0.8 eV gewählt.

### C.2 Das chemische Potential der Elektronen

Wie in Kapitel 7.1 erläutert kann das chemische Potential der Elektronen (das Fermi-niveau) zwischen dem Valenzbandmaximum (VBM) in *p*-leitendem Material und dem Leitungsbandminimum (CBM) in *n*-leitendem Material variieren. Bei der Berechnung der Lage des Fermi-niveaus  $\mu_e$  in Glg. (7.1.18) ist dabei stets das VBM des perfekten Kristalls VBM(bulk cell) einzusetzen.

<sup>2</sup>In dieser Arbeit wurden für GaAs folgende Werte verwendet:  $a_0 = 5.653 \text{ \AA}$ ,  $B_0 = 0.754 \text{ Mbar}$  und  $B'_0 = 4.49$ . Für Kohlenstoff haben wir  $a_0 = 3.567 \text{ \AA}$ ,  $B_0 = 4.43 \text{ Mbar}$  und  $B'_0 = 4.0$  gesetzt.

Werden geladene Defekte in einer periodischen Superzelle behandelt, so wird innerhalb der SCC–DFTB Methode eine künstliche Hintergrundladung eingeführt, siehe Kapitel 9.1. Diese Ladung entspricht einem zusätzlichen Potential. Dadurch wird das gesamte Spektrum um einen konstanten Betrag verschoben, so daß in diesem Fall das zu verwendende VBM nicht mehr VBM(bulk cell) entspricht. Um den Wert zu berechnen, um den VBM(bulk cell) verschoben werden muß, kann man ein charakteristisches Volumenniveau  $\varepsilon_{\text{char}}$  verwenden, welches sowohl in der geladenen Zelle, als auch im ungeladenen perfekten Kristall auftritt. Mit Hilfe dieses Niveaus bestimmt man die Verschiebung, welche zu VBM(bulk cell) addiert wird, um das passende VBM zu erhalten:

$$\text{VBM}(\text{defect cell}) = \text{VBM}(\text{bulk cell}) + \varepsilon_{\text{char}}(\text{defect cell}) - \varepsilon_{\text{char}}(\text{bulk cell}) .$$

## D Optische Anregungen

Vorausgesetzt man erhält innerhalb der (SCC–) DFTB Methode korrekte Energieeigenwerte oder Bandstrukturen, z.B. durch eine erweiterte Basis und angepaßte „on–site“ Matrixelemente, dann ist es sehr einfach möglich, die optischen Eigenschaften von Festkörpern, großen Clustern und Molekülen zu berechnen.

Die zentrale Eigenschaft ist dabei die Reaktion auf ein elektromagnetisches Feld genügend hoher Frequenz, so daß die Bewegung der Atome selbst vernachlässigt werden kann. In Festkörpern wird diese Reaktion durch die dielektrische Suszeptibilität<sup>3</sup> bestimmt, welche einen reellen Teil und einen imaginären Teil besitzt. Die beiden Teile sind dabei durch die Kramers–Kronig Relation miteinander verbunden [171]. Für die Berechnung der Suszeptibilität ist es notwendig, die Impulsmatrixelemente zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zu bestimmen.

Bei Molekülen wird die Reaktion auf elektromagnetische Felder durch die Photoabsorption charakterisiert. Auch hierfür ist bei der theoretischen Beschreibung wieder die Berechnung der Dipol– oder Impulsmatrixelemente zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen

$$\langle \psi_i | x | \psi_j \rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle \psi_i | \underline{\mathbb{P}} | \psi_j \rangle \quad \text{für} \quad i \neq j \quad (\text{D.8})$$

notwendig.

Im folgenden soll nun dargestellt werden, wie diese Matrixelemente sehr einfach innerhalb des (SCC–) DFTB Formalismus berechnet werden können.

Beachtet man das  $\mathbb{H}$  selbstadjungiert ist, so folgt aus der Vertauschungsrelation  $[\mathbb{H}, \underline{r}] = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla = -\frac{i\hbar}{m} \underline{\mathbb{P}}$  mit  $\underline{\mathbb{P}} = -i\hbar \nabla$ :

$$\langle \psi_j | \underline{r} | \psi_i \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \frac{1}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \langle \psi_j | \underline{\mathbb{P}} | \psi_i \rangle , \quad (\text{D.9})$$

wobei weiterhin  $H\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$  verwendet wurde. Das bedeutet aber, daß es generell ausreicht die Impuls– oder Dipolmatrixelemente zu kennen, um die jeweils anderen Matrixelemente zu berechnen (für  $i \neq j$ ). Innerhalb der (SCC–) DFTB Methode ist es einfacher, nur die Impulsmatrixelemente zu bestimmen, welche deshalb im weiteren betrachtet werden.

---

<sup>3</sup>d.h. eine makroskopische Größe

Gehen wir wieder von der einzeln über Atome und zugehörige Basisfunktionen laufenden Summe

$$\psi_i(\underline{r}) = \sum_{l,\mu} c_{l\mu i} \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l). \quad (\text{D.10})$$

für die Gesamtwellenfunktion  $\psi_i$  aus, so sind damit die Impulsmatrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \underline{\mathbf{P}} | \psi_j \rangle &= \sum_{l,\mu,\nu} c_{l\mu i}^* c_{l\nu j} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{\mathbf{P}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_l) \rangle \\ &+ \sum_{l \neq l', \mu, \nu} c_{l\mu i}^* c_{l'\nu j} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{\mathbf{P}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

zu bestimmen. Dabei sollen die Matrixelemente in der ersten Summe als Einzentren-Matrixelemente bezeichnet werden, die in der zweiten Summe als Zweizentren-Matrixelemente.

