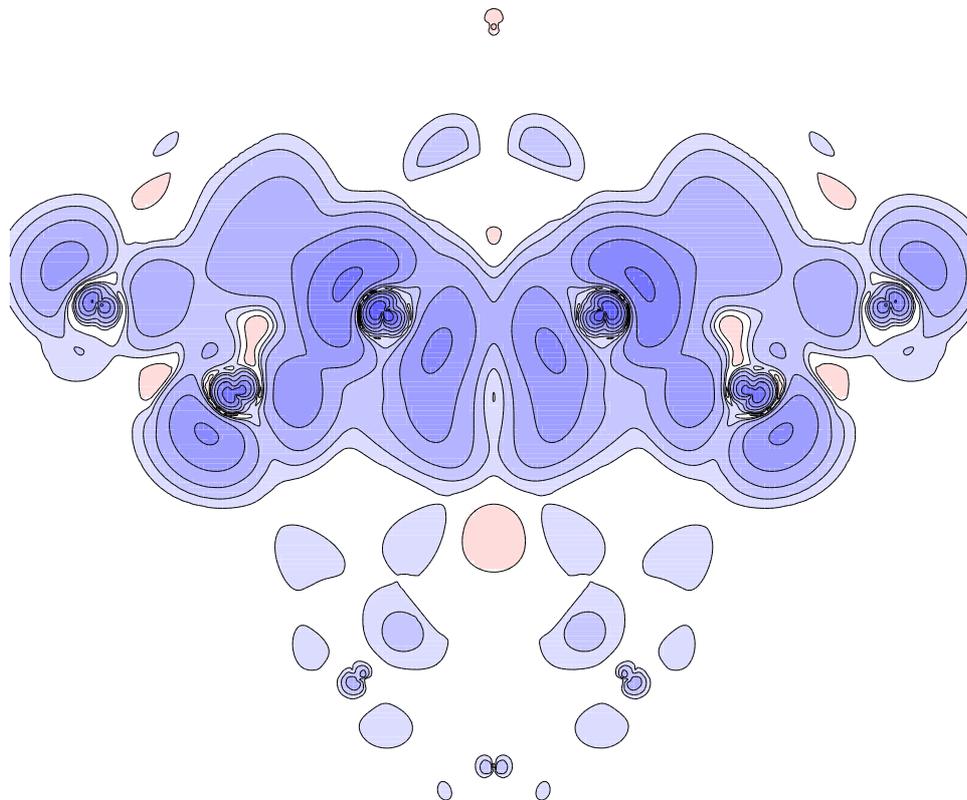


# Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte

*Uwe Gerstmann*





# **Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
*Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*  
vorgelegt dem  
Fachbereich Physik der Universität Paderborn

Uwe Gerstmann

Paderborn, 2002

Dem Fachbereich Physik der Universität Paderborn als Dissertation vorgelegt.

Tag der Einreichung: 17. April 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 2002

### **Promotionskommission**

|                |                                  |
|----------------|----------------------------------|
| Vorsitzender   | Prof. Dr. A. Zrenner             |
| Erstgutachter  | Prof. Dr. H. Overhof             |
| Zweitgutachter | Prof. Dr. J.-M. Spaeth           |
| Beisitzer      | Universitätsdozent Dr. T. Krüger |

### **Archiv**

Elektronische Dissertationen und Habilitationen der Universität Paderborn  
<http://www.ub.upb.de/volltext/ediss>

Version: 12. Juni 2002

Uwe Gerstmann, *Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte*.

Dissertation (in deutscher Sprache), Fachbereich Physik, Universität Paderborn (2002).

131 Seiten, 38 Abbildungen, 12 Tabellen.

## Kurzfassung

In dieser Dissertation wurde das LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahren zur *ab initio*-Berechnung von tiefen Defekten in Halbleitern verwendet. Es wurde dabei so erweitert, daß nun auch eine Vorhersage von defektinduzierten Gitterrelaxationen möglich ist. Dies gelang unter Beibehaltung der sog. *Atomic Spheres Approximation* (ASA), was bislang in der Literatur als unmöglich angesehen wurde. Ein großer Teil dieser Arbeit besteht daher zunächst aus Referenzrechnungen, insbesondere an isolierten Vakanzen in SiC sowie Diamant. Darin erweist sich das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren als in der Lage, durch Minimierung der Gesamtenergie symmetrierniedrigende Jahn-Teller-Verzerrungen korrekt vorherzusagen. Es zeigen sich auch Erfolge bei der Berechnung der Hyperfeinwechselwirkung paramagnetischer Defekte: Sind zuvor für unrelaxierte Strukturen an den Liganden noch deutliche Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment beobachtbar, so verschwinden diese für die ermittelten Gleichgewichtsgeometrien nahezu vollständig. Die Abhängigkeit der numerisch ermittelten Hyperfeinparameter von der Ligandenrelaxation kann dabei mit einem erweiterten Hybridisierungsmodell qualitativ erklärt und verstanden werden.

So kann in Diamant eine bisher in der Literatur übliche Zuordnung von Hyperfeinparametern substitutioneller Defekte zur übernächsten Nachbarschale eindeutig als falsch nachgewiesen werden: Die im Experiment beobachtbaren Hyperfeinaufspaltungen sind vielmehr den fünftnächsten Nachbarn zuzuordnen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren dazu verwendet, Anregungsenergien und Hyperfeinparameter auch angeregter Zustände von Farbzentren in Diamant (diverse Stickstoff-Vakanz-Komplexe) im Rahmen der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA) der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu berechnen. Die Hyperfeinparameter werden dabei unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsgeometrien in einer Genauigkeit berechnet, die der für Grundzustände in nichts nachsteht. Zudem kann der Anregungsmechanismus der neutralen Vakanz in Diamant quantitativ erklärt werden.

Einige Zustände sind nicht mit nur einer LSDA-Konfiguration beschreibbar. Dabei auftretende Konfigurationswechselwirkungen (CI) gehen allerdings über den Rahmen der LSDA hinaus. Eine korrekte Berechnung der Gesamtenergie (und damit von Anregungsenergien) in LSDA ist in diesen Fällen im allgemeinen nicht mehr möglich. Allerdings werden Hyperfeinwerte auch schon dann mit *einer* Konfiguration in LSDA in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben, wenn diese Konfiguration die richtige Vielteilchensymmetrie aufweist.

Dies bestätigt sich am klassischen Beispiel der negativen Vakanz in Silizium, bei der allerdings eine über die nächsten Nachbarn hinausgehende Gitterverzerrung zu berücksichtigen ist. Dazu benutzen wir ein kombiniertes Verfahren: Die Gleichgewichtsgeometrie wird mit Hilfe einer etablierten Superzellenmethode bestimmt. Danach wird das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren dazu benutzt, die Hyperfeinparameter zu dieser gegebenen Geometrie zu berechnen. Insgesamt stehen somit effiziente Methoden zur Verfügung, den *Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte* zu untersuchen.

## Schlagwörter

Dichtefunktionaltheorie, angeregte Zustände, LMTO-ASA-Verfahren, Greensche Funktionen, Defekte, Gitterrelaxation, Hyperfeinwechselwirkung, Diamant, SiC, Silizium

Uwe Gerstmann, *Influence of lattice relaxations on excitation energies and hyperfine parameters of paramagnetic defect states*.

PhD Thesis (in german), Department of Physics, University of Paderborn, Germany (2002).  
131 pages, 38 figures, 12 tables.

## Abstract

In this work, *ab initio* calculations of deep defects in semiconductors using the LMTO-ASA Green's function method are presented. Conserving the so-called *Atomic Spheres Approximation* (ASA), the formalism was extended to predict local lattice relaxations around a defect — a treatment which was so far expected to be impossible. In the first part of this work, isolated vacancies in SiC and diamond are discussed as reference problems: Minimizing the total energy, the *extended* LMTO-ASA approach is shown to be able to predict Jahn-Teller distortions. In addition, the extension of the method leads to an improvement of the calculated hyperfine interactions of paramagnetic defect states. Previously observed discrepancies between theory and experiment for the interactions at the nearest neighbor ligands nearly vanish for the relaxed structures. The variation of the calculated ligand hyperfine parameters can qualitatively be explained and easily understood within a simple hybridization model.

As a consequence, in diamond, additional hyperfine splittings observed in the experiments and usually assigned to the next nearest neighbor atoms must be unambiguously reassigned to the fifth shell of ligands instead.

In the second part of this work, excitation energies and hyperfine parameters of (also excited) defect states of color centers in diamond (various nitrogen-vacancy complexes) are calculated using the *extended* LMTO-ASA method in the framework of the local spin-density approximation (LSDA) of density functional theory (DFT). Using the relaxed geometries, hyperfine interactions of excited states are obtained in the same agreement with the experiments as for ground states, and the excitation mechanism of the neutral vacancy in diamond can be quantitatively explained.

Some defect states cannot be described by one LSDA-configuration only. In these cases, configuration interactions (CI) which are beyond LSDA, have to be taken into account. Thus, the calculation of correct total energies is not possible. Nevertheless, using *one* LSDA-configuration the calculated hyperfine parameters are already in nice agreement with experiment if this configuration describes at least the correct many-particle symmetry of the defect state.

This is also shown for the negative vacancy in silicon, which has been thoroughly investigated in the past. Since it turns out to be necessary to take into account the lattice relaxation of a larger environment of the vacancy, a combined approach is used: The relaxed structure is obtained using an established supercell approach. Then, using the *extended* LMTO-ASA method the hyperfine parameters are calculated for this structure. As a result of this work, efficient methods are available to investigate the *influence of lattice relaxations on excitation energies and hyperfine parameters of paramagnetic defect states*.

## Keywords

density functional theory, excited states, LMTO-ASA-method, Green's functions, defects, lattice relaxation, hyperfine interaction, diamond, SiC, silicon

# Inhaltsverzeichnis

|  |            |
|--|------------|
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>  | <b>v</b>   |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>vii</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   | <b>ix</b>  |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>   |
| <b>2 Vielteilchensysteme und DFT</b>   | <b>5</b>   |
| 2.1 Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie . . . . .                                  | 5          |
| 2.2 Die klassische DFT . . . . .   | 6          |
| 2.3 Relativistische Formulierung der DFT . . . . .                                       | 9          |
| 2.3.1 Hyperfeinwechselwirkung . . . . .  | 9          |
| 2.3.2 Spindichtefunktionalformalismus . . . . .  | 11         |
| <b>3 Das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren</b>   | <b>13</b>  |
| 3.1 Die Grundidee des LMTO-Verfahrens . . . . .  | 15         |
| 3.2 „Atomic Spheres Approximation“ (ASA) . . . . .                                       | 17         |
| 3.3 LMTO und Greensche Funktionen — Dysongleichung . . . . .                             | 20         |
| 3.4 Madelung-Analyse der Coulomb-Wechselwirkung . . . . .                                | 21         |
| <b>4 3C-SiC als ideales Testsystem</b>   | <b>25</b>  |
| 4.1 Die Silizium-Vakanz $V_{\text{Si}}$ in 3C-SiC . . . . .                              | 25         |
| 4.2 Das modifizierte Hybridisierungsmodell . . . . .                                     | 30         |
| 4.3 Zur Genauigkeit der Gesamtenergie . . . . .  | 37         |
| <b>5 Diamant</b>   | <b>43</b>  |
| 5.1 Die isolierte Vakanz in Diamant . . . . .  | 44         |
| 5.1.1 Einschub — der substitutionelle Ni-Defekt . . . . .                                | 49         |
| 5.1.2 Analyse der Hyperfeinparameter —<br>Anwendung der Hybridisierungsmodelle . . . . . | 51         |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.1.3    | Anregungsenergien in LSDA-DFT . . . . .  | 55         |
| 5.1.4    | „Configuration Interaction“ (CI) — eine qualitative Betrachtung  | 58         |
| 5.1.5    | Betrachtung von Jahn-Teller-Verzerrungen . . . . .   | 61         |
| 5.2      | Stickstoff-Vakanz-Komplexe . . . . .   | 67         |
| 5.2.1    | Anregungsmechanismus der H2/H3-ZPL —<br>qualitativer Einfluß von Konfigurationswechselwirkungen (CI)     | 77         |
| <b>6</b> | <b>Die Vakanz in Silizium</b>  | <b>83</b>  |
| 6.1      | Der positive Ladungszustand: $V_{\text{Si}}^+$ . . . . .   | 84         |
| 6.2      | Die negative Vakanz in Silizium als „High End“-Problem . . . . .   | 87         |
| 6.2.1    | Erster Versuch einer spinpolarisierten Rechnung: LMTO-ASA  | 89         |
| 6.2.2    | Zweiter Versuch einer spinpolarisierten Rechnung:<br>DFTB + LMTO-ASA . . . . .                           | 93         |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>97</b>  |
| <b>A</b> | <b>Der allgemeine KKR-MTO-Formalismus</b>  | <b>99</b>  |
| A.1      | Einführung der KKR-Muffin-Tin-Orbitale . . . . .   | 99         |
| A.2      | Von der Kompensationsbedingung zur Säkulargleichung . . . . .  | 102        |
| A.3      | Mehrzentrenentwicklung der Muffin-Tin-Orbitale: . . . . .  | 104        |
| A.4      | Der ASA-Formalismus im ( $\kappa^2 \rightarrow 0$ )-Limes . . . . .                                      | 105        |
| <b>B</b> | <b>Gesamtenergien im LMTO-Formalismus</b>  | <b>107</b> |
| B.0.1    | Madelung-Analyse der Coulomb-Wechselwirkung . . . . .  | 110        |
| <b>C</b> | <b>Greensche Funktionen</b>  | <b>113</b> |
| C.1      | Definition und Informationsgehalt . . . . .  | 113        |
| C.2      | Entwicklung von $G^0$ nach Kugelflächenfunktionen —<br>Umnormierte sphärische Besselfunktionen . . . . . | 116        |
| <b>D</b> | <b>Quantenmechanik in endlichen Volumina</b>   | <b>118</b> |
| D.1      | Energieabhängigkeit der Basisfunktionen . . . . .  | 118        |
| D.2      | (Nicht-)Hermitezität des Hamilton-Operators . . . . .  | 118        |
| D.3      | Reellwertigkeit von Eigenfunktionen . . . . .  | 119        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>121</b> |
|          | <b>Danksagung</b>  | <b>131</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Bandstruktur und projizierte Zustandsdichte von Diamant . . . . .                | 8  |
| 3.1  | Veranschaulichung eines Muffin-Tin-Potentials . . . . .                          | 15 |
| 3.2  | Voronoi-Zellen-Einteilung einer ungeordneten Struktur . . . . .                  | 18 |
| 3.3  | Aufnahme der Territorien von Maulbrüterfischen . . . . .                         | 19 |
| 4.1  | Freie Orbitale ( <i>dangling bonds</i> ) der Vakanz im Defektmolekül-Modell      | 26 |
| 4.2  | Aufspaltung der Einteilchenzustände einer Vakanz in $T_d$ -Symmetrie             | 27 |
| 4.3  | Ligandenrelaxation geladener Vakanz in 3C-SiC . . . . .                          | 28 |
| 4.4  | Veranschaulichung des Hybridisierungsmodells . . . . .                           | 31 |
| 4.5  | HFI-Quotient $b/a$ der Si-Vakanz in 3C-SiC . . . . .                             | 33 |
| 4.6  | Gültigkeitsbereich des Hybridisierungsmodells . . . . .                          | 34 |
| 4.7  | HFI-Quotient $b/a$ (modifiziert) der Si-Vakanz in 3C-SiC . . . . .               | 36 |
| 4.8  | Induzierte Teilchendichten der Antisites in 3C-SiC . . . . .                     | 38 |
| 4.9  | Gesamtenergiekurve für $V_{Si}^-$ und $Si_C$ in 3C-SiC . . . . .                 | 39 |
| 5.1  | Ligandenrelaxation geladener Vakanz in Diamant . . . . .                         | 44 |
| 5.2  | Gesamtenergiekurven von $V^0$ und $V^-$ in Diamant . . . . .                     | 45 |
| 5.3  | LSDA-Konfigurationen von $V^0$ und $V^-$ in Diamant (CI) . . . . .               | 46 |
| 5.4  | Magnetisierungsdichte von $V^-$ und $Ni_C^-$ in Diamant . . . . .                | 49 |
| 5.5  | Magnetisierungsdichte eines Kohlenstoff- <i>dangling bonds</i> . . . . .         | 50 |
| 5.6  | HFI-Quotient $b/a$ von Vakanz in Diamant . . . . .                               | 51 |
| 5.7  | Anregungsmechanismus der Vakanz in Diamant . . . . .                             | 56 |
| 5.8  | CI für geladene Vakanz — das Modell von Coulson und Kearsley .                   | 58 |
| 5.9  | Jahn-Teller-Effekt bei der Vakanz im Einteilchenmodell . . . . .                 | 61 |
| 5.10 | Gesamtenergiehyperflächen für $V^0$ in Diamant in $D_{2d}$ -Symmetrie . .        | 65 |
| 5.11 | Gesamtenergiehyperfläche für $V_{Si}^0$ in 3C-SiC in $D_{2d}$ -Symmetrie . . . . | 66 |
| 5.12 | Absorptionsspektrum eines HPHT-Diamanten . . . . .                               | 71 |
| 5.13 | Defektgeometrien der H3- und H4-Zentren in Diamant . . . . .                     | 72 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.14 | Die H2-/H3-ZPL im Einteilchenmodell ( $C_{2v}$ -Symmetrie) . . . . .              | 73  |
| 5.15 | Dichteverteilung und Knotenebene des $b_1$ -Orbitals . . . . .                    | 74  |
| 5.16 | Magnetisierungsdichte angeregter H3-/H4-Zentren in Diamant . . . . .              | 76  |
| 5.17 | CI bei der H3-ZPL in Diamant . . . . .  | 78  |
| 6.1  | $V_{Si}^+$ in Silizium: Abhängigkeit der HFI von der Ligandenrelaxation . . . . . | 84  |
| 6.2  | HFI-Quotient $b/a$ für $V_{Si}^+$ in Silizium . . . . .                           | 85  |
| 6.3  | Jahn-Teller-Effekt für $V_{Si}^-$ im Einteilchenmodell . . . . .                  | 87  |
| 6.4  | CI beim $^3B_1$ -Grundzustand der $V_{Si}^-$ in Silizium . . . . .                | 88  |
| 6.5  | LDA-„Magnetisierungsdichte“ und LSDA-Magnetisierungsdichte . . . . .              | 90  |
| 6.6  | Spindichte der negativen Vakanz in Silizium . . . . .                             | 95  |
| A.1  | Skizze zur Mehrzentrenentwicklung der Muffin-Tin-Orbitale . . . . .               | 104 |
| C.1  | Die sphärische Besselfunktionen und Neumannfunktionen . . . . .                   | 116 |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 3.1 | Bildungsenergien diverser (Di-)Vakanzen . . . . .                          | 14 |
| 3.2 | Energielücken, Gitterkonstanten und Kompressionsmoduli . . . . .           | 23 |
| 4.1 | Hyperfeinwechselwirkung (HFI) der Si-Vakanz in 3C-SiC . . . . .            | 29 |
| 4.2 | Umladungsniveaus der Si-Vakanz in 3C-SiC . . . . .                         | 40 |
| 5.1 | Liganden-HFI (5 Schalen) diverser Defekte in Diamant und SiC . . . . .     | 48 |
| 5.2 | HFI in Diamant: Einfluß der Gitterkonstanten und gewählter Basis . . . . . | 53 |
| 5.3 | Umladungsniveaus und HFI geladener Vakanzen in Diamant . . . . .           | 54 |
| 5.4 | Jahn-Teller-Verzerrung geladener Vakanzen in Diamant . . . . .             | 62 |
| 5.5 | Umladungsniveaus ausgewählter Stickstoff-Vakanz-Komplexe . . . . .         | 68 |
| 5.6 | Anregungsenergien verschiedener Farbzentren in Diamant . . . . .           | 70 |
| 5.7 | Energieabsenkung durch Stickstoff-Vakanz-Austauschprozesse . . . . .       | 72 |
| 5.8 | HFI diverser Farbzentren in Diamant . . . . .                              | 80 |
| 6.1 | Liganden-HFI der negativen Vakanz in Silizium . . . . .                    | 91 |
| 6.2 | Zur Konvergenz der berechneten Ligandenabstände . . . . .                  | 92 |