### Vereinfachung der Einzentren-Matrixelemente

Die Basisfunktionen  $\phi_\nu$  werden in der (SCC-) DFTB Methode nach Slater- und Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\phi_\nu(\underline{r}) = \sum_{n,\alpha} a_{n\alpha} r^{l_\nu+n} e^{-\alpha r} Y_{l_\nu m_\nu} \left( \frac{\underline{r}}{r} \right), \quad (\text{D.12})$$

wobei zu jedem  $l_\nu$ , die  $m_\nu$  von unten nach oben gezählt werden, d.h. ( $\nu = 0 : l_\nu = 0, m_\nu = 0$ ), ( $\nu = 1 : l_\nu = 1, m_\nu = -1$ ), ( $\nu = 2 : l_\nu = 1, m_\nu = 0$ ), etc. . Für eine gute Beschreibung der Basisfunktionen werden dabei in der Regel sechs verschiedene Werte für  $\alpha$  und  $n = 0, 1, 2$  verwendet.

Um die Einzentren-Matrixelemente zu berechnen, führen wir zunächst eine einfache Koordinatentransformation aus ( $\underline{\eta} = \underline{r} - \underline{R}_l$ ) und erhalten damit:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{\mathbf{P}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_l) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\mu^*(\underline{r} - \underline{R}_l) \underline{\mathbf{P}} \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_l) d^3 r \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\mu^*(\underline{r}) \underline{\mathbf{P}} \phi_\nu(\underline{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Im weiteren wird der Vorfaktor des Impulsoperators  $\underline{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$  weggelassen, also nur noch  $\nabla$  berücksichtigt. Man sieht, daß für die Matrixelemente  $\langle \phi_i | \nabla | \phi_j \rangle$  aufgrund der Symmetrie gilt:  $\langle \phi_i | \nabla | \phi_j \rangle = - \langle \nabla \phi_i | \phi_j \rangle = - \langle \phi_j | \nabla | \phi_i \rangle$ . Um die verbleibenden Matrixelemente auszurechnen, erweist es sich als günstig, folgenden Abkürzungen für Matrixelemente zwischen  $s$  ( $\nu = 0$ ) und  $p$  ( $\nu = 1, 2, 3$ ) Wellenfunktionen einzuführen:

$$\begin{aligned} A &= \int_0^\infty r^{n+n'} e^{-(\alpha+\alpha')r} r^2 dr = \frac{(n+n'+2)!}{(\alpha+\alpha')^{n+n'+3}} \\ B &= \int_0^\infty r^{n+n'+1} e^{-(\alpha+\alpha')r} r^2 dr = \frac{(n+n'+3)!}{(\alpha+\alpha')^{n+n'+4}}. \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

und

$$SP = \sum_{n\alpha} \sum_{n'\alpha'} a_{n\alpha} a_{n'\alpha'} [(n'+3)A - \alpha' B], \quad (\text{D.15})$$

wobei  $n, \alpha$  zu den  $s$  Wellenfunktion ( $\phi_0$ ) gehören und  $n', \alpha'$  den  $p$ -Funktionen zugeordnet sind ( $\phi_0, \phi_1, \phi_2$ ). Analog werden für die Matrixelemente zwischen  $p$  und  $d$  eingeführt:

$$\begin{aligned} C &= \int_0^\infty r^{n+n'+2} e^{-(\alpha+\alpha')r} r^2 dr \\ D &= \int_0^\infty r^{n+n'+3} e^{-(\alpha+\alpha')r} r^2 dr \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

und

$$DP = \sum_{n\alpha} \sum_{n'\alpha'} a_{n\alpha} a_{n'\alpha'} [n'C - \alpha'D], \quad (\text{D.17})$$

wobei  $n, \alpha$  diesmal den  $d$  Funktionen ( $\phi_4, \dots, \phi_8$ ) zugeordnet sind und  $n', \alpha'$  wieder zu den  $p$  Funktionen gehört.

Damit erhält man folgende Tabellen:

$$\langle \phi_\mu | \frac{\partial}{\partial x} | \phi_\nu \rangle$$

$\mu \setminus \nu$	s	p			d				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	0	0
1	$-\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	0
2	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0
3	$\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}DP$
4	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	0	0	0	0	0
6	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	0	0	0	0
7	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0

$$\langle \phi_\mu | \frac{\partial}{\partial y} | \phi_\nu \rangle$$

$\mu \setminus \nu$	s	p			d				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	$-i\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	$-i\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	0	0
1	$-i\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	$i\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	0
2	0	0	0	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	$i\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0
3	$-i\frac{1}{\sqrt{6}}SP$	0	0	0	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	$i\frac{1}{\sqrt{5}}DP$
4	0	$i\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	0	0	0	0	0
6	0	$i\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	$i\frac{1}{\sqrt{30}}DP$	0	0	0	0	0
7	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{10}}DP$	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	$i\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0

$$\langle \phi_\mu | \frac{\partial}{\partial z} | \phi_\nu \rangle$$

	s			p			d			
$\mu \setminus \nu$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}SP$	0	0	0	0	0	0	
1	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	
2	$-\frac{1}{\sqrt{3}}SP$	0	0	0	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{15}}DP$	0	0	
3	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0	0	0	
6	0	0	$\frac{2}{\sqrt{15}}DP$	0	0	0	0	0	0	
7	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}DP$	0	0	0	0	0	
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Die Einzentren-Matrixelemente können damit für alle Elemente einmal ausgerechnet und dann abgespeichert werden.

### Vereinfachung der Zweizentren-Matrixelemente

Zur Berechnung der Kräfte innerhalb der (SCC-) DFTB Methode werden die Ableitungen der Überlappmatrix  $S$  berechnet:

$$\frac{\partial S_{\mu\nu}^{ll'}}{\partial \underline{R}_l} = \frac{\partial}{\partial \underline{R}_l} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle . \quad (\text{D.18})$$

Unter Ausnutzung dieser Gleichung soll gezeigt werden, wie die Zweizentren-Matrixelemente sehr leicht innerhalb der (SCC-) DFTB Methode bestimmt werden können. Dazu machen wir weiterhin von folgenden Beziehungen Gebrauch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{r}} &= \frac{\partial \phi(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)} \frac{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{r}} \\ \frac{\partial \phi(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{R}_l} &= \frac{\partial \phi(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)} \frac{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{R}_l} . \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Hierbei wurde die einfache Kettenregel benutzt. Wenn wir die Ableitungen  $\frac{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{r}} = 1$  und  $\frac{\partial(\underline{r} - \underline{R}_l)}{\partial \underline{R}_l} = -1$  in die beiden oberen Gleichungen einsetzen und diese miteinander vergleichen, so ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial \underline{r}} \phi(\underline{r} - \underline{R}_l) = -\frac{\partial}{\partial \underline{R}_l} \phi(\underline{r} - \underline{R}_l). \quad (\text{D.20})$$

Damit können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{P} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle &= -i\hbar \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \frac{\partial}{\partial \underline{r}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle \\ &= i\hbar \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \frac{\partial}{\partial \underline{R}_{l'}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Im Fall von  $l \neq l'$  (für  $l = l'$  ergeben sich gerade die Einzentrenmatrixelemente) hängt der erste Term ( $\phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l)$ ) nicht von der Koordinate  $\underline{R}_{l'}$  ab. Deshalb können wir die Ableitung

aus dem Integral ziehen und bekommen:

$$\langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{\mathbb{P}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial \underline{R}_{l'}} \langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle . \quad (\text{D.22})$$

Mit Hilfe von Gleichung (D.18) erhalten wir schließlich:

$$\langle \phi_\mu(\underline{r} - \underline{R}_l) | \underline{\mathbb{P}} | \phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_{l'}) \rangle = i\hbar \frac{\partial S_{\mu\nu}^{ll'}}{\partial \underline{R}_{l'}} . \quad (\text{D.23})$$

Damit ist es möglich, die Berechnung der Zweizentren–Matrixelemente auf die Berechnung der Ableitungen der Überlappmatrixelemente zurückzuführen, welche man automatisch bei der Kraftberechnung erhält.

## Ergebnis

Als endgültiges Ergebnis für die Berechnung der Impulsmatrixelemente erhält man also innerhalb der (SCC–) DFTB Methode<sup>4</sup>:

$$\langle \psi_i | \underline{\mathbb{P}} | \psi_j \rangle = i \left( - \sum_{l,\mu,\nu} c_{l\mu i}^* c_{l\nu j} \langle \phi_\mu(\underline{r}) | \nabla | \phi_\nu(\underline{r}) \rangle + \sum_{l \neq l', \mu, \nu} c_{l\mu i}^* c_{l'\nu j} \frac{\partial S_{\mu\nu}^{ll'}}{\partial \underline{R}_{l'}} \right) , \quad (\text{D.24})$$

Die erste Summe wird dabei aus den tabellierten Einzentren–Matrixelementen aufgebaut. Im zweiten Term treten nur Summanden auf, die man schon bei der Kraftberechnung erhält.

---

<sup>4</sup>Wobei hier wieder atomare Einheiten verwendet wurden.

## Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Gunn. *Solid State Commun.*, 1:88, 1963.
- [2] C. T. Wang. *Introduction to Semiconductor Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [3] O.Madelung and eds. M.Schulz. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology/Landolt–Bornstein*, volume 22a of *Group III of New Series*. Springer–Verlag, Berlin, 1987.
- [4] C. Y. Chang and F. Kai. *GaAs high-speed devices*. John Wiley & Sons, Inc., pp.43, 1994.
- [5] A.R.Smith R.M.Feenstra D.W.Greve M.S.Shin M.Skowronski J.Neugebauer and J.E.Northrup. Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction. *Appl.Phys.Lett.*, 72(17):2114, 1998.
- [6] S.Y.Tong G.Xu and W.N.Mei. *Phys.Rev.Lett.*, 52:1693, 1984.
- [7] T.Hashizume Q.K.Xue J.Zhou A.Ichimiya and T.Sakurai. *Phys.Rev.Lett.*, 74:3177, 1995.
- [8] D.K.Biegelsen R.D.Bringans J.E.Northrup and L.E.Schwartz. *Phys.Rev.B*, 41:5701, 1990.
- [9] A. Kley. Theoretische Untersuchungen zur Adatomdiffusion auf niederindizierten Oberflächen von GaAs. *Dissertation an der TU Berlin, Fachbereich Physik*, 1997.
- [10] E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos, and K. C. Pandey. Ab initio theory of polar semiconductor surfaces. i. Methodology and the (2x2) reconstructions of GaAs(111). *Phys.Rev.B*, 35(18):9625, 6 1987.
- [11] E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos, and K. C. Pandey. Ab initio theory of polar semiconductor surfaces. ii. (2x2) reconstructions and related phase transitions of GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ). *Phys.Rev.B*, 35:9636, 1987.
- [12] D.K.Biegelsen R.D.Bringans J.E.Northrup and L.E.Schwartz. *Phys.Rev.Lett.*, 65:452, 1990.
- [13] M. Born and R. Oppenheimer. *Analen d. Physik*, (4) 84:457, 1927.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:848, 1964.
- [15] L. Fritsche. *Vorlesungen zur Theoretischen Festkörperphysik*. TU Clausthal-Zellerfeld, 1993.
- [16] J. Harris and R. O. Jones. *J. Phys. F.: Metal Physics*, 4:1170, 1974.
- [17] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Verlag Franz Deuticke, pp.285, Leipzig, 1937.
- [18] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56, 1939.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.