# Kapitel 1

## Einleitung

Halbleiter sind nie defektfrei. Sowohl die Analyse von Verunreinigungen als auch der kontrollierte Einbau von Dotieratomen sind aber nicht *direkt* überprüfbar — das Auflösungsvermögen in der Mikroskopie reicht dazu bei weitem nicht aus. Man ist also auf einen *indirekten* Nachweis von Defekten über deren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Halbleiters angewiesen.

Insbesondere Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Verfahren (EPR) sind unverzichtbare Werkzeuge zur Identifizierung dieser Punktdefekte [1]. Eine aufgelöste Hyperfeinstruktur läßt wesentliche Rückschlüsse auf die beteiligten Kerne und deren geometrische Anordnung zu. Eine eindeutige Identifizierung paramagnetischer Defekte ist aber oftmals nur durch einen Vergleich mit theoretisch berechneten Werten möglich. Im Idealfall liefert die Theorie — ausgehend von einem durch die experimentellen Befunde motivierten Modell — eine ganze Reihe von charakteristischen Hyperfeinparametern und somit eine Art Fingerabdruck des betrachteten Defekts, der dann mit dem Experiment verglichen werden kann. Die Eindeutigkeit einer Identifizierung des Defekts über diesen Fingerabdruck hängt dabei natürlich wesentlich von der Genauigkeit der berechneten Werte ab.

Bisher konnten mit dem LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahren<sup>1</sup> [2] die Hyperfeinparameter nur für Defekte in ihrer idealen geometrischen Anordnung bestimmt werden, also ohne Berücksichtigung der durch den Defekt in dessen unmittelbarer Umgebung hervorgerufenen Gitterrelaxation. Dabei konnten schon in dieser Näherung einige Erfolge erzielt werden, wie z.B. die Identifizierung von Gold-Komplexen in Silizium [3]. Die Hyperfeinparameter an den Defektkernen selbst befanden sich oftmals in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachtbaren Werten [4, 5]. An den Liganden wurden jedoch teilweise erhebliche Abweichungen (bis zu 30%) vom Experiment beobachtet. Da die Hyperfeinstruktur die Wechselwirkung der Magnetisierungsdichte der Elektronen mit den magnetischen Momenten der Kerne beschreibt, können die Kerne gewissermaßen als „Sonden“ zur Untersuchung der Spindichten der Elektronen angesehen werden. Damit ist ein Einfluß der Kernposition auf die berechneten Hyperfeinparameter offensichtlich, so daß die beobachtete Abweichung von den experimentellen Werten in der Vergangenheit der Vernachlässigung der Gitterverzerrungen — dem hauptsächlichen Schwachpunkt des

---

<sup>1</sup>engl.: *Linear Muffin-Tin Orbitals method (LMTO) in the Atomic Spheres Approximation (ASA)*.

Verfahrens — zugeschrieben wurde [6]. Das eigentliche Ziel dieser Arbeit war es daher, dieses Manko zu beseitigen und die Hyperfeinwerte für eine *gegebene* Gleichgewichtsgeometrie zu berechnen. Diese sollte einer vorgeschalteten, anderen Methode entnommen werden. Dazu mußte das Verfahren unter großem Programmieraufwand erweitert werden. Trotz zuvor geäußerter Bedenken in der Literatur [7, 8, 9] wurde dieses Ziel erreicht. Es wurde sogar übertroffen: Das erweiterte Verfahren ist *unabhängig von anderen Verfahren* in der Lage, über eine Minimierung der LMTO-ASA-Gesamtenergie eine *ab initio*-Vorhersage der Defektgeometrie zu liefern [10].

Das LMTO-ASA-Verfahren ist dabei ideal zur *genauen* Berechnung der Wellenfunktion in Kernnähe — *der* entscheidenden Größe zur Berechnung von Hyperfeinparametern — geeignet. Andere (Pseudopotential- oder Tight-Binding-) Verfahren haben dagegen das Problem, die Pseudo-Wellenfunktion am Kernort nur sehr ungenau zu beschreiben, so daß insbesondere die anisotropen Hyperfeinparameter nur unzureichend beschrieben werden und die Polarisation der inneren Elektronenschalen gar nicht berücksichtigt werden kann [11]. Desweiteren behandelt ein Greenfunktionen-Verfahren im Gegensatz zu allen anderen „*state of the art*“-Verfahren das Problem eines *isolierten* Defekts in einem ansonsten idealen unendlich ausgedehntem Kristall, und stellt somit eine echte Alternative dar:

In Cluster-Verfahren wird der Defekt und seine Umgebung gewissermaßen in Form eines Riesenmoleküls behandelt. Störende Oberflächeneffekte führen dabei oftmals zu falschen Strukturvorhersagen (siehe Kapitel Diamant). Zur Vermeidung der unphysikalischen Oberflächen wird in Superzellenmethoden eine periodisches Anordnung von (manchmal geladenen) gleichartigen Defekten betrachtet. Allerdings liegen damit *periodische* Störungen vor, die zu unphysikalischen Bandverschiebungen und zu erheblichen Problemen bei der Beschreibung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung führen — insbesondere bei geladenen Defekten: Ohne Korrekturen würden periodisch angeordnete geladene Defekte unweigerlich zu einer divergierenden Gesamtenergie führen.

Durch die Behandlung des Problems mittels Greenscher Funktionen im Ortsraum entfallen all diese Probleme: Es kann auf natürliche Art und Weise zwischen kontinuierlichen Resonanzen (Valenz- und Leitungsbänder) und diskreten, in die Bandlücken induzierten Defektzuständen unterschieden werden. Die Lage der Bandkanten bleibt durch einen *isolierten* Defekt unbeeinflusst. Dies ermöglicht, *den* Nachteil der LDA schlechthin — nämlich die Unterschätzung der Bandlücke von Halbleitern — vor der eigentlichen *selbstkonsistenten* Defektrechnung zu korrigieren. So konnten kürzlich mit dem LMTO-ASA-Verfahren die Eigenfunktionen der Leitungsbänder von Silberhalogeniden zufriedenstellend beschrieben werden [12].

Zudem hat sich gezeigt, daß auch angeregte Zustände behandelt werden können, falls diese *ohne* Konfigurationswechselwirkungen (*configuration interaction*, CI) beschreibbar sind: Gesamtenergien (und damit Anregungsenergien) von *3d*-Übergangsmetallen in Gruppe-III-Nitriden [13] sowie Hyperfeinparameter [6] konnten in einer Genauigkeit berechnet werden, die der bei Grundzuständen in nichts nachsteht.

Neben einer Vorstellung des erweiterten LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahrens als Alternative zu etablierten Verfahren zur Strukturoptimierung von Defekten, bestand ein Hauptaspekt dieser Arbeit auch darin, den *Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter von paramagnetischen Defekten* in verschiedenen Halbleitern zu untersuchen.

Die Arbeit ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Zunächst wird die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) als grundlegendes Verfahren zur Reduzierung des Vielteilchenproblems auf effektive Einteilchenprobleme vorgestellt. Die Grundideen des LMTO-ASA-Verfahrens sowie die Anwendung Greenscher Funktionen auf das Defektproblem werden dann im dritten Kapitel vorgestellt, wobei der Erweiterung des Verfahrens hinsichtlich einer Berücksichtigung von Gitterrelaxationen besondere Beachtung geschenkt wird. Der zugehörige mathematische Formalismus wird in den Anhängen vorgestellt.

Im vierten Kapitel werden dann intrinsische Defekte in 3C-SiC als Referenzsysteme für das erweiterte LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahren benutzt und detailliert analysiert — insbesondere im Hinblick auf experimentell beobachtete Hyperfeinparameter. Das auch die Energiehyperflächen zuverlässig beschreibende Verfahren wird dann in Kapitel 5 dazu benutzt, Anregungsenergien verschiedener Farbzentren in Diamant zu berechnen und dabei die Anwendbarkeit der *lokale-Spindichte Näherung* (LSDA) zur DFT auf angeregte Zustände zu diskutieren. Neben dem Einfluß von Konfigurationswechselwirkungen auf Hyperfeinparameter und Anregungsenergien wird dabei ebenfalls das Auftreten von symmetrierniedrigenden Jahn-Teller-Verzerrungen diskutiert. Als „High-End“-Problem wird in Kapitel 6 abschließend die Vakanz in Silizium diskutiert, bei der eine kombinierte Anwendung des LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahrens und einer vorgeschalteten Superzellenmethode als mögliche Variante zur Berechnung von Hyperfeinwerten stark verzerrter Defektstrukturen vorgestellt wird.

Um eine numerische Umsetzung des Verfahrens zu vereinfachen, werden in dieser Arbeit *atomare Einheiten* verwendet ( $\mathbf{r}/r_B$  als Ortsvektor und  $E/1\text{ryd}$  als Energie), so daß sich in den zu lösenden Gleichungen dimensionslose Größen ergeben. Eine solche Substitution liefert z.B. als Schrödingergleichung für ein Kernpotential der Ladungszahl  $Z$ :

$$\left[ -\Delta - \frac{2Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

In den numerischen Berechnungen ergeben sich also zunächst Längen in Vielfachen von Bohrschen Radien  $r_B = 0.526 \text{ \AA}$  und Energien in Rydberg ( $1\text{ryd}=13.59 \text{ eV}$ ). Damit ein direkter Vergleich mit experimentellen Daten möglich wird, sind die in den Tabellen aufgeführten berechneten Energien und Hyperfeinwerte in den in der Spektroskopie üblichen Einheiten eV bzw. MHz angegeben.



# Vielteilchensysteme und DFT

Bei der Analyse von Vielteilchensystemen stellt deren Gesamtenergie eine ganz entscheidende Größe dar. Physikalische Systeme tendieren dazu, eine kräftefreie Konfiguration einzunehmen. Will man also die Struktur von Vielteilchensystemen untersuchen bzw. auf theoretischem Wege *bestimmen*, so muß man die Gesamtenergie des Systems minimieren. Dann verschwindet gerade das Gradientenfeld der Gesamtenergie und somit die Kraft — das System befindet sich also im stabilen Gleichgewicht.<sup>1</sup> Will man einen Festkörper aus quantenmechanischer Sicht exakt erfassen, so hat man es mit Systemen aus  $M$  Gitterbausteinen und  $N$  Elektronen zu tun. Die Schrödingergleichung zu diesem *Vielteilchensystemen* ist aber praktisch unlösbar, da die zugehörige Zustandsfunktion von etwa  $10^{23}$  Koordinaten abhängt. Um die Minimierung der Gesamtenergie auch praktisch durchführen zu können, ist es notwendig, die Freiheitsgrade durch verschiedene Näherungen zu reduzieren: Zunächst werden — legitimiert durch deren erheblichen Massenunterschied — Kern- und Elektronenbewegung in *Born-Oppenheimer-Näherung* [14] separiert, was eine Vernachlässigung von Elektron-Phonon-Kopplungen bedeutet. Die Kernkoordinaten gehen somit nur noch als *Parameter*  $\{\mathbf{R}\}$  in das zu lösende  $N$ -Elektronenproblem und somit in die Gesamtenergie ein.

## 2.1 Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie

Die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) stellt ein mathematisches Werkzeug dar, das das verbliebene Vielteilchenproblem *formal* auf ein (gekoppeltes) System von Einteilchengleichungen der Form<sup>2</sup>

$$[H_{\text{kin}} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

abbildet, ohne dabei völlig auf die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten zu verzichten.

<sup>1</sup>Das bedeutet nicht zwangsläufig, daß dieses das absolute Minimum der Gesamtenergie sein muß.

<sup>2</sup>  $H_{\text{kin}}$  stellt hier natürlich einen Einteilchen-Hamiltonoperator dar, z.B. gilt nichtrelativistisch:  
 $H_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  bzw. in atomaren Einheiten nach Rydberg  $H_{\text{kin}} = -\Delta$

In der „normalen“ Quantenmechanik werden Meßgrößen über die Zustandsfunktionen berechnet. So stellt beispielsweise

$$\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.2)$$

die Gesamtenergie für Vielteilchensysteme dar. Die eigentliche Idee der Dichtefunktionaltheorie besteht nun darin, einen Formalismus zu entwickeln, in dem die entscheidenden Größen nicht über die Zustandsfunktion, sondern über die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  bestimmt werden.

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i) | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Dies setzt voraus, daß sich die Gesamtenergie eines (nichtentarteten) *Grundzustands einer quantenmechanischen Gesamtheit* als eindeutiges Funktional der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  schreiben läßt:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}[n(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

Den Beweis hierzu erbrachten 1964 Hohenberg und Kohn [15]. Die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  enthält also prinzipiell alle Informationen, die zur Bestimmung der Gesamtenergie nötig sind. Sie hat aber den enormen Vorteil, daß sie nicht von  $3N$  Koordinaten abhängt, sondern nur noch von den 3 Raumkoordinaten. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich vor Augen führt, daß der benötigte Rechenaufwand mit  $N^3$  ansteigt. Nicht zuletzt dieser Effizienz der DFT ist es zu verdanken, daß W. Kohn für seine Verdienste an der Formulierung der Dichtefunktionaltheorie 1998 den Nobelpreis für Chemie<sup>3</sup> erhielt [16].

## 2.2 Die klassische DFT

Um die Frage zu beantworten, wie  $\mathcal{E}[n]$  für ein N-Elektronensystem explizit aussieht, werden zunächst die bekannten Anteile der Coulombwechselwirkung sowie der Beitrag durch das äußere Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  abgespalten. In atomaren Einheiten nach Rydberg ergibt sich:

$$\mathcal{E} = T[n] + \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.5)$$

Hierbei beschreibt das verbliebene Funktional  $T[n]$  die kinetische Energie eines Systems aus  $N$  wechselwirkenden Elektronen. Bis hierhin handelt es sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung noch um eine exakte Vorgehensweise. Leider ist  $T[n]$  für den allgemeinen Fall unbekannt. Allerdings ergibt sich für den Fall *wechselwirkungsfreier* Elektronen:

$$T[n] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) H_{\text{kin}} \phi_i(\mathbf{r}) d^3r = T_o[n] \quad (2.6)$$

---

<sup>3</sup>1998 wurde der Nobelpreis für Chemie geteilt und an W. Kohn sowie J. A. Pople vergeben.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

Nach Kohn und Sham (1965) [17] übernimmt man nun den Ausdruck (2.7) *näherungsweise*<sup>4</sup> auch für den Fall wechselwirkender Elektronen. Die Teilchendichte (2.3) wird also im Sinne „*unabhängiger Teilchen*“ entwickelt.  $T_0[n]$  beschreibt dann die kinetische Energie eines Systems *nichtwechselwirkender* Elektronen mit zum tatsächlich vorliegenden Vielteilchenproblem identischer Teilchendichte. Die in  $T_0[n]$  noch nicht enthaltenen Vielteilcheneffekte müssen in einem gesonderten Funktional  $E_{xc}[n]$  (Funktional der Austauschkorrelationsenergie) erfaßt werden:

$$T[n] = T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.8)$$

Damit liegt *im quantenmechanischen Sinne keine Reduktion auf eine Einteilchentheorie* vor, da die Wellenfunktion  $\Psi$  gerade *nicht* nach Einteilchenfunktionen  $\phi$  entwickelt wurde, sondern nur die Teilchendichte. Die Einteilchenfunktionen, die im Rahmen dieses Ansatzes zu einer minimalen Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  führen, können dabei über ein Variationsverfahren bestimmt werden: Durch Variation  $\delta\phi_i^*$  ergibt sich unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl [17] mit  $\varepsilon_i$  als Lagrangeparameter<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned} [H_{\text{kin}} + v_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]] \phi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ \text{mit } v_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] &:= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Man hat also im Prinzip das Vielteilchenproblem formal auf Einteilchengleichungen, die sog. *Kohn-Sham-Gleichungen* reduziert. Diese sind aber über das Coulombpotential und das zusätzliche Potential der Vielteilcheneffekte, das sog. *Austauschkorrelationspotential* miteinander gekoppelt und müssen daher in einem selbstkonsistenten Zyklus gelöst werden. Die allgemeine explizite Form des Austauschkorrelationspotentials

$$v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

ist bis heute unbekannt. Nur für einige Grenzfälle (z.B. homogene Elektronengase, Systeme mit sehr hohen Dichten) ist in guter Näherung bekannt. Somit wurden die Probleme bis hierhin also nur verschoben. Es besteht aber bei dieser Aufspaltung die Hoffnung, daß der Beitrag des Funktionals  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  zur Gesamtenergie wesentlich kleiner ist als die Summe der anderen drei Terme und somit die vorgenommenen Näherungen die Zuverlässigkeit der Ergebnisse nicht sehr stark beeinflussen. So existieren dann auch ausgehend von den Modellen homogener Elektronengase

<sup>4</sup>Nicht bei jedem Zustand läßt sich die zugehörige Teilchendichte in dieser Form darstellen!

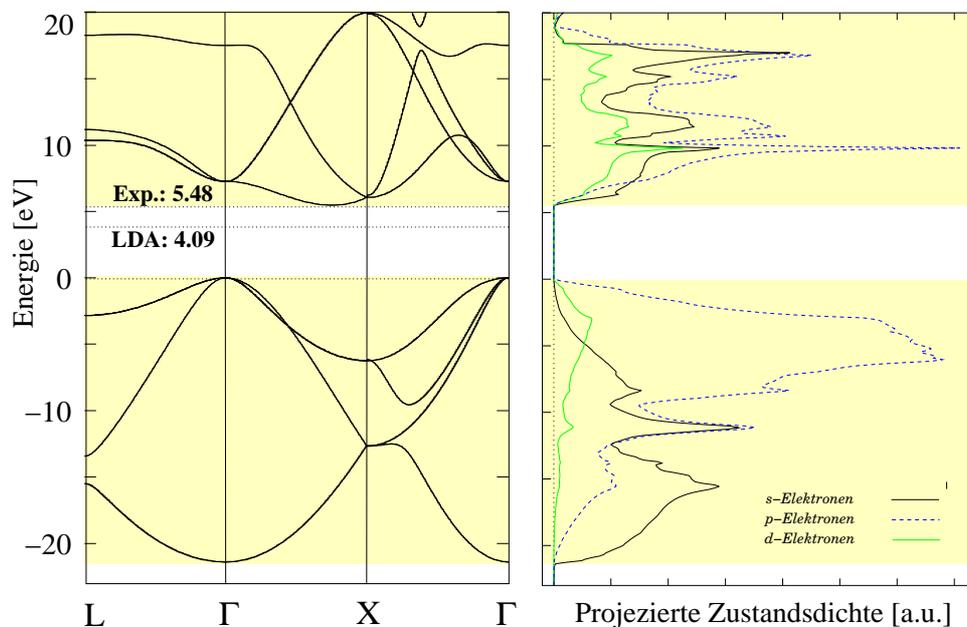
<sup>5</sup>Bei einer Interpretation von  $\varepsilon_i$  als unabhängige Einteilchenenergie ist dabei aber Vorsicht geboten. Eine solche Identifizierung ist nur dann exakt, falls das Koopmansche Theorem erfüllt ist, d.h. falls die Entfernung eines Teilchens die  $\varepsilon_i$  der übrigen  $N - 1$  Teilchen nicht beeinflusst. Daß dies i.a. nicht der Fall ist, zeigt sich auch in dieser Arbeit: Die Änderung des Ladungszustands (z.B. durch Entfernung eines Elektrons) verändert deutlich die Lage der in der Energielücke induzierten Zustände.

Näherungen, die sich in der Praxis als sehr erfolgreich erwiesen haben: Die wichtigste ist die *lokale Näherung*<sup>6</sup> der Dichtefunktionaltheorie [18, 19, 20]. In der LDA wird  $E_{xc}[n]$  durch ein Funktional angenähert, dessen Integralkern nur noch *lokal* von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  abhängt:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d^3r \approx \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.11)$$

Dadurch ist auch das Austauschkorrelationsfunktional nur noch *lokal* vom Ort abhängig, und es ergibt sich somit die eingangs angegebene Form (2.1) einer effektiven Einteilchengleichung. Diese *lokale* Abhängigkeit bleibt auch in einer verallgemeinerten Gradientennäherung (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) bestehen, in der Inhomogenitäten der Elektronenverteilung über den *lokalen* Dichtegradienten  $\nabla n(\mathbf{r})$  berücksichtigt werden [19, 21]. Die GGA ist dabei in der Lage, einige die Gesamtenergie betreffende Fehlaussagen der LDA zu korrigieren [21]. Allerdings hat sich gezeigt, daß der Einfluß der Gradientenkorrekturen in üblicher Form auf die Hyperfeinwerte eher zu vernachlässigen ist [22, 23]. Die GGA ist auch nicht in der Lage, das Hauptproblem der LDA, nämlich die fehlerbehaftete Vorhersage der Bandlücke (siehe auch Tabelle 3.2), zu beheben. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf eine Anwendung der GGA verzichtet. Das Problem der unterschätzten Bandlücke kann erst durch Methoden behoben werden, die die Selbstwechselwirkung der Elektronen untereinander in nichtlokaler Art und Weise beschreiben (GW-Näherung der Quasiteilchentheorie [24, 25, 26], *Self Interaction Correction* (SIC) zur LDA [27]) oder diese durch ein orbitalabhängiges effektives Potential  $v_{\text{eff}}^{lm}(\mathbf{r})$  beschreiben („LDA+U“-Näherung [28, 29]). Eine solche Behandlung ist im zur Zeit

<sup>6</sup>engl.: Local Density Approximation (LDA)



**Abbildung 2.1:** Bandstruktur von Diamant (links), und die sich daraus ergebende auf die Drehimpulse projizierte Zustandsdichte (rechte Abbildung). Die Bandlücke wurde dabei bereits auf den experimentellen Wert von 5.48 eV korrigiert.

vorliegenden Programmpaket noch nicht möglich. An eine Implementierung der „LDA+U“-Näherung ist allerdings gedacht.

Gemäß der sog. Baraff-Schlüter-Korrektur kann die Bandlücke aber auch ganz einfach über eine konstante, vom  $k$ -Punkt unabhängige Verschiebung der Leitungsbänder dem Experiment angeglichen werden [30]. Motiviert wird dies durch Vergleichsrechnungen, in denen die GW-Näherung in Selbstkonsistenz — also auch schon zur Berechnung der Eigenfunktionen eingesetzt wurde: Die sich dann ergebenden GW-Funktionen unterscheiden sich nur marginal von denen der LDA — der Überlapp liegt bei über 98% [26]. Bestätigt wurde diese Aussage durch eine erfolgreiche Berechnung der Hyperfeinwerte flacher Donatoren in Silberhalogeniden [12]: Hier besetzt das ungepaarte Elektron die Unterkante des Leitungsbandes. Da bezüglich der Hyperfeinparameter aber eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden konnte, bedeutet dies, daß die Eigenfunktionen der Leitungsbänder im Gebiet um die Kerne bereits in LSDA zufriedenstellend beschrieben werden. Nur die zugehörigen Energieeigenwerte für die Leitungsbänder sind in LDA stark fehlerbehaftet.

Ein weiteres, die Anwendbarkeit der DFT in Kohn-Sham-Formulierung prinzipiell limitierendes Problem ist das folgende: Durch eine Dichte der Form (2.3) können nur solche Grundzustände eines bestimmten Hilbertraums  $\mathcal{H}$  beschrieben werden, die über eine einzige Slater-Determinante  $\Psi$  darstellbar sind (Lieb, 1983) [31]. Im allgemeinen können aber verschiedene Konfigurationen zum gleichen Vielteilchenzustand beitragen. Es kann dann zu einem völligen Versagen der *lokalen* Näherungen aufgrund sogenannter Konfigurationswechselwirkungen (CI) kommen, wie beispielsweise beim Grundzustand der neutralen Vakanz in Diamant — also einem keinesfalls als exotisch anzusehenden Problem (siehe Kapitel 5.1).

Im Gegenzug ist die Dichtefunktionaltheorie aber auch in der Lage ausgewählte angeregte Zustände zu beschreiben [32, 33]: Beschreibt  $\Psi_0$  den Grundzustand (mit Vielteilchensymmetrie  $S_0$ ) der quantenmechanischen Gesamtheit  $\mathcal{H}$ , so liefert eine Anwendung der DFT in  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H} \setminus \mathcal{H}_{S_0}$  einen Grundzustand  $\Psi_1$ , der orthogonal zu  $\Psi_0$  ist und physikalisch einen angeregten Zustand beschreibt. Der oft zu lesende Ausspruch, die DFT sei eine Grundzustandstheorie ist also in dieser zu einfachen Form nicht richtig, was sich auch im Verlauf dieser Arbeit bestätigen wird.

## 2.3 Relativistische Formulierung der DFT

### 2.3.1 Hyperfeinwechselwirkung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist ein Ziel dieser Arbeit die Bestimmung der Hyperfeinwerte paramagnetischer Defekte: Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektronen und denen beteiligter Atomkerne wird als Hyperfeinwechselwirkung<sup>7</sup> bezeichnet. Von Superhyperfeinwechselwirkung<sup>8</sup> wird gesprochen, wenn es sich dabei um einen benachbarten Kern handelt. Die Hyperfeinwechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus, die sogenannte

<sup>7</sup>engl.: Hyperfine Interaction (HFI)

<sup>8</sup>engl.: Super Hyperfine Interaction (SHFI)

Hyperfeinstruktur. Diese kann über EPR<sup>9</sup>- und ENDOR<sup>10</sup>-Spektren analysiert werden. Die hieraus ermittelten Daten können als Folge eines zunächst rein *phänomenologisch* motivierten Spinhamiltonoperators angesehen werden [Abra72]:<sup>11</sup>

$$H_{\text{HFI}} = \sum_k \mathbf{I}_k \cdot \underline{\underline{A}}_k \cdot \mathbf{S} \quad (2.12)$$

Die Komponenten der Matrix  $\underline{\underline{A}}_k$  sind also experimentell bestimmte, phänomenologische Parameter. Ein theoretischer Ansatz zur Erklärung der Hyperfeinstruktur muß dagegen auf einem mikroskopischen Modell aufbauen. Dabei läßt sich eine Zerlegung in drei Anteile motivieren [1]:

$$\begin{aligned} H_{\text{HFI}} &= H_{\text{HFI}}^{\text{C}} + H_{\text{HFI}}^{\text{DD}} + H_{\text{HFI}}^{\text{L}} \\ &= \sum_{k=1}^M \mathbf{I}_k \cdot \gamma_k \left\{ \sum_{i=1}^N \left[ \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_{ik}) + \frac{3\mathbf{r}_{ik} \otimes \mathbf{r}_{ik} - r_{ik}^2 \mathbf{1}}{r_{ik}^5} \right] \cdot \mathbf{s}_i + \frac{\mathbf{l}_i}{r_{ik}^3} \right\} \\ &\quad \text{mit } \gamma_k = 2g_N^k \mu_B \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \quad \text{und } \mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k \end{aligned} \quad (2.13)$$

In dieser Notation erstreckt sich die Summe bezüglich  $i$  über die Anzahl der Elektronen. Da aber eine kontinuierliche räumliche Verteilung der Elektronen vorliegt, bietet sich eine *lokale* Beschreibung der Größen in 2.13 an. Dies ist aber für die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  nur schwer realisierbar [34]. Somit kann der dritte Term in (2.13), der den Beitrag der Wechselwirkung des Kernspins mit dem magnetischen Bahnmoment der Elektronen beschreibt, nicht problemlos auf diese Art erfaßt werden. Bei Singulett-Zuständen oder allgemeiner, wenn der Erwartungswert des Bahnmoments verschwindet<sup>12</sup>, hat dieser Term aber keinen Einfluß. Die Einführung der Magnetisierungsdichte

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

liefert also bei diesen Systemen mit *orbital quenching* [35, 36]:

$$\begin{aligned} H_{\text{HFI}} &= \sum_{k=1}^M \mathbf{I}_k \cdot \gamma_k \left\{ \frac{8\pi}{3} \mathbf{m}(\mathbf{r}_k) + \int \frac{3\mathbf{r}_k \otimes \mathbf{r}_k - r_k^2 \mathbf{1}}{r_k^5} \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3r \right\} \mathbf{S} \\ H_{\text{HFI}} &= \sum_{k=1}^M \mathbf{I}_k \cdot \left\{ a_k \mathbf{1} + \underline{\underline{B}}_k \right\} \mathbf{S} \end{aligned} \quad (2.15)$$

In einer klassischen Theorie wird der (isotrope) erste Term ausschließlich von der Magnetisierungsdichte am Kernort  $\mathbf{m}(\mathbf{r}_k)$  beeinflusst. In einer relativistischen Theorie, ausgehend von der Diracgleichung (2.17) ergibt sich ein differenzierteres Bild: Der sogenannte *Fermi-Kontaktterm* wird durch die Magnetisierungsdichte eines Gebiets beeinflusst, welches in etwa eine Ausdehnung von 10 Kernradien besitzt (Thomas-Radius) [4, 37].

<sup>9</sup>engl.: Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

<sup>10</sup>engl.: Electron Nucleon DOuble Resonance (ENDOR)

<sup>11</sup>Die Summe über die Kerne  $k$  erfaßt dabei die Hyperfeinwechselwirkung mit den Liganden (SHFI).

<sup>12</sup>Falls dies nicht der Fall ist, kommt es zu einer die Entartung der Energieniveaus aufhebenden Jahn-Teller-Verzerrung. Dann liegt nach [35] erneut orbital quenching vor.

Der (anisotrope) zweite Term  $H_{\text{HFI}}^{\text{DD}}$  in (2.13) kann bereits klassisch über die Dipol-Dipol- Wechselwirkung der magnetischen Momente der Kerne mit denen der Elektronen erklärt werden. Wie man in (2.15) bzw. (2.13) sofort sieht, ist  $\underline{\underline{B}}_k$  spurlos und kann daher im zugehörigen Eigenraum immer in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\underline{\underline{B}}_k = \begin{pmatrix} -b_k + b'_k & 0 & 0 \\ 0 & -b_k - b'_k & 0 \\ 0 & 0 & 2b_k \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

In dieser Arbeit wurden die Parameter  $a_k, b_k, b'_k$  bestimmt<sup>13</sup>. Sie können auch aus EPR-bzw. ENDOR-Spektren ermittelt werden, wodurch ein direkter Vergleich der theoretisch bestimmten Hyperfeinwerte mit dem Experiment möglich wird.

### 2.3.2 Spindichtefunktionalformalismus

Die Hyperfeinwerte werden durch die Magnetisierungsdichte  $m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})$  bestimmt. In Systemen mit unabgesättigtem Spin ist daher die Spinpolarisation zu berechnen, d.h. durch ein äußeres Magnetfeld wird eine bevorzugte Spinrichtung ausgezeichnet. Dies geschieht mit Hilfe des Spindichtefunktionalformalismus. In nichtrelativistischen Systemen haben sich hierbei verschiedene Parametrisierungen für das Austauschkorrelationspotential als erfolgreich erwiesen [18, 19, 20].