- [20] G.Seifert and H.Eschrig. *Phys.Stat.Sol. (b)*, 127:573, 1985.
- [21] H.Eschrig G.Seifert and W.Bieger. *Z.Phys.Chem. (Leipzig)*, 267:529, 1986.
- [22] H.Eschrig and I.Bergert. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 90:621, 1978.
- [23] W.M.C.Foulkes and R.Haydock. *Phys. Rev. B*, 39(17):12521, 1989.
- [24] H.Eschrig. *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*. Akademie-Verlag, Berlin, 1988.
- [25] D. Porezag. Development of ab initio and approximate density functional methods and their application to complex fullerene systems. *Dissertation an der TU Chemnitz-Zwickau, Fakultät für Naturwissenschaften*, 1997.
- [26] J.P.Perdew and A.Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [27] J. Elsner. Surfaces and extended defects in wurtzite GaN. *Dissertation an der Universität GH Paderborn*, 1998.
- [28] D.Porezag Th.Frauenheim Th.Köhler R.Kaschner and G.Seifert. *Phys.Rev.B*, 51:12947, 1995.
- [29] Th.Frauenheim F.Weich Th.Köhler D.Porezag G.Seifert and S.Uhlmann. *Phys.Rev.B*, 52:11492, 1995.
- [30] J.Widany Th.Frauenheim Th.Köhler M.Sternberg D.Porezag and G.Jungnickel. *Phys.Rev.B*, 53:4443, 1996.
- [31] M.Elstner D.Porezag G.Jungnickel J.Elsner M.Haugk Th.Frauenheim S.Shuhai and G.Seifert. Selfconsistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys.Rev.B*, 58(11):7260, 1998.
- [32] M.J.S.Dewar and N.L.Hojvat (Sabelli). *J.Chem.Phys.*, 66:2310, 1962.
- [33] J.Elsner M.Haugk G.Jungnickel and Th.Frauenheim. A density-functional based tight-binding approach to III-V semiconductor clusters. *J.Mater.Chem.*, 6:1649, 1996.
- [34] M.Kappes M.Schar R.Radi and E.Schumacher. *J.Chem.Phys.*, 84:1863, 1986.
- [35] D.M.Cox D.J.Trevor R.L.Whetten and A.Kaldor. *J.Phys.Chem.*, 92:421, 1988.
- [36] W.A.de Heer P.Milani and A.Chatelain. *Rhys.Rev.Lett.*, 63:2834, 1989.
- [37] G.Ganteför M.Gausa K.H.Meiwes-Broer. *Z.Phys.D*, 9:253, 1988.
- [38] C.Y.Cha G.Ganteför and W.Eberhardt. unpublished.
- [39] S.C.O.Brien Y.Liu Q.Zhang J.R.Heath F.K.Tittel R.F.Curl and R.E.Smalley. *J.Chem.Phys.*, 84:4074, 1986.
- [40] G.Pacchioni and J.Koutecky. Ber. bunsenges. *Phys.Chem.*, 88:242, 1984.
- [41] T.H.Upton. *J.Chem.Phys.*, 86:7054, 1987.
- [42] R.O.Jones. *J.Chem.Phys.*, 99:1194, 1993.

- [43] K.Balasubramanian and P.Y.Feng. *Chem.Phys.Lett.*, 146:155, 1988.
- [44] U.Meier S.D.Peyerimhoff and F.Grein. *Z.Phys.D*, 17:209, 1990.
- [45] H.Bash. *Chem.Phys.Lett.*, 136:289, 1987.
- [46] D.Porezag M.Petterson and A.Sieck. Ab initio cluster program.
- [47] K.Jug H.P.Schluff H.Kupka and R.Iffert. *J.Comput.Chem.*, 9:803, 1988.
- [48] L.G.M.Petterson C.W.Bauschlicher Jr. and T.Halicioglu. *J.Chem.Phys.*, 87:2205, 1987.
- [49] K.Raghavachari. *Bull.Am.Phys.Soc.*, 35:606, 1990.
- [50] P.Ballone and R.O.Jones. *J.Chem.Phys.*, 100:4941, 1994.
- [51] G.Igel-Mann H.Stoll and H.Preuss. *Mol.Phys.*, 80:325, 1993.
- [52] K.Balasubramanian K.Sumathi and D.Dai. *J.Chem.Phys.*, 95:3494, 1991.
- [53] K.P.Huber and G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York, 1979.
- [54] U.Meier S.D.Peyerimhoff and F.Grein. *Chem.Phys.*, 150:331, 1991.
- [55] G.Bachelet D.R.Hamann and M.Schlüter. *Phys.Rev.B*, 26:4199, 1982.
- [56] J.S.Kane and J.H.Reynolds. *J.Chem.Phys.*, 25:342, 1956.
- [57] J.M.Dyke S.Elbel A.Morris and J.C.H.Stevens. *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2*, 82:637, 1986.
- [58] Y.Morino T Ukaji and T.Ito. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 39:64, 1966.
- [59] J.Andzelm N.Russo and D.R.Salahub. *Chem.Phys.Lett.*, 142:169, 1987.
- [60] Jr. W.D.Rents. *J.Chem.Phys.*, 90:4258, 1989.
- [61] L.Wang *et al.* *Chem.Phys.Lett.*, 172:335, 1990.
- [62] W.Andreoni. *Phys.Rev.B*, 45:4203, 1992.
- [63] K.Balsubramanian. *Chem.Phys.Lett.*, 150:71, 1988.
- [64] K.Balsubramanian. *Chem.Rev.*, 90:93, 1990.
- [65] F.R.Ornellas and S.Iwata. Structures and energetics of new nitrogen and silicon molecules: An ab initio study of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. *J.Phys.Chem.*, 100:16155, 1996.
- [66] F. Bloch. *Z. Phys.*, 52:555, 1928.
- [67] D. J. Chadi and M. L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8(12):5747, 1973.
- [68] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188, 1976.
- [69] A. Baldereschi. Mean-value point in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 7(12):5212, 1973.