Insbesondere in Kernnähe sind aber auch bei leichten Kernen *relativistische Effekte* nicht zu vernachlässigen sind. Als grundlegende Gleichung wird daher die Diracgleichung in Hamiltonscher Form verwendet [38, 39]:

$$[-\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + (\beta - 1)m_0 c^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Dabei sind die Wellenfunktionen nun durch 4er-Spinoren gegeben. Die  $\alpha_i$  sowie  $\beta$  stellen  $4 \times 4$  Matrizen dar. Somit übernimmt die 4er-Stromdichte  $J_\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3$ ) die Rolle der Teilchendichte: Die Gesamtenergie ist dann ein Funktional eben dieser 4er-Stromdichte  $J_\mu$  und es gilt neben der Teilchenerhaltung die Kontinuitätsgleichung,  $\partial^\mu J_\mu = 0$ . Nach Ramana und Rajagopal [40] verschwinden aber für den stationären Grundzustand in lokaler Näherung der DFT die Ströme  $J_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ). Die Energie ist somit auch hier allein ein Funktional der Teilchendichte  $n(\mathbf{r}) = \frac{1}{e} J_0(\mathbf{r})$ . Die Beziehung (2.5) für die Gesamtenergie kann somit aus der klassischen Theorie übernommen werden.

Streng genommen muß hier ein Austauschkorrelationspotential  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  benutzt werden, das die Vielteilcheneffekte über das Modell eines relativistischen Elektronengases berücksichtigt. Hierfür sind aber noch keine etablierten Funktionale bekannt. In unserem Verfahren wird diese Schwierigkeit einfach dadurch umgangen, daß die *Diracgleichung* in Kohn-Sham- Form (2.17) *ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung* gelöst wird [37, 41]. Im Rahmen dieser Näherung kann der Formalismus

<sup>13</sup>In dieser Form werden sie i.a. auch bei der Auswertung von ENDOR-Spektren angegeben. Bei axialsymmetrischen Systemen verschwindet  $b'_k$ . In diesem Fall ist auch eine andere Zerlegung von  $\underline{\underline{A}}_k$  in einen Anteil  $\underline{\underline{A}}_k^\perp = a_k - b_k$  senkrecht und einen Anteil  $\underline{\underline{A}}_k^\parallel = a_k + 2b_k$  parallel zur Hauptachse üblich.

der klassischen LSDA mit den nichtrelativistischen Austauschkorrelationspotentialen  $v_{xc}(\mathbf{r})$  auch auf relativistische Systeme angewendet werden. Dieses Vorgehen hat zur Folge, daß man skalare Eigenfunktionen erhält. Durch diese *skalare relativistische Näherung* können Standardtechniken auf der Grundlage von Greenschen Funktionen (siehe Anhang ) zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen benutzt werden. Dies ermöglicht einen LMTO-ASA-Formalismus auf der Basis von *skalaren* Wellenfunktionen, der im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

## Das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren

Die zentrale Grundlage dieser Arbeit stellt das LMTO-Verfahren nach Andersen dar [9, 42], das zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen verwendet wird. In seiner ursprünglichen Form war es allerdings nicht in der Lage, Strukturoptimierungen ungeordneter Systeme durchzuführen. Die explizite Form der sog. ASA (*Atomic Spheres Approximation*) machte eine Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der Atompositionen *im allgemeinen* unmöglich: Zur Berechnung der Gesamtenergie sowie zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen werden winkelmittelte Dichten benutzt. Zudem werden die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen über die Punktdipolnäherung berücksichtigt, d.h. das Problem wird auf ein System von an den Atomkernen lokalisierten Punktladungen zurückgeführt (siehe Kapitel 3.4). Allerdings ist das LMTO-ASA-Verfahren dadurch numerisch sehr effizient und zugleich in der Lage, die geometrisch-elastischen Eigenschaften (Gitterkonstante, Kompressionsmodul) von idealen Halbleitern — also von geordneten, hochsymmetrischen Strukturen — zuverlässig zu beschreiben (siehe Tabelle 3.2). Dabei zeigt sich von den Elementhalbleitern Silizium und Diamant bis zu den Gruppe-III Nitriden, daß bereits eine Drehimpulsentwicklung bis  $l_{\max} = 2$  ausreicht, um die Abweichungen der berechneten Gitterkonstanten vom experimentellen Wert unter 1% fallen zu lassen. Es besteht also die Hoffnung, daß eine ähnlich gute Beschreibung zumindest von hochsymmetrischen Defekten prinzipiell möglich ist, wobei aber einer erfolgreichen *Strukturoptimierung von Defekten* bisher offenbar die Verwendung der ASA in der herkömmlichen Form im Wege stand.

Dieses Versagen der ASA wurde in der Literatur beispielhaft anhand der Bildungsenergie von Vakanzen diskutiert: LMTO-ASA ergibt eine Überschätzung um einen Faktor zwei [43]. Daher kam es zu verschiedenen Weiterentwicklungen des LMTO-Formalismus [9, 44], in denen die ASA *komplett* aufgegeben wurde: *Full Potential*-Varianten [8, 45] waren zunächst die Folge. Mit ihnen ergeben sich auch zuverlässige Erwartungswerte für Bildungsenergien von Vakanzen. Allerdings konnte dabei die zuvor vorhandene Effizienz des Verfahrens nicht aufrecht erhalten werden. Einen ersten Kompromiss zwischen numerischer Effizienz der ASA und Genauigkeit einer *Full Potential*-Berechnung stellten dann *Full Charge* Varianten dar [46], in denen die Winkelabhängigkeit der Dichte nur zur Berechnung der Gesamtenergie berück-

**Tabelle 3.1:** ASA-Bildungsenergien in [eV] von Vakanzen und Divakanzen in ausgewählten Materialien im Vergleich mit DFTB-Voraussagen [48], jeweils für die unrelaxierte (ideale) Struktur und für die Gleichgewichtsgeometrie. Grau eingetragene sind zudem die berechneten Bindungsenergien [eV] der Divakanzen.

| Material | $a_0$ [Å] | Defekt                        | LMTO-ASA |           | DFTB  |           |
|----------|-----------|-------------------------------|----------|-----------|-------|-----------|
|          |           |                               | ideal    | relaxiert | ideal | relaxiert |
| Si       | 5.43      | $V_{\text{Si}}$               | 6.03     | 5.99      | 5.12  | 3.68      |
|          |           | $V_{\text{Si}} V_{\text{Si}}$ | 10.08    | 10.06     | 7.67  | 6.04      |
|          |           |                               | -1.98    | -1.92     | -2.57 | -1.32     |
| SiC      | 4.36      | $V_{\text{Si}}$               | 22.33    | 21.99     | 9.13  | 8.85      |
|          |           | $V_{\text{C}}$                | 14.16    | 12.98     | 5.29  | 5.01      |
|          |           | $V_{\text{Si}} V_{\text{C}}$  | 31.02    | 30.62     | 9.36  | 8.84      |
|          |           |                               | -5.21    | -5.13     | -5.06 | -5.02     |
| C        | 3.57      | $V_{\text{C}}$                | 26.89    | 26.27     | 7.94  | 7.49      |
|          |           | $V_{\text{C}} V_{\text{C}}$   | 54.06    | 53.05     | 10.87 | 10.84     |
|          |           |                               | -4.89    | -4.67     | -5.01 | -4.14     |

sichtigt wird. Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen wird im Gegensatz zu den *Full Potential*-Versionen wieder auf sphärisch gemittelten Potentiale zurückgegriffen.

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde das Problem der Bildungsenergie noch einmal aufgegriffen und die entsprechenden Betrachtungen auf (Di)-Vakanzen in SiC und den Elementhalbleitern Si und C ausgedehnt. Es ergaben sich Diskrepanzen von einem Faktor 1.5 für Silizium, über 2.5 bei SiC, bis zu einer Abweichung um nahezu einen Faktor von 4 bei Diamant (siehe Tabelle 3.1). Offensichtlich verhalten sich die Abweichungen nahezu *antiproportional* zur Gitterkonstanten des betreffenden Materials, also antiproportional zum Abstand der Atome. Dies läßt vermuten, daß in der herkömmlichen ASA eine mangelhafte Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung vorliegt. So wurde dann auch in einer neueren Arbeit [47] für die elektrostatische Wechselwirkung eine *Multipolentwicklung* (siehe Anhang B) vorgenommen. Schon dadurch können Bildungsenergien von Vakanzen in Übergangsmetallen richtig beschrieben werden.

Bei dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Verfahren wird bei der Korrektur der ASA-Gesamtenergie für verzerrte Defektstrukturen allerdings anders vorgegangen: Die Punktdipol-Näherung wurde in der aktuellen Programmversion *nicht* aufgegeben. Die Integrationsgebiete werden lediglich im Sinne einer *Voronoi-Einteilung* [49, 50] des Kristallvolumens geschickt angepaßt. Bereits das reicht dazu aus, die *Form von Gesamtenergiehyperflächen* vernünftig zu beschreiben (siehe Kapitel 4.3).

Im folgenden werden die Grundzüge des LMTO-Formalismus dargelegt. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf die anschaulichen Grundideen des Verfahrens. Komplizierte Zusammenhänge und deren exakte mathematische Darstellung wurden in die entsprechenden Anhänge ausgegliedert.

### 3.1 Die Grundidee des LMTO-Verfahrens

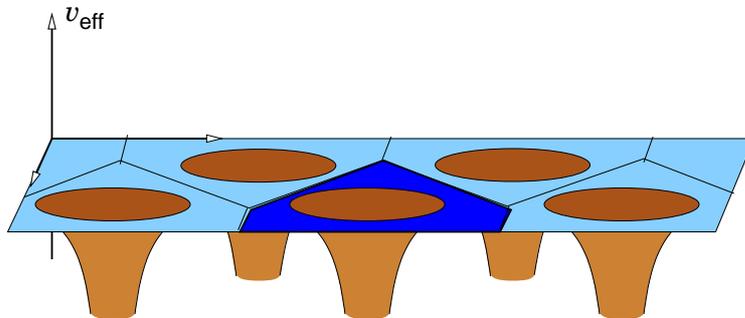
Ein Charakteristikum aller Varianten des LMTO-Verfahrens [9] ist die Unterteilung eines aus vielen Atomen zusammengesetzten Vielteilchensystems in mehrere Partialprobleme. Ganz entscheidend und namensgebend für das Verfahren ist dabei die Einführung einer Muffin-Tin (MT) Geometrie für das Potential (siehe Abbildung 3.1):

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_R v_{\text{eff},R}(r_R) \Theta_{\mathcal{S}_R}(\mathbf{r}) = \sum_R \Theta_{\mathcal{S}_R}(\mathbf{r}) \begin{cases} v_R(r_R) & \text{falls } r_R \leq s_{\text{MT}} \\ \text{const.} & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.1)$$

Innerhalb von Kugeln  $\mathcal{S}_R$  (vom Radius  $s_{\text{MT}}$ ), die sich zunächst nicht überlappen sollen, wird ein radialsymmetrisches Potential angenommen. Im Raum zwischen den Kugeln liegt dagegen ein konstantes Potential vor. Diesem Vorgehen liegt die in der Metallphysik entstandene Idee zugrunde, daß in Kernnähe der Einfluß der Nachbaratome klein ist, während sich die Valenzelektronen weit entfernt von diesen fast wie freie Teilchen verhalten [41]. Im Innenraum der Muffin-Tin-Kugeln kann somit auf bekannte mathematische Methoden zur Lösung der Kohn-Sham Gleichungen (2.1) zurückgegriffen werden. Allerdings muß dabei beachtet werden, daß die sich ergebenden Eigenfunktionen im Innenraum, also über ein *endliches Volumen*, auf eins normiert werden und daher energieabhängig sind (siehe Anhang D):

$$\phi_{RI}^m(E, \mathbf{r}_R) = \varphi_{RI}(E, r_R) Y_l^m(\hat{r}_R) \quad (3.2)$$

Falls eine radialsymmetrische Mittelung des Potentials innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln aufgegeben wird, entfällt die Entartung der Radialteile der Partialwellen bezüglich der Quantenzahl  $m$ .  $\varphi_{RI}(E, r_R)$  muß dann zusätzlich mit  $m$  indiziert werden. Der allgemeine Formalismus soll hier auch für den Falle einer *Full Potential* Behandlung Bestand haben, sowie in Zukunft eine möglichst einfache Implementierung der „LSDA+U“-Näherung erlauben, in der unterschiedliche Orbitale unterschiedliche, auch von der Magnetquantenzahl  $m$  abhängige Potentiale sehen [28, 29]. Daher werden im folgenden Radialteile der allgemeineren Form  $\varphi_{RL}(E, r_R)$  angenommen, wobei die zusätzliche Indizierung mit  $m$  über einen Makroindex  $L = (l, m)$  erfolgt.



**Abbildung 3.1:** Zur Muffin-Tin-Geometrie: Die Ähnlichkeit zu einem im angloamerikanischen Raum beliebten Backblech (Muffin Tin) ist unübersehbar. Ein Auffüllen der Potentialtöpfe führt zu mittlerweile auch im deutschsprachigen Raum bekannten kleinen Törtchen, den sog. *Muffins*.

Die sich so ergebenden Innenraumlösungen  $\varphi_{RL}(E, r_R)$  müssen dann stetig differenzierbar in den Außenraum der MT-Kugel bis zum Rand der Zelle  $\mathcal{Z}_R$  fortgesetzt werden und dort die Schrödingergleichung freier Elektronen erfüllen.

Selbst die auf diese Weise stetig in den Außenraum fortgesetzten Partialwellen sind natürlich noch nicht Lösungen des Gesamtsystems, sondern stellen gewissermaßen *optimierte Basisfunktionen* dar, die noch stetig und stetig differenzierbar zu einer allgemeinen Lösung zusammengefügt werden müssen:

$$\Psi(E, \mathbf{r}) = \sum_{R,L} B_{RL} \varphi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) \Theta_{\mathcal{Z}_R}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Die zugehörigen Entwicklungskoeffizienten ergeben sich gerade aus deren stetig differenzierbarer Zusammenfügung an den Grenzflächen der Wigner-Seitz-Zellen  $\mathcal{Z}_R$ . Die analytische Umsetzung dieser Anschlußbedingung ist dabei alles andere als trivial. Mit Hilfe der sich über den gesamten Kristall erstreckenden Muffin-Tin-Orbitale (MTO) (siehe Anhang A) führt dies auf folgende MTO-Säkulargleichung für die gesuchten Entwicklungskoeffizienten  $B_{RL}$ :

$$\sum_{R',L'} [P_{RL}(E) \delta_{RR'} \delta_{LL'} - S_{RL,R'L'}] [\dot{P}_{R'L'}(E)]^{-\frac{1}{2}} B_{R'L'} = 0 \quad (3.4)$$

$$P_{RL}(E) := 2(2l+1) \frac{D_{RL}(E) + l + 1}{D_{RL}(E) - l} \left( \frac{a}{s_{\text{MT}}} \right)^{2l+1} \quad (3.5)$$

mit  $D_{RL}(E) = s_{\text{MT}} \frac{\varphi'_{RL}(E, s_{\text{MT}})}{\varphi_{RL}(E, s_{\text{MT}})}$

$$S_{R'L',RL} = (-1)^{l+l'} 8\pi \sum_{L''} \frac{l!l'!(2l'')!}{(2l)!(2l')!l''!} \left( \frac{a}{d_{RR'}} \right)^{l+l'+1} \sum_{m''} C_{LL'L''} Y_{L''}(\hat{d}_{RR'}) \quad (3.6)$$

Dabei ist die sog. *Potentialfunktion*  $P_{RL}(E)$  explizit von der aktuellen Basis  $\{\varphi_{RL}(E, r)\}$ , genauer gesagt von den logarithmischen Ableitungen  $D_{RL}(E)$  am Rande der MT-Kugel mit Radius  $s_{\text{MT}}$  abhängig, und wird daher von der elektronischen Struktur des Vielteilchensystems geprägt. Die Matrix  $S_{R'L',RL}$  der *Strukturkonstanten* hängt nur von der geometrischen Anordnung der Zellen, also von der Struktur des Systems ab. Beide Einflüsse können also strikt voneinander getrennt behandelt werden. Während die Form der Säkulargleichung (3.4) keiner weiteren Näherung bedarf, ergibt sich die spezielle Form der Potentialfunktion und der Matrix der Strukturkonstanten nur falls die kinetische Energie freier Elektronen vernachlässigt wird. Formal geschieht die durch einen Grenzübergang  $\kappa^2(E) \rightarrow 0$  im allgemeinen KKR-Formalismus (siehe Anhang A).