- [70] J.C.Slater. *Insulators, Semiconductors and Metals*. Mc Graw Hill, New York, 1967.
- [71] J.M.Ziman. *Prinzipien der Festkörpertheorie*. Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt am Main, 1992.
- [72] G.Seifert M.Haugk J.Elsner Th.Heine and Th.Frauenheim. A parallel code for a self-consistent charge density functional based tight binding method: total energy calculations for extended systems. *J.Comp.Mater.Sci.*, page in press., 1999.
- [73] L.S.Blackford J.Choi A.Cleary J.Demmel I.D.Hillon J.Dongarra S.Hammarling G.Henry A.Petitot K.Stanley D.W.Walker and R.C.Whaley. *Proceedings of Supercomputing '96*, 1996.
- [74] *ScaLAPACK user's guide*. SIAM, 3600 University City Science Center, Philadelphia, PA, 1997.
- [75] M.Aboelaze N.Chrisochoides and E.Houstis. *Tech. Rep. CSD-TR-91-007, Purdue University, West Lafayette, IN*, 1991.
- [76] J.Choi J.Dongarra S.Ostrouchov A.Petitot D.Walker and R.C.Whaley. *Computer Science Tech. Rep. CS-95-292, University of Tennessee, Knoxville*, 1995.
- [77] J. Dongarra J. Choi and D. Walker. *Concurrency: Practice and Experience*, 8:517, 1996.
- [78] J.M.Jancu R.Scholz F.Beltram F.Bassani. Empirical spd\* tight-binding calculations for cubic semiconductors: General method and material parameters. *Phys.Rev.B*, 57(11):6493, 1998.
- [79] Private Mitteilungen P.Vogel.
- [80] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston: New York [and others], p. 442 ff, 1976.
- [81] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1987.
- [82] M. Heinemann and M. Scheffler. Formation energies and abundances of intrinsic point defects at the GaAs/AlAs(100) interface. *Appl. Surf. Sci.*, 56:628, 1992.
- [83] S.B.Zhang and J.E.Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs application to Ga self-diffusion. *Phys.Rev.Lett.*, 67(17):2339, 1991.
- [84] J.E.Northrup and S.B.Zhang. Dopant and defect energetics: Si in GaAs. *Phys.Rev.B*, 47(11):6791, 1993.
- [85] N.Chetty and R.M.Martin. Determination of integrals at surfaces using the bulk crystal symmetry. *Phys.Rev.B*, 44(11):5568, 1991.
- [86] B. Yakobson K. Rapcewicz, B. Chen and J. Bernholc. Consistent methodology for calculating surface and interface energies. *Phys. Rev. B*, 57(12):7281, 1998.
- [87] N.Chetty and R.M.Martin. First-principles energy density and its applications to selected polar surfaces. *Phys.Rev.B*, 45(11):6074, 1992.
- [88] N. Moll. Diplomarbeit. *TU Berlin*, 1994.

- [89] M.Sundaram S.A.Chalmers P.F.Hopkins and A.C.Gossard. New quantum structures. *Science*, 254:1326, Novemver 1991.
- [90] J.Christen E.A.Kapon M.Grundmann D.M.Hwang M.Joschko and D.Bimberg. 1D charge dynamics in GaAs quantum wires. *Phys.Stat.Sol.(b)*, 173:307, 1992.
- [91] J.Christen E.A.Kapon E.Colas D.M.Hwang L.M.Schiavone M.Grundmann and D.Bimberg. Cathodoluminescence investigation of lateral carrier confinement in GaAs/AlGaAs quantum wires grown by OMCVD in nonpolar substrates. *Surf.Sci.*, 267:257, 1992.
- [92] N.Moll A.Kley E.Pehlke and M.Scheffler. The GaAs crystal shape from first-principles. *Phys. Rev. B*, 54:8844, 1996.
- [93] G.Wulff. *Z.Kristallogr.*, 34:449, 1901.
- [94] M.Wortis. in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*. edited by R.Vanselow and R.F.Howe, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [95] M.Haugk J.Elsner and Th.Frauenheim. A density-functional based tight-binding approach to GaAs surface reconstructions. *J.Phys.C Condens.Matter*, 9:7305, 1997.
- [96] M.Haugk J.Elsner M.Sternberg and Th.Frauenheim. Structural models for the  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  reconstruction of the GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) surface and their relative stabilities. *J.Phys.C Condens.Matter*, 10:4523, 1998.
- [97] M.Sabisch P.Krüger and J.Pollmann. Ab initio calculation of SiC(110) and GaAs(110) surfaces: A comparative study and the role of ionicity. *Phys.Rev.B*, 51(19):13367, 1995.
- [98] J.E.Northrup. Structure of the GaAs(110) surface in As-rich conditions. *Phys.Rev.B*, 44:1349, 1991.
- [99] B.Kübler W.Ranke and K.Jacobi. *Surf.Sci.*, 92:519, 1980.
- [100] J.L.A.Alves J.Hebenstreit and M.Scheffler. *Phys.Rev.B*, 44:6188, 1991.
- [101] C.Messmer and J.C.Bilello. *J.Appl.Phys.*, 52:4623, 1981.
- [102] G.X.Quian R.M.Martin and D.J.Chadi. *Phys.Rev.B*, 37:1303, 1988.
- [103] J.E.Northrup and S.Froyen. Structure of GaAs(001) surfaces: The role of electrostatic interactions. *Phys.Rev.B*, 50:2015, 1994.
- [104] D.J.Chadi. *J.Vac.Sci.Technol.*, A 5:834, 1987.
- [105] H.H.Farrell J.P.Harbison and L.D.Petterson. *J.Vac.Sci.Technol.*, B 5:1482, 1987.
- [106] Q.Xue T.Hashizume J.M.Zhou T.Sakata T.Ohno and T.Sakurai. *Phys.Rev.Lett.*, 74:3177, 1995.
- [107] J.E.Northrup and S.Froyen. *Phys.Rev.Lett.*, 71:2276, 1993.
- [108] T.Hashizume Q.K.Xue J.Zhou A.Ichimiya and T.Sakurai. *Phys.Rev.Lett.*, 74:3177, 1995.
- [109] M.Sauvage-Simkin R.Pinchaux J.Massies P.Calverie N.Jedrecy J.Bonnet and I.K.Robinson. *Phys.Rev.Lett.*, 62:563, 1989.

- [110] J.Bohr R.Feidenhans M.Nielsen M.Toney R.L.Johnson and I.K.Robinson. *Phys.Rev.Lett.*, 54:1275, 1985.
- [111] J.M.C.Thornton P.Weightman D.A.Woolf and C.Duncombe. in *Proceedings of the 22. International Conference on Physics of Semiconductors*. ed. by D.J.Lockwood (World Scientific, Singapore), pp.471, 1995.
- [112] N.Chetty and R.M.Martin. *Phys.Rev.B*, 45(11):6089, 1992.
- [113] F.S.Turco S.Simhony K.Kash D.M.Hwang T.S.Ravi E.Kapon and M.C.Tamargo. Molecular beam epitaxial growth of GaAs/AlAs and GaAs/AlGaAs quantum wells on sub-micron-period corrugated substrates. *J.Cryst.Growth*, 104:766, 1990.
- [114] A.Y.Cho and I.Hayashi. *Solid-State Electron.*, 14:125, 1971.
- [115] R.Arthur. *Surf.Sci.*, 43:449, 1974.
- [116] D.A.Woolf D.I.Westwood and R.H.Williams. *Appl.Phys.Lett.*, 62:1371, 1993.
- [117] R.Jones and P.R.Briddon. in *The ab initio cluster method and the dynamics of defects in semiconductors*. Semiconductors and Semimetals: Identification of Defects in Semiconductors, edited by M.Stavola, Academic Press, New York, 1997.
- [118] C.R.Abernathy. in *State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XXIV*, volume 96-2. edited by F.Ren S.J.Pearton S.N.G.Chu R.J.Shul W.Pletschen and T.Kamijo (The Electrochem. Soc., Pennington, NJ), 1996.
- [119] B.T.Cunningham L.J.Guido J.E.Baker J.S.Major N.Holonyak and G.E.Stillman. Carbon diffusion in undoped,  $n$ -type and  $p$ -type GaAs. *Appl.Phys.Lett.*, 55(7):687, 1989.
- [120] T.H.Chiu J.E.Cunningham J.A.Ditzenberger W.Y.Jan and S.N.G. Chu. Characterization of the GaAs:C and AlGaAs:C doping superlattice grown by chemical beam epitaxy. *J.Crystal Growth*, 111(1-4):274, 1991.
- [121] H.M.You T.Y.Tan U.M.Gösele S.T.Lee G.E.Höfler K.C.Hsieh and N.Holonyak. Al-Ga interdiffusion, carbon acceptor diffusion and hole reduction in carbon doped  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$  superlattices: the  $\text{As}_4$  pressure effect. *J.Appl.Phys.*, 74(4):2450, 1993.
- [122] J.A.Zhou C.Y.Song J.F.Zheng M.Stavola C.R.Abernathy and S.J.Pearton. Decay kinetics of growth-induced alignment of the first neighbor shell of  $\text{C}_{\text{As}}$  in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Mater.Sci.Forum*, 258-(Pt1-3):1293, 1997.
- [123] S.P.Westwater and T.J.Bullough. The microstructure and thermal stability of CBE grown heavily carbon doped GaAs. *J.Crystal Growth*, 170(1-4):752, 1997.
- [124] G.E.Höfler J.N.Baillargeon K.C.Hsieh and K.Y.Cheng. Carbon redistribution during molecular beam epitaxy of GaAs  $n-i-p^+-i-n$  structures using trimethylgallium as the para-type dopant. *Appl.Phys.Lett.*, 60(16):1990, 1992.
- [125] G.E.Höfler and K.C.Hsieh. Observation of interstitial carbon in heavily carbon-doped GaAs. *Apl.Phys.Lett.*, 61(3):327, 1992.
- [126] G.E.Höfler H.J.Höfler N.Holonyak and K.C.Hsieh. Effect of annealing temperature on the hole concentration and lattice relaxation of carbon-doped GaAs and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *J.Appl.Phys.*, 72(11):5318, 1992.