Die Energieabhängigkeit der Basisfunktionen  $\{\varphi_{RL}(E, r)\}$  ist eine Folge der Normierung der Wellenfunktion auf die jeweilige Zelle, also auf ein *endliches* Volumen. Infolgedessen ist z.B. der „Hamilton-Operator“ bezüglich dieses Skalarprodukts nicht hermitesch, d.h. die Quantenmechanik muß hier in einer ungewohnten, vom Lehrbuch abweichenden Form angewendet werden (siehe Anhang *Quantenmechanik in*

*endlichen Volumina*). Numerisch würde eine zusätzliche Abhängigkeit von einer kontinuierlichen „Quantenzahl Energie“ einen immensen Rechen- und auch Speicheraufwand bedeuten. Die Partialwellen weisen aber eine eher schwache Abhängigkeit von der Energie auf, so daß schon eine Taylorreihenentwicklung 1. Ordnung um Referenzenergien  $E_{RL}^y$  diese Energieabhängigkeit in ausreichender Genauigkeit beschreibt [41, 42]. Ein weiterer Vorteil dieser *Linearisierung* ist, daß die Überlappmatrix durch die Einheitsmatrix gegeben ist, d.h. man arbeitet mit einer orthonormalen Basis  $\{\varphi_{RL}(E_{RL}^y, r)\}$  und Gleichung (3.4) kann auf ein *lineares* Eigenwertproblem zurückgeführt werden. Dieser Umstand komplettiert die Namensgebung zum LMTO-Verfahren.

Die technische Umsetzung im Programmpaket geschieht folgendermaßen:

Die LMTO-Basis  $\{\varphi_{RL}(E_{RL}^y, r)\}$  wird als Lösung der *Dirac-Gleichung* (2.17) in skalarrelativistischer Näherung in jedem Zyklus der selbstkonsistenten Rechnung neu berechnet. Sie liegt somit optimiert auf das jeweilig vorliegende Potential vor. Insbesondere können damit Oszillationen der Wellenfunktion in der unmittelbaren Nähe der Kerne korrekt beschrieben werden, wodurch sich das Verfahren optimal zur Berechnung von Hyperfeinwerten paramagnetischer Defekte eignet [4]. Alle Elektronen, auch *d*- und sogar *f*-Elektronen (siehe Tabelle 3.2) können analog behandelt werden, und zwar in einer physikalisch transparenten Form: Es finden atomzentrierte Basisfunktionen Verwendung, und somit kommt der Quantenzahl *l* eine unmittelbare physikalische Bedeutung zu.

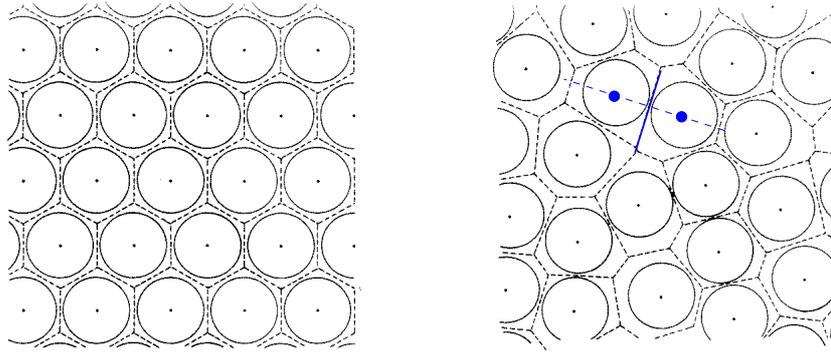
## 3.2 „Atomic Spheres Approximation“ (ASA)

Unter dem Begriff ASA verbergen sich nach Andersen [42] zwei völlig unterschiedliche Näherungen. Die oben angegebene *explizite* Form der Potentialfunktion (3.5) und der Matrix der Strukturfaktoren (3.6) ergibt sich nur, falls man als Näherung den *kinetischen* Anteil der ASA berücksichtigt:

- Man wählt *zwischen* den Muffin-Tin Kugeln das Wellenzahlquadrat  $\kappa^2 = 0$ , also nicht mehr von der Energie abhängig. Mathematisch bedeutet dies, daß die Basisfunktionen nicht mehr die Helmholtz-Gleichung (Schrödingergleichung freier Elektronen in Kugelkoordinaten), sondern die Laplace-Gleichung erfüllen müssen.
- Den *geometrischen* Anteil an der ASA macht folgende Näherung aus: Jede *Integration* über eine Wigner-Seitz Zelle  $\mathcal{Z}_R$  wird durch eine *Integration* über eine volumengleiche ASA-Kugel  $\mathcal{S}_R$  mit Radius  $s_R$  ersetzt<sup>1</sup>.

Mit diesem *geometrischen* Aspekt der ASA erreicht man eine wesentliche Vereinfachung und damit Beschleunigung der rechenintensiven Integrationsroutinen, beispielsweise bei der Berechnung der LMTO-ASA-Gesamtenergie (B.5). Allerdings erkauft man sich dies durch den Nachteil, daß man sich auf eine Fehlerkompensation verlassen muß: Durch eine solche Konstruktion läßt sich ein Volumen natürlich

<sup>1</sup>Technisch bietet es sich zudem an, den Radius  $s_{MT}$  des radialsymmetrischen Muffin-Tin Potentials bis an den Rand  $s_R$  der jeweiligen ASA-Kugel auszudehnen. Dies ist aber *nicht zwingend erforderlich*.



**Abbildung 3.2:** Zweidimensionale Wigner-Seitz-Zellen für eine geordnete Struktur (links) und Voronoi-Zellen-Einteilung einer ungeordneten Struktur (rechts). Eingezeichnet sind auch mögliche MT-Kreise um die Zentren der Zellen. Hier wurde also *noch nicht* zur ASA übergegangen.

nicht überlappfrei beschreiben. Im Gegenzug werden einige Bereiche des Raumes gar nicht erfaßt. Diese vernachlässigten Beiträge müssen also in den Überlappgebieten gerade ausgeglichen werden. Der geometrische Teil der ASA stellt aber automatisch die dafür notwendige Bedingung der Volumenerhaltung sicher:

$$V = \sum_R V(\mathcal{Z}_R) = \sum_R V(\mathcal{S}_R) \quad (3.7)$$

In der Literatur herrscht verbreitet die Meinung, daß neben der Volumenerhaltung hochsymmetrische Strukturen zur schon angesprochenen Fehlerkompensation notwendig sind. Innerhalb der ASA wäre somit die Beschreibung von Gitterverzerrungen unmöglich. In einer neueren Arbeit wurde aber bereits gezeigt, daß die ASA nicht zwangsläufig aufgegeben werden muß, um z.B. die Bildungsenergie von Vakanzan richtig zu beschreiben [47]. Eine erste Aufgabe innerhalb dieser Arbeit bestand daher darin, das *Dogma der Unmöglichkeit von Strukturoptimierungen innerhalb der ASA* endgültig zu widerlegen. Einen Ansatzpunkt für ein solches Vorhaben bietet die oben dargestellte Zweiteilung der ASA: Der geometrische Aspekt der ASA wird in der im Anhang A durchgeführten Herleitung des LMTO-Formalismus *überhaupt nicht* benötigt. Um aber dennoch den Vorteil einer effizienten Berechnung der ansonsten rechenzeitintensiven Integrale zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der geometrische Aspekt der ASA in folgendem Sinne *verallgemeinert*:

Die gleichmäßigen und insbesondere volumengleichen Wigner-Seitz-Zellen werden durch kompliziert geformte Voronoi-Zellen ersetzt, die jeden Punkt des Raumes zu einem durch die jeweilige Position der Atome gegebenem Zentrum zuordnen. Dabei erfolgt die Zuordnung über ein bestimmtes Abstandskriterium, wobei die verwendete Metrik dabei durchaus unterschiedlich sein kann. Im einfachsten Fall werden aber die Punkte dem ihnen geometrisch am nächsten liegenden Zentrum zugeordnet (siehe rechter Teil der Abbildung 3.2). Der geometrische Teil der ASA lautet dann:

- Jede Integration über eine beliebig komplizierte Voronoi-Zelle  $\mathcal{Z}_R$  wird jeweils durch eine Integration über eine zu dieser Zelle volumengleiche ASA-Kugel vom Radius  $s_R$  ersetzt:  $(\frac{4\pi}{3}s_R^3 = V(\mathcal{Z}_R))$ .



**Abbildung 3.3:** Aufnahme der Territorien eines Maulbrüterschwarms (lat.: *tilapia mossambica*) [51]: Die aktiven (im Foto schwarz erscheinenden) Fische sind 15 - 20 cm lang. Die sich durch deren Nahrungssuche ergebende Struktur am Meeresboden ähnelt derjenigen einer gewichteten Voronoi-Zellen-Einteilung [52].

**Zur Historie:** Die Bezeichnung Voronoi-Zelle geht auf G. Voronoi zurück, der diese 1908 in einer Arbeit über positiv definite quadratische Formen in  $m$ -dimensionalen Räumen einführte [49]. Die Benutzung ähnlicher Konstruktionen ist aber schon wesentlich früher nachweisbar. Erste eindeutige Hinweise finden sich in Arbeiten von Descartes (1644) über Kometenbahnen im Sonnensystem [53], auch wenn dort diese Konstruktionen nicht explizit beschrieben werden. Dies ist eher als Indiz dafür zu bewerten, daß solche Konstruktionen bereits in der damaligen Zeit weit verbreitet und deren Erklärung daher überflüssig erschien. Daß das Konzept der Voronoi-Zellen aber keine Erfindung des Menschen ist, zeigt ein Blick auf die Gewohnheiten von bestimmten Maulbrüterfischen (lat.: *tilapia mossambica*). Auf der Suche nach Nahrung gräbt er systematisch den Meeresboden um. Das Resultat eines solchen Verhaltens eines Schwarms von Fischen sind dammartige Aufhäufungen des Bodenmaterials an den Grenzen der einzelnen Territorien, die sehr stark an Voronoi-Zellen erinnern (siehe Abbildung 3.3)<sup>2</sup>. Allerdings gibt es dabei mehr oder weniger deutliche Größenunterschiede. Dies liegt ganz einfach daran, daß unterschiedlich große Fische  $i$  zu unterschiedlichen „Umgrabgeschwindigkeiten“  $w_i$  fähig sind. Daher kommt es zur Ausbildung von *gewichteten* Voronoi-Zellen, wobei das Gewicht durch  $w_i$  gegeben ist. Eine solche Konstruktion wird in unserem verallgemeinerten LMTO-ASA-Verfahren zur Beschreibung von ionischen Verbindungshalbleitern benötigt. In der Literatur existieren eine ganze Reihe von mathematischen Definitionen dieser *gewichteten* Voronoi-Zellen [52, 54, 55, 56]. Am geeignetsten für das hier vorliegende Problem ist dabei eine Definition, die diese Gewichte über sog. *Bragg-*

<sup>2</sup>Überhaupt kann ein Schwarm von Maulbrüterfischen als makroskopisches Modell für ein System aus quantenmechanischen Teilchen angesehen werden: Die Fische optimieren ihre Lage zur nächsten Nachbarschaft durch permanentes „Nachregeln“ der Zellzentren.

*Slater-Radien* der verschiedenen Atome festlegt [55]. Dieses Konzept erlaubt dann auch eine Betrachtung von Relaxationen in heteroatomaren Strukturen, solange die dabei auftretenden Verzerrungen nicht zu groß sind.

### 3.3 LMTO und Greensche Funktionen — Dysongleichung

Im Rahmen einer Greenfunktionen-Methode erweist sich die Dysongleichung als kompakteste Formulierung des Defektproblems. Im LMTO-Formalismus ergibt sich in formaler Matrixschreibweise [2]:

$$[1 + g^0(E)(\Delta P(E) - \Delta S)]g(E) = g^0(E) \quad (3.8)$$

Dieses ergibt sich unmittelbar durch Differenzbildung aus der Definition der Greenschen Matrix zur LMTO-Säkulargleichung (3.4) des ungestörten Systems

$$\left(g(E)^{-1}\right)_{RL,R'L'} = P_{RL}(E) \cdot \delta_{RL,R'L'} - S_{RL,R'L'} \quad (3.9)$$

sowie einer analog bestimmten Matrix  $g^0(E)^{-1} = P^0(E) - S^0$  für den ungestörten Kristall. Dadurch teilt sich die Behandlung eines Defekt(komplexes) in einer ansonsten idealen Struktur in zwei Schritte auf: Zunächst wird die Greensche Matrix der idealen Struktur  $g^0(E)$  unter Ausnutzung der Gitterperiodizität im  $\mathbf{k}$ -Raum berechnet (siehe Anhang C) und anschließend in den Ortsraum transformiert [2].

Im zweiten Teil, *der eigentlichen selbstkonsistenten Defektrechnung*, wird über die Dysongleichung dann im Ortsraum die Greensche Matrix  $g(E)$  für das Defektproblem bestimmt, *ohne die LMTO-Säkulargleichung explizit lösen zu müssen*. Anschließend können durch einfache Auswertung des Imaginärteils dieser Greenschen Matrix  $g(E)$  sämtliche relevanten Informationen zum betrachteten Defektsystem ermittelt werden (siehe auch Anhang C). Durch die nichtperiodische Störung bleiben die Bandkanten erhalten. Die Korrektur der Bandlücke muß nur einmal bei der Berechnung der Greenschen Funktion des ungestörten Problems beachtet werden (Scissor-Operator-Technik) [57]. Sie erfolgt also bereits *vor* dem Lösen der Dysongleichung, also vor der eigentlichen selbstkonsistenten Defektrechnung. Die Korrektur überträgt sich damit auf natürliche Weise automatisch auf in der Bandlücke befindliche Defektzustände. Diese erfahren je nach deren Charakter (valenzband- oder leitungsbandartig) im Sinne einer Baraff-Schlüter-Korrektur [30] unterschiedliche Verschiebungen.

In der Vergangenheit hat sich die Dysongleichung als ein ideales Instrument erwiesen, um mit geringem Rechenaufwand Defektprobleme *unter Vernachlässigung von Gitterrelaxationen* zu diskutieren. Bei Vernachlässigung des Terms  $\Delta S$  reduziert sich nämlich (3.8) auf ein inhomogenes lineares Gleichungssystem, das nur in einem Gebiet zu lösen ist, in dem  $\Delta P_{RL}$  wesentlich von Null verschieden ist. Bei *tiefen* Defekten, also solchen bei denen das durch den Defekt induzierte Störpotential stark lokalisiert ist, reduziert sich der Rechenaufwand damit auf ein Minimum [2].

Eine exakte Berücksichtigung von Gitterrelaxationen würde aber die Berechnung des Matrixprodukts  $g^0(E)\Delta S$  erfordern. In ihrer analytischen Formulierung (3.6) sind die Strukturkonstanten  $S$  aber langreichweitig, d.h. eine exakte Bestimmung von  $g^0(E)\Delta S$  würde eine unendliche Summe über den gesamten Kristall erfordern.

Eigentlich müßte also eine Berechnung mittels Ewald-Summation [58, 59] erfolgen. Dieses Vorhaben scheitert aber an der Nichtdiagonalität der Matrix  $g^0(E)$ . Hier zeigt sich also ein großer Nachteil der Greenfunktionentechnik, der in den letzten Jahren wohl entscheidend dazu beigetragen hat, daß sich Greensche Funktionen zur Beschreibung ungeordneter Strukturen nicht durchsetzen konnten. Ein Ausweg besteht aber in einer näherungsweise Berechnung von  $\Delta S_{RL,R'L'}$  in  $n$ -ter Nachbar-Näherung, d.h.  $\Delta S$  wird nur berücksichtigt, wenn der Abstand des betreffenden Atompaars in der idealen, unverzerrten Struktur einen Radius  $R_{\max}$  nicht überschreitet. Neben der Definition (3.6) ist also bei der Berechnung der Änderung der Strukturkonstanten folgende Nebenbedingung zu beachten:

$$\Delta S_{R'L',RL} = 0 \quad , \text{ falls } |\mathbf{R}'_0 - \mathbf{R}_0| > R_{\max} \quad (3.10)$$

Aus dieser Konstruktion ist unmittelbar klar, daß dieses Vorgehen sicher nicht bei einer Umordnung der Atome zulässig ist. Die Anwendbarkeit ist daher auf moderat verzerrte Strukturen begrenzt, bei den sich die nächste Nachbarschaft der Atome qualitativ nicht verändert. In einer ersten Näherung wurde in dieser Arbeit dabei für  $R_{\max}$  der Bindungsabstand im idealen Kristall gewählt.  $\Delta S_{RL,R'L'}$  wird also in einer *Nächsten-Nachbar-Näherung* behandelt. Die Tauglichkeit dieser auf den ersten (und vielleicht auch zweiten) Blick gewagten Näherung ist selbstverständlich im Verlauf dieser Arbeit zu überprüfen.

### 3.4 Madelung-Analyse der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung

Die oben beschriebene Einteilung des Gesamtvolumens in Voronoi-Zellen führt auf eine eindeutige Zuordnung von Ladungsanteilen zu bestimmten Atomen. Dieses kann dazu benutzt werden, die langreichweitigen Coulomb-Anteile im Potential und in der Gesamtenergie über eine *Madelung-Analyse* [2, 60] zu berechnen. In der sog. Punktdipolnäherung (siehe Anhang B) wird die Wechselwirkung dabei auf die zwischen effektiven Punktladungen  $q_R = -Z_R + \int_{Z_R} n(\mathbf{r}) d^3r$  zurückgeführt, die an den *Zentren* der Voronoi-Zellen lokalisiert sind.

**Achtung:** An dieser Stelle wird deutlich, warum die ASA in der herkömmliche Formulierung nicht im Stande war, Gitterverzerrungen zu beschreiben. Im allgemeinen wird der Mittelpunkt der ASA-Kugeln mit unangepaßten Radien *nicht* dem Schwerpunkt der Ladung entsprechen. Durch Anpassung der Radien kommt es aber zu einer *natürlicheren* Aufteilung der Ladung zu den Zellmittelpunkten: Der Zellmittelpunkt nähert sich dann dem Ladungsschwerpunkt und zudem reduziert sich der Überlapp der Kugeln automatisch auf ein Minimum. So wird auch unter Beibehaltung der Punktdipolnäherung eine Beschreibung der Coulombintegrale möglich: Für die Änderung des Madelungpotentials  $\Delta V_{\text{Mad};R}$  in der Zelle  $Z_R$  aufgrund eines

in den Kristall eingebauten isolierten Defekts ergibt sich (siehe Anhang B):

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{Mad};R} &= \sum_{R'} \frac{2q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \sum_{R'} \frac{2q_{R'}^0}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'|} \\ &= \sum_{R' \in V_0} \frac{2\Delta q_{R'}}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'|} + \underbrace{\sum_{R'} 2q_{R'} \left[ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'|} \right]}_{=:\Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}}}\end{aligned}$$

Dabei beschreibt  $V_0$  das Gebiet, indem die Änderung der Potentialfunktion nicht verschwindet. Bei *tiefen Defekten* beschränkt sich dies auf das Gebiet unmittelbar um den Defekt. Außerhalb von  $V_0$  gilt  $\Delta q_R = 0$ , so daß der übrige Kristall keine Beiträge liefert. Analog erhält man für die Änderung der Madelungenergie  $\Delta E_{\text{Mad}}$ :

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{Mad}} &= \sum_{R,R'} \frac{q_R q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \sum_{R,R'} \frac{q_R^0 q_{R'}^0}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'|} \\ &= \sum_{R \in V_0} \Delta q_R V_{\text{Mad};R}^0 + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{\Delta q_R \Delta q_{R'}}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'|} + \sum_R \frac{1}{2} q_R \Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}}\end{aligned}$$

Dabei gibt es prinzipiell keinen qualitativen Unterschied zwischen der Behandlung neutraler und beliebig geladener Systeme (*entscheidender Vorteil gegenüber Superzellenmethoden* [48, 61]). Aufgrund der Behandlung des Defektproblems im Ortsraum sind die langreichweitigen Anteile der Coulomb-Wechselwirkung also im Prinzip *exakt berechenbar*<sup>3</sup>. Für den Fall vernachlässigter Gitterrelaxation ist dies offensichtlich, da sich die Änderung  $\Delta E_{\text{Mad}}$  der langreichweitigen Coulomb-Anteile allein mittels *endlicher* Summen über das Störgebiet bestimmen läßt. Ändern sich jedoch die Atompositionen, so ergeben sich Zusatzterme: Die verbleibenden Summen über den unendlich ausgedehnten Kristall ( $\sum^\infty$ ) müssen dann über Ewald-Summationen berechnet werden (siehe Anhang, [58]).

Daß diese Vorgehensweise nicht die Genauigkeit einer vollständigen Multipolentwicklung [47] besitzt, versteht sich von selbst und bestätigt sich bei einem Blick auf Tabelle 3.1: Diese Vorgehensweise kann natürlich nicht das Problem einer überschätzten Bildungsenergie beheben. Dieses tritt bereits für die unrelaxierte Strukturen auf, für die sich das hier vorgestellte Verfahren aber nicht von der herkömmlichen Vorgehensweise unterscheidet. Durch die Anpassung der Voronoi-Radien besteht aber die Hoffnung, daß diese Näherung für moderat verzerrte Strukturen nicht schlechter als für hochsymmetrische ist. Der verbleibende Fehler sollte sich im günstigsten Fall in einer nahezu *konstanten Verschiebung der Energie* bemerkbar machen. Eine Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie von Defektstrukturen ist dann mithilfe des erweiterten LMTO-ASA-Greenfunktionen Verfahrens durch eine Analyse der Gesamtenergiehyperfläche in ausreichender Genauigkeit möglich (siehe Kapitel 5.1).

<sup>3</sup> Bisher ist dies im Programmpaket nur in der beschriebenen Punktdipol-Näherung implementiert, was sich in vielen Fällen als ausreichend erwiesen hat. In Kürze ist aber eine Erweiterung des Programmpakets vorgesehen, in der auch eine Behandlung der Coulomb-Integrale in Multipolentwicklung (siehe Anhang) vorgesehen ist.

**Tabelle 3.2:** Energielücken, Gitterkonstanten und Kompressionsmoduli  $B$  für verschiedene Halbleiter berechnet im LMTO-ASA-Verfahren. Für die Elementhalbleiter C und Si sind die in lokaler Dichte-Näherung (LDA) berechneten LMTO-ASA Werte abhängig von der verwendeten LMTO-Basis eingetragen: Fett gedruckt sind jeweils die Werte für  $l_{\max} = 2$  (*spd*-Basis). Die experimentellen Daten in der Tabelle stammen aus [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77].

| Material | $l_{\max}$ | Bandlücke [eV] |      | Gitterkonstante [Å] |      | $B$ [GPa] |               |
|----------|------------|----------------|------|---------------------|------|-----------|---------------|
|          |            | ASA            | Exp. | ASA                 | Exp. | ASA       | Exp.          |
| Si       | 1          | 1.94           |      | 6.04                |      | 75        |               |
|          | 2          | 0.54           | 1.12 | 5.41                | 5.43 | 99        | 97            |
|          | 3          | 0.77           |      | 5.35                |      | 106       |               |
| C        | 1          | 6.33           |      | 3.83                |      | 383       |               |
|          | 2          | 4.09           | 5.48 | 3.53                | 3.57 | 463       | 442           |
|          | 3          | 4.59           |      | 3.49                |      | 504       |               |
| SiC      | 2          | 1.29           | 2.40 | 4.35                | 4.36 | 227       | $\approx 220$ |
| BN       | 2          | 4.48           | 6.40 | 3.58                | 3.62 | 404       | 369 ... 400   |
| AlN      | 2          | 2.90           | 5.10 | 4.33                | 4.38 | 226       | 185 ... 208   |
| GaN      | 2          | 2.38           | 3.40 | 4.48                | 4.51 | 208       | 188 ... 245   |
| InN      | 2          | 0.64           | 1.95 | 4.97                | 4.98 | 134       | 138 ... 155   |

Insgesamt wurden zur Erweiterung des Verfahrens zwei wesentliche Neuerungen eingeführt: Zum einen wird eine Voronoi-Zellen-Einteilung der Integrationsgebiete vorgenommen. Eine Verschiebung von Atomen aus ihrer idealen Gitterposition führt dann auf Zusatzterme in der Madelunganalyse, die aber mit Hilfe der Ewald-Summenteknik im Rahmen der Punktdipolnäherung exakt berechnet werden können. Der eigentlich kritische Punkt ist aber die Berücksichtigung der Änderung der Strukturkonstanten, die nicht über eine Ewald-Summation erfaßt werden kann, sondern nur in *Nächster-Nachbar-Näherung* berücksichtigt wird. Die Tauglichkeit dieser Näherung wird nun im folgenden Kapitel anhand der Vakanz in 3C-SiC untersucht.



## 3C-SiC als ideales Testsystem

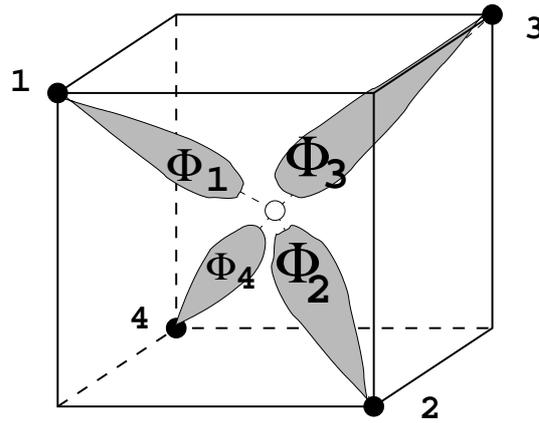
Als Verbindungshalbleiter mit einem relativ hohen Anteil an ionischer Bindung weist das Material Siliziumkarbid [78, 79] aus methodischer Sicht alle Probleme (z.B. hinsichtlich der ASA-Geometrie, Coulomb-Wechselwirkung, etc.) auf, die einer Behandlung von Gitterrelaxationen im Wege stehen könnten. Somit stellt (in Diamantstruktur kristallisierendes) 3C-SiC ein ideales Testsystem dar: Gelingt es hier den Nachweis zu erbringen, daß das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren die Relaxation der nächsten Nachbarn zufriedenstellend beschreibt, so darf man annehmen, daß dies auch für andere Materialien — insbesondere die Elementhalbleiter Diamant und Silizium — der Fall sein wird.

### 4.1 Die Silizium-Vakanz $V_{\text{Si}}$ in 3C-SiC

Zunächst einmal könnte man meinen, daß eine Vakanz prinzipiell sehr einfach beschreibbar sein sollte. Wie man im Verlauf dieser Arbeit sehen wird, ist aber gerade bei den Vakanzanwendungen *in puncto* Anwendbarkeit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) Vorsicht geboten. So wurde auch für die neutrale Vakanz in SiC ein nicht zu vernachlässigender Einfluß von Konfigurationswechselwirkung (CI) nachgewiesen [80]. In ihrem negativen Ladungszustand jedoch, zeigt  $V_{\text{Si}}$  ein charakteristisches, in vielen Proben (auch in unterschiedlichen Polytypen) auftretendes  $S = 3/2$  EPR-Signal, für das experimentell die Hyperfeinstruktur der ersten beiden Nachbarschalen aufgelöst werden konnte [81]. Der zugehörige  $^4A_2$ -Vielteilchenzustand ist dabei in LSDA beschreibbar. Eine genauere Diskussion dieses Sachverhalts erfolgt im nächsten Kapitel am Beispiel der Vakanz in Diamant. Die dort getroffenen qualitativen Aussagen zur negativ geladenen Vakanz können auf den hier diskutierten Defekt übertragen werden.

Als Grundlage einer genaueren Diskussion bietet sich das sogenannte Defektmolekül-Modell (Coulson und Kearsley, 1957) an [82]. Es liefert die Begriffe für eine qualitative Auswertung der numerisch ermittelten elektronischen Struktur der Vakanz und stellt, wie sich später noch am Beispiel des substitutionellen Nickel-Defekts in Diamant zeigen wird, auch für andere Störstellen ein grundlegendes Modell dar:

In einem Halbleiter mit Zinkblendestruktur kann die kovalente Bindung eines Atoms



**Abbildung 4.1:** Die freien Orbitale (*dangling bonds*) einer Vakanz im Defektmolekül-Modell (tetraedrisch gebundener Kristall)

im Kristallverbund auf acht Valenzelektronen zurückgeführt werden, die vier  $sp^3$ -Hybridorbitalpaare aufspannen. Die Ausrichtung dieser Orbitale verläuft dabei entlang der Verbindungslinie des Zentralatoms und der vier tetraedrisch gebundenen Liganden. Wird nun das Zentralatom mit seinen Valenzelektronen aus diesem Verbund entfernt, so verbleiben an den Liganden die restlichen Anteile der Hybridorbitale, die sogenannten *dangling bonds*  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  und  $\phi_4$  (siehe Abbildung 4.1). Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung dieser *freien Orbitale* mit den rückwärtigen Bindungen der Liganden an die übernächsten Nachbarn der Gitterleerstelle kann nun die Vakanz allein durch die Wechselwirkung der freien Orbitale untereinander qualitativ beschrieben werden: Bezüglich einer Basis, die durch die freien Orbitalen  $\phi_i$  gegeben ist, wird die Vakanz im Sinne einer LCAO-Theorie<sup>1</sup> durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben<sup>2</sup>:

$$\mathcal{H}_w = \gamma \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

mit  $\gamma = \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle$  für  $i \neq j$

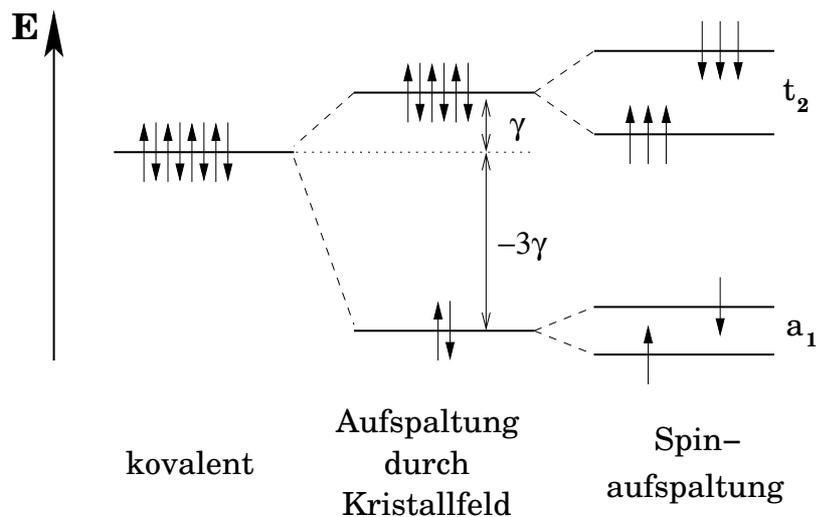
Die Energieeigenwerte dieser Wechselwirkung ergeben sich als Diagonalelemente der Hamilton-Matrix (4.1) in der zugehörigen Eigendarstellung. Als zugehörige Eigenvektoren ergeben sich dabei folgende Linearkombinationen der freien Orbitale  $\phi_i$ :

$$\left. \begin{aligned} \varphi^2 &= \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 \\ \varphi^3 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 \\ \varphi^4 &= \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 \end{aligned} \right\} t_2 \quad \text{mit } E_{t_2} = \gamma$$

$$\varphi^1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \quad a_1 \quad \text{mit } E_{a_1} = -3\gamma \quad (4.2)$$

<sup>1</sup>engl.: *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) [14, 83]

<sup>2</sup> Die Diagonalelemente verschwinden, da keine Selbstwechselwirkung vorliegt.

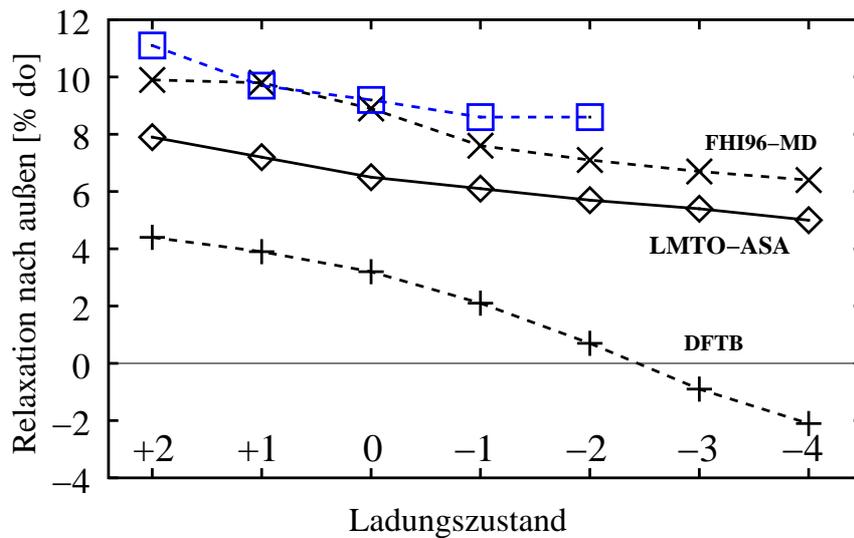


**Abbildung 4.2:** Aufspaltung der Einteilchenzustände einer Gitterleerstelle (Vakanz) unter Berücksichtigung des Kristallfelds und des Elektronenspins.

Das zuvor vierfach entartete Niveau der kovalenten Bindung wird durch die Wechselwirkung (4.1) der *dangling bonds* also in einen nicht entarteten Zustand der irreduziblen Darstellung  $a_1$  (Energie  $-3\gamma$ ) und einen dreifach bahnentarteten  $t_2$ -Zustand (Energie  $\gamma$ ) aufgespalten. Bei Systemen mit nicht verschwindendem Gesamtspin  $S$  spalten diese Niveaus noch jeweils aufgrund der Spin-Austausch-Wechselwirkung für die entgegengesetzten Spinrichtungen auf. Damit ergibt sich schließlich die in Abbildung 4.2 dargestellte Aufspaltung der Einteilchenzustände einer Vakanz in Tetraedersymmetrie.