- [127] T.J.de Lyon J.M.Woodall M.S.Goorsky and P.D.Kirchner. Lattice contraction due to carbon doping of GaAs grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, 56(11):1040, 1990.
- [128] T.J.de Lyon N.I.Buchan P.D.Kirchner J.M.Woodall G.J.Scilla and F.Cardone. *Appl.Phys.Lett.*, 58:517, 1991.
- [129] K.Watanabe and H.Yamataki. Annealing effect on the electrical properties of heavily carbon doped  $p^+$  GaAs. *Appl.Phys.Lett.*, 59(4):434, 1991.
- [130] J.Wagner R.C.Newman B.R.Davidson  
S.P.Westwater T.J.Bullough T.B.Joyce C.Latham R.Jones and S.Öberg. Di-carbon defects in annealed highly carbon doped GaAs. *Phys.Rev.Lett.*, 78(1):74, 1997.
- [131] J.D.Mackenzie C.R.Abernathy S.J.Pearton and S.N.G.Chu. Annealing behavior of  $Al_xGa_{1-x}As:C$  grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, 66(11):1397, 1995.
- [132] H.Fushimi and K.Wada. Degradation mechanism in carbon-doped GaAs minority-carrier injection devices. *IEEE Trans.Electron Devices*, 44(11):1996, 1997.
- [133] H.Fushimi and K.Wada. Carbon-related defects in carbon-doped GaAs by high-temperature annealing. *J.Appl.Phys.*, 82(3):1208, 1997.
- [134] B.Clerjaud F.Gendron M.Krause and W.Ulrici. Electronic level of interstitial hydrogen in GaAs. *Phys.Rev.Lett.*, 65(14):1800, 1990.
- [135] R.Jones and S.Öberg. Theory of the structure and dynamics of the C impurity and C-H complex in GaAs. *Phys.Rev.B*, 44(8):3673, 1991.
- [136] D.L.Sato F.J.Szalkowski and H.P.Lee. Uniform and delta-doping of carbon in GaAs by solid-source molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett.*, 66(14):1791, 1995.
- [137] Y.Cheng M.Stavola C.R.Abernathy S.J.Pearton and W.S.Hobson. Aligned defect complex containing carbon and hydrogen in as-grown GaAs epitaxial layers. *Phys.Rev.B*, 49(4):2469, 1994.
- [138] U.Gösele T.Y.Tan M.Schultz U.Egger P.Werner R.Scholz and O.Breitenstein. Diffusion in GaAs and related compounds: recent development. *Defect and Diffusion Forum*, 143(Pt2):1079, 1997.
- [139] D.J.Chadi. Self-interstitial bonding configurations in GaAs and Si. *Phys.Rev.B*, 46(15):9400, 1992.
- [140] J.I.Landman C.G.Morgan J.T.Schick P.Papoulias and A.Kumar. Arsenic interstitials and interstitial complexes in low-temperature grown GaAs. *Phys.Rev.B*, 55(23):15581, 1997.
- [141] Th.Frauenheim M.Haugk C.D.Latham, R.Jones and P.Briddon. The diffusion of carbon in GaAs. *to be submitted*.
- [142] B.H.Cheong and K.J.Chang. Compensation and diffusion mechanisms of carbon dopants in GaAs. *Phys.Rev.B*, 49(24):17436, 1994.

- [143] K.J.Chang S.G.Lee and B.H.Cheong. A first principles study of carbon impurities in GaAs and InAs. *Mater.Sci.Forum*, 196-201:803, 1995.
- [144] C.D.Latham R.Jones J.Wagner B.R.Davidson R.C.Newman C.C.Button P.R.Bridson S.Öberg. Di-carbon complexes in AlAs and GaAs. *Phys.Stat.Sol.*, 210(2):to be published, 1998.
- [145] J.G.Byrne. A review of positron studies of the annealing of the cold work state. *Met.Trans.A*, 10A:791, 1979.
- [146] Y.H.Lee and J.W.Corbett. EPR studies in neutron-irradiated silicon: Quenched-in alignment under  $\{110\}$ -uniaxial stress. *Phys.Rev.B*, 9(10):4351, 1974.
- [147] M.Brohl C.Kisielowski and H.Alexander. Pentavacancies in plastically deformed silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 50(24):1733, 1987.
- [148] T.Y.Tan P.Plekhanov and U.M.Gösele. Nucleation barrier of voids and dislocation loops in silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 70(13):1715, 1997.
- [149] F.Börner S.Eichler A.Polity and R.Krause-Rehberg. Large-depth defect profiling in GaAs wafers after saw cutting. *Appl.Surf.Sci.*, 1999.
- [150] R.Krause-Rehberg and H.S.Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Springer Verlag Berlin, first edition, 1998.
- [151] R.Krause-Rehberg M.Brohl H.S.Leipner T.Drost A.Polity U.Beyer and H.Alexander. Defects in plastically deformed semiconductors studied by positron annihilation – silicon and germanium. *Phys.Rev.B*, 47(20):13266, 1993.
- [152] C.G.Hübner. Punktdefektgeneration bei der Versetzungsbewegung. *Dissertation an der Martin Luther Universität Halle, Math.-Naturw.-Techn. Fakultät*, 1998.
- [153] H.S.Leipner C.G.Hübner T.E.M.Staab M.Haugk and R.Krause-Rehberg. Positron annihilation at dislocations and related point defects in semiconductors. *Proceedings of EDS 98, Jaszowiec*, 1998.
- [154] N.S.Mott. *Trans.Met.Soc. AIME*, 218:962, 1960.
- [155] D.Hull and D.J.Bacon. *Introduction to Dislocations*. Pergamon Press, Oxford, New York, 3rd edition, 1984.
- [156] D. Hull and D. J. Bacon. *Introduction to dislocations*. Oxford: Pergamon Press, 3rd Ed., 1992.
- [157] D.J.Chadi and K.J.Chang. Magic numbers for vacancy aggregation in crystalline Si. *Phys.Rev.B*, 38(2):1523, 1988.
- [158] J.L.Hastings S.K.Estreicher and P.A.Fedders. Vacancy aggregates in silicon. *Phys.Rev.B*, 56(16):10215, 1997.
- [159] M.J.Puska and R.M.Nieminen. Defect spectroscopy with positrons: A general calculational method. *J.Phys.F: Metal Phys.*, 13:333, 1983.
- [160] T.E.M.Staab M.Haugk H.S.Leipner and Th.Frauenheim. Magic number vacancy aggregates in GaAs – structure and positron lifetime studies. *to be submitted*.

- [161] M.J.Puska S.Mäkinen M.Manninen and R.M.Nieminen. Screening of positrons in semiconductors and insulators. *Phys.Rev.B*, 39(11):7666, 1989.
- [162] M.J.Puska and R.M.Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev.Mod.Phys.*, 66(3):841, 1994.
- [163] F.Plazaola A.P.Seitsonen and M.J.Puska. Positron annihilation in II–VI compound semiconductors: Theory. *J.Phys.: Condens. Matter*, 6:8809, 1994.
- [164] M. Saito and A. Oshiyama. Lifetimes of positrons trapped at Si vacancies. *Phys.Rev.B*, 53(12):7810, 1996.
- [165] Twocnt was developed by D.Porezag.
- [166] Dirk Porezag. Private mitteilungen.
- [167] J.C.Slater and G.F.Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94(6):1498, 1954.
- [168] F.D.Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30:244, 1944.
- [169] ed. R.C.West. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, Boca Raton, 67th edition, 1986.
- [170] O.Kubaschewski and E.L.Evans. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, London, 1958.
- [171] W.A.Harrison. *Electronic Structure and the properties of solids*. Dover Publication Inc., New York, 1989.



## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. T. Frauenheim, Dr. R. Jones und Dr. H. S. Leipner für die interessanten Aufgabenstellungen und die inspirierenden Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei Joachim Elsner, der mir persönlich und bei meiner Arbeit sehr oft weitergeholfen hat, bedanken. Eine freundschaftliche Hilfe und Unterstützung erfuhr ich bei der gemeinsamen Arbeit mit Torsten Staab, dem ich dafür danken möchte. Ebenfalls sehr dankbar bin ich für die vielen Diskussionen und die Hilfe der Mitglieder der Arbeitsgruppen in Paderborn und Chemnitz. Hier möchte ich insbesondere nennen Dr. Gotthard Seifert, Paul Sitch, Gerd Jungnickel, Alexander Sieck, Dirk Porzag, Rafael Gutierrez, Markus Elstner, Zoltan Hajnal und Uwe Gerstmann. Michael Sternberg sei an dieser Stelle für seinen großen Einsatz in der Systemverwaltung gedankt, sowie Thomas Köhler für die Einarbeitung zu Beginn. Prof. Dr. M. Schreiber danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl und die Bereitstellung von Arbeitsmitteln.

Für die freundliche Aufnahme, die interessanten Diskussionen und die Hilfe während meines Aufenthalts in Exeter möchte ich der gesamten AIMPRO Gruppe, besonders Chris Latham, Malcolm Heggie, Ben Hourahine, Antonio Resende, James Coomer und Patrick Briddon, sowie Mauro Boero, Simon Gay und Hussein danken.

Ebenfalls gilt mein Dank den Mitgliedern der Positronenarbeitsgruppe in Halle, die mich offen aufgenommen und in meiner Arbeit unterstützt haben. Hierbei möchte ich besonders Herrn Dr. Reinhard Krause-Rehberg und Christian Hübner danken.

Schließlich haben auch Mitglieder anderer Arbeitsgruppen durch hilfreiche Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dabei seien besonders Alexander Kley und Markus Kaukonen erwähnt.

Nicht vergessen möchte ich Erik Zierke, der mir durch seine Freundschaft und persönliche Hilfe sehr oft beigestanden hat. Ebenso danke ich Thomas Heine dafür, daß unsere freundschaftliche Zusammenarbeit auch noch nach der gemeinsamen Diplomzeit fortbesteht.

Schließlich möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während meiner Arbeit und meiner Frau Nelcy für ihr Verständnis dafür danken, daß ich besonders in der letzten Phase der Arbeit weniger Zeit für sie hatte.