Abbildung 4.2 beschreibt nur qualitativ die Lage der durch das Entfernen eines Gitteratoms induzierten Einteilchenniveaus. Welche dieser Niveaus tatsächlich besetzt werden, hängt von der Zahl der entfernten Valenzelektronen (also vom entfernten Gitteratom und dessen Ladungszustand) und von der relativen Lage der Niveaus zu den Valenz- und Leitungsbandern ab: In unserem Beispiel der Si-Vakanz in 3C-SiC liegt das  $a_1$ -Niveau für die niedrigen Ladungszustände im Valenzband. Daher kann zumindest bei Grundzuständen nur das  $t_2$ -Niveau variabel besetzt werden. Dabei ist eine sukzessive Besetzung von keinem bis zu sechs Elektronen möglich, was zu den Ladungszuständen  $2+$  bis  $4-$  führt (siehe Abbildung 4.3). Dabei besitzen aber nur die explizit genannten und der einfach negative Ladungszustand eine abgeschlossene äußere Schale und damit eine ganzzahlige Besetzung aller Orbitale. Für die Ladungszustände  $+1$ ,  $0$ ,  $-2$  und  $-3$  sollte aber die durch die  $T_d$ -Symmetrie erzwungene partielle Besetzung der *dangling bond*-Orbitale eigentlich unphysikalisch sein. Vielmehr sollten besetzte gegenüber unbesetzten Orbitalen ausgezeichnet sein und energetisch tiefer liegen. Eine asymmetrische Verteilung der Elektronendichte auf die Liganden und damit eine Verzerrung der ursprünglich  $T_d$ -symmetrischen Vakanz resultierend in einer niedrigeren Symmetrie wären dann die Folge (*Jahn-Teller-Effekt*) [84]. Mehrere Superzellen-Berechnungen (siehe Abbildung 4.3) zeigen aber *übereinstimmend*:

- Es treten nur  $T_d$ -Symmetrie erhaltende Relaxationen nach außen auf.



**Abbildung 4.3:** Berechnete Ligandenrelaxation in Prozent der idealen Bindungslänge (3.08 Å) – Vergleich verschiedener Verfahren. Die Literaturwerte (blaue Quadrate) sind [85] entnommen. Zusätzliche Referenzrechnungen wurden mit Superzellenmethoden durchgeführt: Neben einer Pseudopotential-Methode (FHI96-MD) [61] fand dabei auch ein Dichtefunktional basiertes tight binding-Verfahren (DFTB) [48] Anwendung.

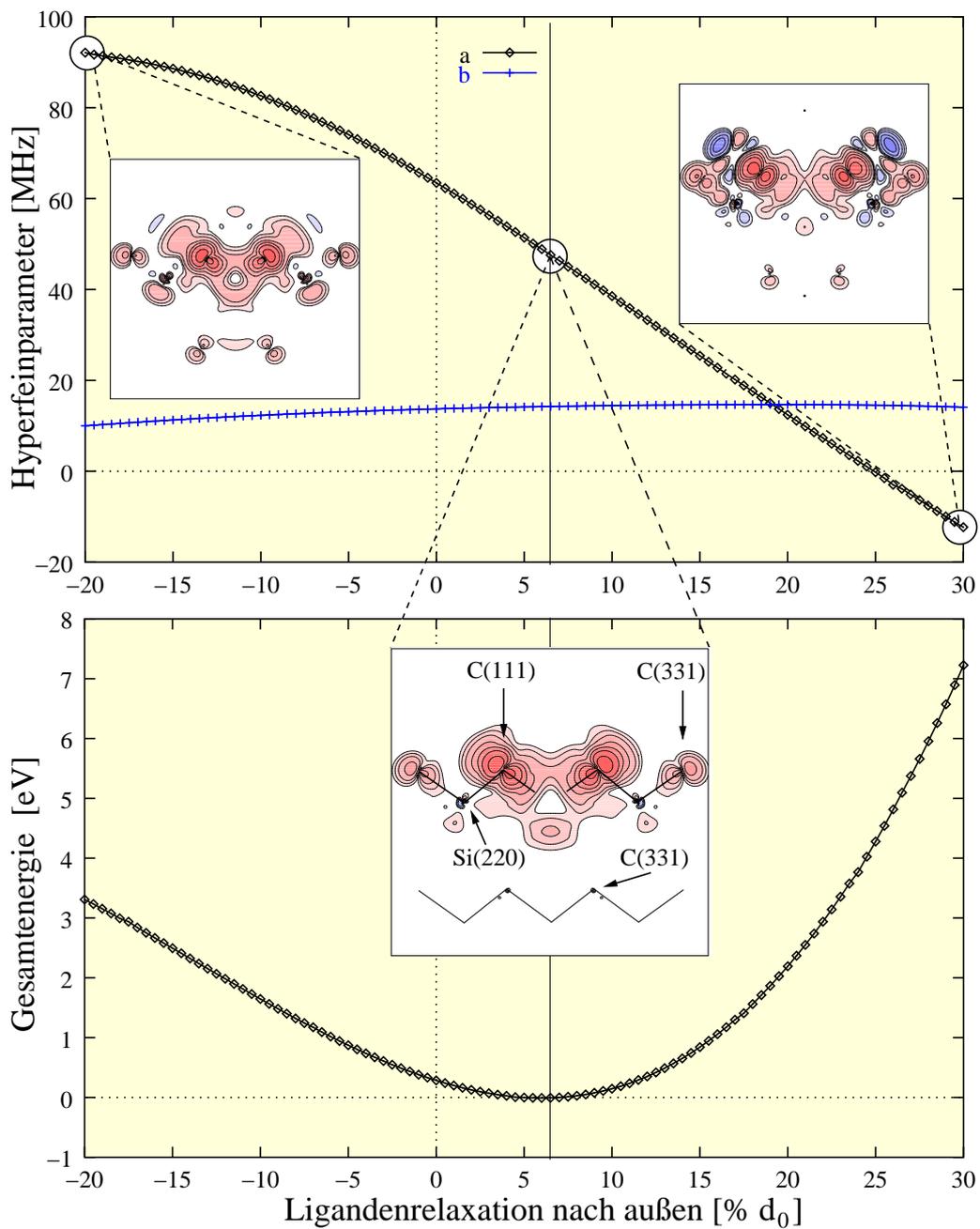
Eine genauere Analyse in Kapitel 5.1.5 wird das folgende Bild ergeben: Ein Jahn-Teller-Effekt ist zwar tatsächlich vorhanden, aber nur in einem so geringem Maße, daß er in den numerischen Ungenauigkeiten untergeht. Im Experiment ist hierzu ein physikalisches Analogon zu beobachten: Durch die thermische Bewegung der Atome wechseln die Orbitale bei endlichen Temperaturen in zufälliger Abfolge ihre Besetzung, so daß im zeitlichen Mittel alle Orbitale gleich und somit im allgemeinen als *partiell* besetzt angesehen werden können (*dynamischer Jahn-Teller-Effekt*) [84]. Folgerichtig entsprechen dann die experimentell gewonnenen Daten denen eines Defekts in  $T_d$ -Symmetrie.

In den ersten Testrechnungen konnte also von einer Relaxation ausgegangen werden, bei der die  $T_d$ -Symmetrie des idealen Kristalls erhalten bleibt. Aus verfahrenstechnischen Gründen (siehe Kapitel 3) muß man sich zudem auf eine Relaxation auf die nächsten Nachbarn der Vakanz beschränken. Das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren liefert dann für alle Ladungszustände Relaxationen nach außen, wobei deren Größe mit negativer werdendem Ladungszustand abnimmt. Die Stärke der Relaxation (5 bis 8%) liegt dabei zwischen denen der verschiedenen Superzellen-Berechnungen (siehe Abbildung 4.3). Das erweiterte Verfahren ist also in der Lage, Grundzustandsgeometrien vorherzusagen. Diese stimmen zumindest qualitativ mit denen anderer „state of the art“-Verfahren überein. Es stellt sich aber die Frage, ob der Defekt diese Geometrie auch tatsächlich im Experiment annimmt. Ein Blick auf die Hyperfeinparameter des  $^4A_2$ -Grundzustands der negativen Vakanz kann zur Beantwortung dieser Frage wertvolle Hinweise geben: Sind für die unrelaxierte Defektstruktur noch Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in einer Größenordnung von 30% zu beobachten, so nähern sich die berechneten Hyperfeinparameter für die Gleichgewichtsgeometrie ziemlich genau den experimentellen Werten an. Dies gilt insbesondere für die isotropen Werte an den verschobenen  $^{13}\text{C}$ -Kernen. Der gleiche Trend ist aber auch für die in der hier verwendeten Näherung unverschobenen übernächsten  $^{29}\text{Si}$ -Nachbarn zu beobachten (siehe Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Berechnete Liganden-Hyperfeinwechselwirkung für die ersten drei Nachbarschalen der negativen Vakanz  $V_{Si}^-$  in 3C-SiC. Parameter (in MHz) für die relaxierte Struktur im Vergleich zu denen der unrelaxierten Struktur, sowie zu den vorhandenen Werten aus ENDOR-Experimenten [81].

Unten: HFI an den (111)-Liganden und Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Ligandenrelaxation, sowie Magnetisierungsdichte in der (110)-Ebene für ausgewählte Relaxationen.

|      | $\Delta d$<br>[% $d_0$ ] | $^{13}\text{C}(1,1,1)$ Ligand |       | $^{29}\text{Si}(2,2,0)$ Ligand |       |      | $^{13}\text{C}(1,1,3)$ Ligand |      |      |
|------|--------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------|------|
|      |                          | a                             | b     | a                              | b     | b'   | a                             | b    | b'   |
| LSDA | 0.0                      | 63.47                         | 13.72 | 4.07                           | -0.52 | 0.19 | 3.38                          | 1.15 | 0.04 |
| LSDA | 6.1                      | 48.71                         | 14.22 | 6.04                           | -0.23 | 0.20 | 3.68                          | 1.22 | 0.07 |
| Exp. |                          | 46.90                         | 13.84 | 8.24                           | -     | -    |                               |      |      |



Die Abbildung zu Tabelle 4.1 zeigt den Verlauf der Liganden-HFI an den  $^{13}\text{C}$ -Kernen in Abhängigkeit von der Relaxation der nächsten Nachbarn. Die isotrope HFI fällt bei zunehmendem Ligandenabstand nahezu linear ab: Bei einem um 20% verkürztem Ligandenabstand erreicht er nahezu 100 MHz. Dem Minimum der Gesamtenergie entsprechend (vgl. untere Abbildung) wird der experimentelle Wert (46.9 MHz) bei einer Relaxation der NN um ca. 6% nach außen erreicht. Schließlich wechselt der Fermi-Kontaktterm bei  $\Delta d/d_0 = 25\%$  das Vorzeichen. Dagegen nimmt der anisotrope Anteil der HFI nur sehr schwach zu.

## 4.2 Das modifizierte Hybridisierungsmodell

Verstanden werden kann dieser Verlauf mit dem folgenden relativ einfachen *Hybridisierungsmodell* [86]. Dabei muß allerdings ausgehend vom bisher benutzten Defektmolekülmodell die Betrachtung auf die übernächsten Nachbarn der Vakanz ausgedehnt werden. Man betrachte also einen C(111)-Liganden der Vakanz. Dieser ist von einem zur Vakanz gerichteten ausgezeichneten Hybridorbital, dem *dangling bond*, sowie von den drei äquivalenten  $sp^3$ -Hybridorbitalen umgeben, die für die rückwärtigen Bindungen zu den Si(220)-Nachbarn verantwortlich sind. Von diesem Atom aus gesehen besitzt der Defekt also  $C_{3v}$ -Symmetrie, was sich auch im nicht verschwindenden anisotropen Anteil  $b$  der Hyperfeinaufspaltung manifestiert. Die zentrale Idee des *Hybridisierungsmodells* ist nun die folgende:

- Jedes der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale läßt sich in folgender Form darstellen:

$$|i\rangle = \alpha_i|s\rangle + \beta_i|p_z\rangle + \gamma_i|p_x\rangle + \delta_i|p_y\rangle \quad (i = 1, \dots, 4)$$

Die Koeffizienten sind dabei so zu wählen, daß die Orthogonalitätsrelationen erfüllt werden, d.h. das Skalarprodukt zweier verschiedener Hybridorbitale muß verschwinden:  $\langle i|j\rangle = 0$  für  $i \neq j$ .

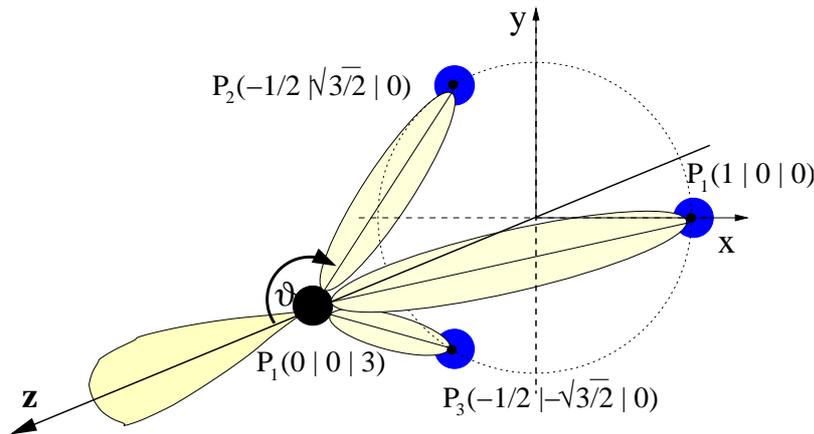
Das betrachtete *dangling bond* sei entlang der z-Achse ausgerichtet. Dementsprechend verschwinden dessen  $p$ -artigen Anteile in  $x$ - und  $y$ -Richtung:

$$|0\rangle = \alpha_0|s\rangle + \beta_0|p_z\rangle$$

Da die verbleibenden drei Orbitale, die die rückwärtigen Bindungen beschreiben, äquivalent sind, besteht zwischen deren Koeffizienten ein fester Zusammenhang. Unter der Annahme, daß die Hybridorbitale exakt entlang der Bindungen ausgerichtet sind, führen einfache geometrische Überlegungen zur relativen Lage der drei Atome  $i = 1, 2, 3$  in der Ebene der (220)-Liganden (siehe Abbildung 4.4)<sup>3</sup> auf folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \alpha_1|s\rangle - \beta_1|p_z\rangle + \gamma_1|p_x\rangle \\ |2\rangle &= \alpha_1|s\rangle - \beta_1|p_z\rangle - \frac{1}{2}\gamma_1|p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\delta_1|p_y\rangle \\ |3\rangle &= \alpha_1|s\rangle - \beta_1|p_z\rangle - \frac{1}{2}\gamma_1|p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}\delta_1|p_y\rangle \end{aligned}$$

<sup>3</sup>Z.B. ergibt sich das negative Vorzeichen vor  $\beta_1$  aus der Überlegung, daß die drei rückwärtigen Orbitale im Gegensatz zum *dangling bond*  $p$ -Anteile in *negativer* z-Richtung aufweisen.



**Abbildung 4.4:** Zum Hybridisierungsmodell: Vom schwarz eingezeichneten Liganden  $P_1$  aus betrachtet besitzt eine Vakanz  $C_{3v}$ -Symmetrie. Das zur Vakanz ausgerichtete *dangling bond*-Orbital zeichnet die  $z$ -Achse aus. Zu dieser Achse schließen die drei rückwärtigen Bindungen einen Winkel  $\vartheta_0$  ein.

Die geforderte Orthogonalität dieser Orbitale untereinander, sowie deren Orthogonalität zum *dangling bond* wird durch folgende Nebenbedingungen sichergestellt:

$$\begin{aligned}\langle 1|2\rangle &= \alpha_1^2 + \beta_1^2 - \frac{1}{2}\gamma_1^2 = 0 \\ \langle 0|1\rangle &= \alpha_0\alpha_1 - \beta_0\beta_1 = 0\end{aligned}$$

Da die Hybridorbitale  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  und  $|3\rangle$  äquivalent sind, liefern die hier noch fehlenden Skalarprodukte keine weiteren Informationen. Desweiteren besteht zwischen den Koeffizienten  $\beta_1^2$  und  $\gamma_1^2$  der folgende Zusammenhang (geometrische Überlegung, siehe Abbildung 4.4):

$$\tan \vartheta_0 = \frac{\gamma_1}{\beta_1} \quad (4.3)$$

$\vartheta_0$  bezeichnet dabei den Winkel, den das *dangling bond* Orbital am Liganden  $P_0$  mit den übrigen Orbitalen einschließt. Setzt man hier die aus der Orthogonalitätsbedingung folgenden Relationen ein, so ergibt sich schließlich nach Einführung des Hybridisierungsgrads  $\lambda^2 = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0^2}$ :

$$\tan \vartheta_0 = \sqrt{2(\lambda^2 + 1)} \quad (4.4)$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel  $\vartheta_0$  (siehe Abbildung 4.4) und dem Hybridisierungsgrad  $\lambda^2$  des *dangling bonds*. Die in der Abbildung zu Tabelle 4.1 aufgetragenen Magnetisierungsdichte ist praktisch ausschließlich im *dangling bond*  $|0\rangle$  lokalisiert. In einem einfachen LCAO-Bild werden dann die Hyperfeinparameter am  $^{13}\text{C}$  (111)-Liganden aber nur durch die Koeffizienten  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  bestimmt und es gilt der folgende Zusammenhang [1]:

$$\lambda^2 = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0^2} = \frac{20\pi}{3} \frac{|\psi(0)|_s^2 b}{\langle r^{-3} \rangle_p a} = k_{MP} \cdot \frac{b}{a} \quad (4.5)$$

Üblicherweise werden nach Morton und Preston (1965) die noch unbekannt Parameter  $|\psi(0)|_s^2$  und  $\langle r^{-3} \rangle_p$  an freien *neutralen Atome* berechnet [87]. Im Falle von Kohlenstoff führt dies auf  $k_{MP} = 35.1$ , für Silizium ergibt sich ein Wert von  $k_{MP} = 39.8$ . Der Hybridisierungsgrad  $\lambda^2$  ist dann über den Quotienten aus dem anisotropen Anteil  $b$  und dem isotropen Anteil  $a$  der Hyperfeinaufspaltung an den  $^{13}\text{C}$  (111)-Liganden bestimmbar. Wegen Gleichung (4.4) gilt dies dann aber auch für den Winkel  $\vartheta_0$  zwischen den Orbitalen. Mit anderen Worten: Das Hybridisierungsmodell liefert ausgehend von den experimentell ermittelten Hyperfeinparametern Aussagen zur Defektgeometrie: Man nehme an, daß die übernächsten Nachbarn nahezu unverschoben bleiben, sich die Relaxation also weitgehend auf die nächsten Nachbarn der Vakanz beschränkt. Dann führen elementare geometrische Überlegungen zu folgender Abhängigkeit der relativen Verschiebung der Liganden vom Bindungswinkel  $\vartheta_0$ :

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{2\sqrt{2}}{\tan \vartheta_0} \right] \quad (4.6)$$

Nach Einsetzen des oben entwickelten Ausdrucks für die Abhängigkeit des Winkels  $\vartheta_0$  vom Hybridisierungsgrad  $\lambda^2$  ergibt sich schließlich:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\lambda^2 + 1}} \right] \quad (4.7)$$

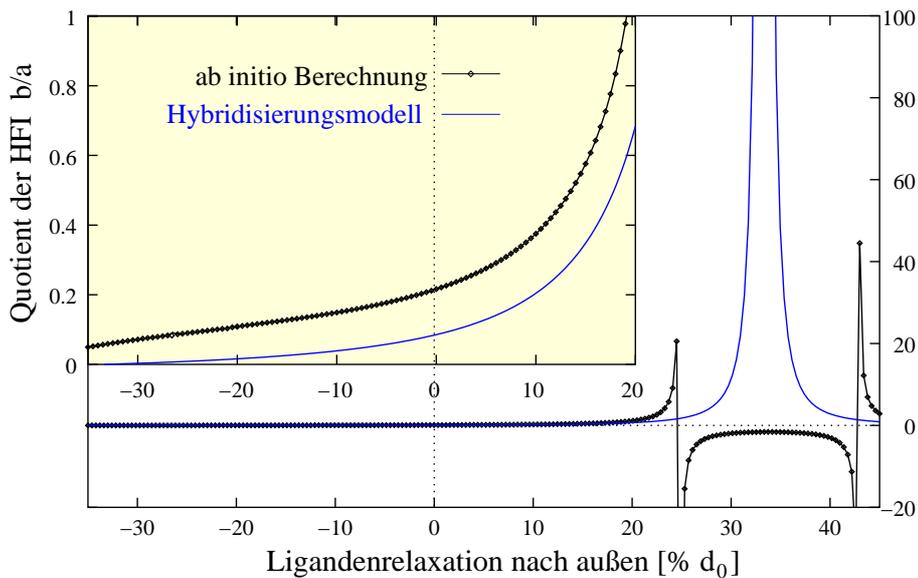
Unter der Annahme verschwindender Relaxation der übernächsten Nachbarn, ist aus den gemessenen Hyperfeinaufspaltungen die Ligandenrelaxation abschätzbar. In der Vergangenheit wurde dieses Modell mit unterschiedlichem Erfolg zur Auswertung von Hyperfeinparametern von verschiedenen Systemen angewendet. Während die Gültigkeit des Modells in *Elementhalbleitern* nicht prinzipiell in Frage gestellt wurde, konnten Edwards und Fowler (1990) zeigen, daß Gleichung (4.7) im Zusammenhang mit dem  $E'$ -Zentrum in  $\text{SiO}_2$ , dem Pb-Defekt an Si/SiO<sub>2</sub> Grenzflächen, sowie einigen Radikalen zu erheblichen Widersprüchen führt, die im wesentlichen auf einen ( $s \rightarrow p$ )-Übertrag der Ladungsdichte aufgrund *ionischer Bindung* zurückgeführt wurden [88]. Ausgehend von diesen Beobachtungen, stellt sich natürlich nun die Frage, ob in einem Material mit einem relativ starken Anteil an ionischer Bindung wie SiC, das Hybridisierungsmodell überhaupt zu qualitativ richtigen Abschätzungen für die Ligandenrelaxation führen kann. Um dieses zu überprüfen, bietet es sich zunächst einmal an, Gleichung (4.7) nach dem Hybridisierungsverhältnis  $\lambda^2$  aufzulösen,

$$\lambda^2 = \frac{4}{\left(3\frac{\Delta d}{d_0} - 1\right)^2} - 1 \quad (4.8)$$

und damit allein mittels des Hybridisierungsmodells einen Schätzwert für den Quotienten  $\frac{b}{a}$  aus anisotroper und isotroper HFI an den Liganden zu ermitteln:

$$\frac{b}{a} = \frac{3}{20\pi} \frac{\langle r^{-3} \rangle_p}{|\psi(0)|_s^2} \lambda^2 = k_{MP} \cdot \left[ \frac{4}{\left(3\frac{\Delta d}{d_0} - 1\right)^2} - 1 \right] \quad (4.9)$$

Interessant sind zunächst die qualitativen Aussagen des Modells: Bleiben alle Ato-

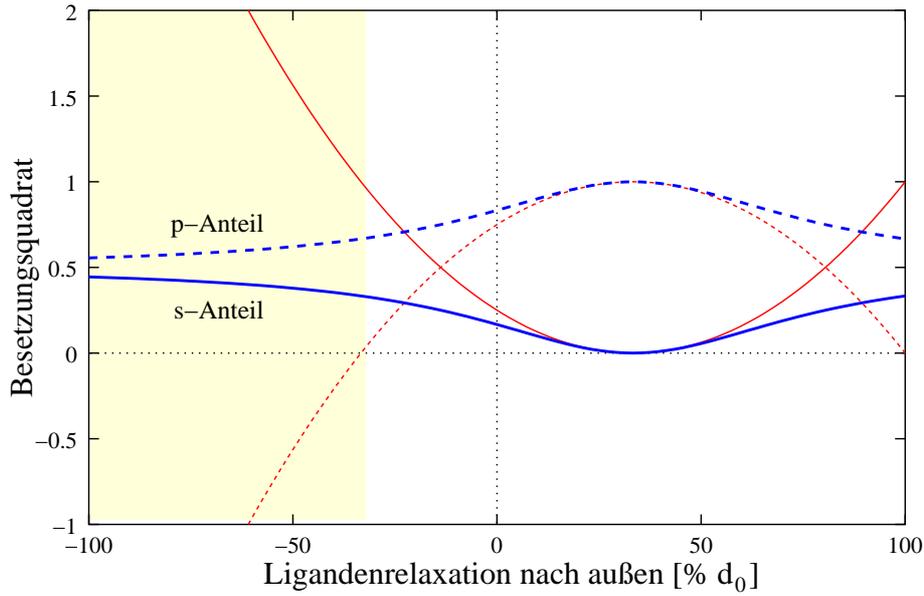


**Abbildung 4.5:** Quotient  $b/a$  der berechneten Hyperfeinparameter im Vergleich mit den Vorhersagen des Hybridisierungsmodells: Das links oben eingefügte Bild besitzt dabei im Vergleich zum Hintergrund eine um den Faktor 85 gestreckte Ordinate.

me auf ihren idealen Kristallpositionen, so liefert dies bei einem Hybridisierungsgrad von  $\lambda^2 = 3$  (ideale  $sp^3$ -Hybridisierung) ein Verhältnis der Hyperfeinparameter von  $\frac{b}{a} = 1/17.55$ . Größere Werte von  $\lambda^2$  lassen auf eine Relaxation nach außen, für kleinere Werte als 3 wird dagegen eine nach innen gerichtete Relaxation vorausgesagt. Wie man leicht sieht, sagt das Hybridisierungsmodell das Verschwinden der isotropen HFI für eine 33.3% nach außen gerichtete Verschiebung der Liganden voraus, was sich im Quotienten  $\frac{b}{a}$  durch eine Singularität 2. Ordnung äußert (siehe Abbildung 4.5). Bei einer Relaxation um 33.3% nach innen dagegen, wechselt  $\lambda^2$  das Vorzeichen. Vergleicht man den sich aus Gleichung (4.9) ergebenden Verlauf der Kurve mit den Werten für  $\frac{b}{a}$ , die mit Hilfe des LMTO-ASA-Verfahrens selbstkonsistent berechnet wurden, so fallen sofort zwei qualitative Unterschiede auf:

- Im Bereich um die tetraedrische Anordnung der Atome ( $\frac{\Delta d}{d_0} = 0$ ) und zunehmend für weiter von der Ligandenebene wegführende Verschiebungen wird der Quotient  $\frac{b}{a}$  vom Modell deutlich zu klein erwartet.
- Die vorhergesagte Singularität tritt zwar tatsächlich auf. Es handelt sich dabei allerdings nicht um einen Pol 2. Ordnung. Vielmehr sind *symmetrisch* um die erwartete doppelte Singularität zwei Polstellen 1. Ordnung zu beobachten.

Die letzte Abweichung läßt sich folgendermaßen anhand der Abbildung 4.5 und der Abbildung zu Tabelle 4.1 erklären: Das Minimum der isotropen Hyperfeinaufspaltung  $a$  wird also tatsächlich wie vom Modell vorhergesagt bei einem Wert von +33% angenommen. Allerdings nimmt  $a$  dabei negative Werte an. Ein solcher Vorzeichenwechsel ist aber mit dem Hybridisierungsmodell ( $\frac{b}{a} = \frac{1}{k_{MP}} \lambda^2$ ) nicht vereinbar. Ein Grund für diese Abweichung liegt darin, daß das Modell natürlich nur Beiträge des *dangling bond* Orbitals und somit der  $t_2$ -artigen Gapzustände berücksichtigt. Gemäß unseren *all electron*-Berechnungen führt aber allein die Polarisation der Elektronen



**Abbildung 4.6:** Zur Anwendbarkeit des Hybridisierungsmodells: Dargestellt sind die Besetzungswerte  $\alpha_0^2$  (s-Anteil, durchgezogene Linien) und  $\beta_0^2$  (p-Anteil, gestrichelte Linien). Das ursprüngliche Modell (rote, dünne Kurven) bricht für über 33.3% nach innen gerichtete Relaxationen zusammen: Im farblich hinterlegten Bereich existiert dann keine Lösung. Erst die Modifizierung (blaue, fettgedruckte Kurven) liefert beschränkte, immer positive Werte.

in den abgeschlossenen inneren Schalen, die sogenannte Core-Polarisation, zu einem negativen Beitrag zur isotropen HFI, der die Werte nahezu unabhängig von der Defektgeometrie um 25 MHz absinken und damit auch negativ werden lässt. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei solch extrem großen Relaxationen die von uns verwendete Nächste-Nachbar-Näherung für die Änderung der Strukturkonstanten keine sinnvolle Beschreibung mehr darstellt und zu Ungenauigkeiten oder gar Artefakten führt. Da bisher kein anderes Verfahren eine derartige Betrachtung möglich machte, ist ein Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten nicht möglich — eine abschließende Bewertung dieses Sachverhalts daher ebenfalls nicht.

Einen ersten Hinweis auf eine Ursache der Abweichung für nach innen gerichtete Relaxationen liefert der Zusammenbruch des Hybridisierungsmodells für Relaxationen die einen Wert von  $-33.3\%$  überschreiten, wie auch Abbildung 4.6 zu entnehmen ist: Für Winkel  $\vartheta_0$  zwischen der positiven z-Achse und den Orbitalen, die einen Wert von  $125.26^\circ$  überschreiten ist die geforderte Orthogonalität der rückwärtigen Orbitale untereinander in der einfachen  $|s\rangle, |p_i\rangle$  Basis nicht mehr gewährleistet, denn aus ihr folgt unmittelbar:

$$\alpha_1^2 = \frac{1}{2}\gamma_1^2 - \beta_1^2 = \underbrace{\left(\frac{1}{2}\tan^2\vartheta_0 - 1\right)}_{\geq 0} \beta_1^2 \geq 0 \quad (4.10)$$

Die Orthogonalität kann offensichtlich nur durch eine erweiterte Basis, d.h. durch Zumischung von Anteilen höherer Drehimpulse (z.B. *d*-Elektronen) aufrecht erhalten werden. Diese Anteile werden hier pauschal zu einem Beitrag  $\mu_1^2$  zusammenge-

faßt. Dieser Beitrag wird aber sicherlich mit wachsendem *gemeinsamen*  $|p_z\rangle$ -Anteil, d.h. mit zunehmender Entfernung des verschobenen Atoms von der Ligandenebene, stetig zunehmen. Es bietet sich daher an, ansatzweise eine Abhängigkeit der Form  $\mu_1^2 = \mu_0^2 \beta_1^2$  anzunehmen, denn so ergibt sich als modifizierte Orthogonalitätsbedingung:

$$\alpha_1^2 = \frac{1}{2}\gamma_1^2 - \beta_1^2 + \mu_1^2 = \underbrace{\left(\frac{1}{2}\tan^2\vartheta_0 - 1 + \mu_0^2\right)}_{\geq 0 \text{ für alle } \vartheta_0, \text{ falls } \mu_0^2 \geq 1} \beta_1^2 \quad (4.11)$$

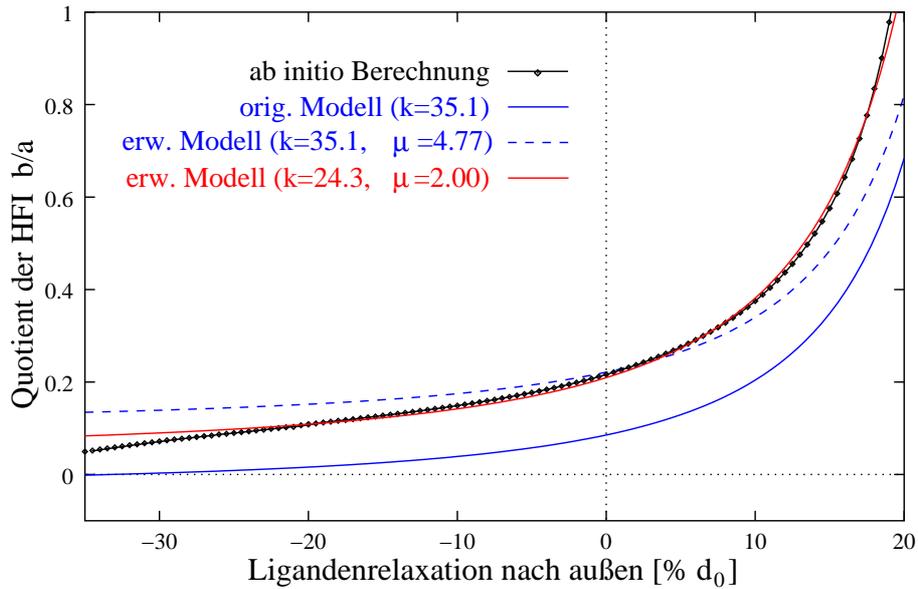
Wählt man also als Konstante  $\mu_0^2 \geq 1$ , dann ist die Orthonormalität der rückwärtigen  $sp^3$ -Hybridorbitale für alle Winkel  $\vartheta_0$  erfüllbar. Das auf diese Weise modifizierte Hybridisierungsmodell vermeidet also tatsächlich den Zusammenbruch des Modells für starke nach innen gerichtete Ligandenrelaxationen, wie auch Abbildung 4.6 zu entnehmen ist. Dort wurde zur Berücksichtigung höherer Drehimpulse  $\mu_0^2 = 2.00$  gewählt. Diese Erweiterung des Modells führt aber zwangsläufig auf einen zu modifizierenden Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\vartheta_0$  und dem Hybridisierungsgrad  $\lambda^2$ :

$$\tan\vartheta_0 = \sqrt{2(\lambda^2 + 1 - \mu_0^2)} \quad (4.12)$$

Man gelangt also durch die Erweiterung des Modells (Berücksichtigung einer Zumischung von höheren Bahndrehimpulsanteilen an den Bindungen) zu folgendem Schätzwert für die Ligandenrelaxation:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\lambda^2 + 1 - \mu_0^2}} \right] \quad (4.13)$$

Benutzt man diese Formel, so ergibt sich mit dem für Kohlenstoff üblichen Parameter  $k_{MP} = 35.1$  sowie  $\mu_0^2 = 4.77$  über die experimentell in ENDOR ermittelten Hyperfeinparameter ( $\lambda^2 = 10.36$ ) für das hier betrachtete Beispiel einer negativen Si-Vakanz in kubischem SiC eine um 11.5% nach außen gerichtete Ligandenrelaxation. Dies ist deutlich weniger als der Wert, den das ursprüngliche Modell lieferte (13.6%), und entspricht somit schon eher dem Wert, der sich aus unseren *ab initio*-Berechnungen (6.1% nach außen, siehe Tabelle 4.1) ergibt. Betrachtet man allerdings in Abbildung 4.7 den auf diese Weise vorhergesagten Verlauf des Quotienten  $\frac{b}{a}$ , so sind deutliche Unterschiede in der Steigung der Kurve erkennbar. Eine optimale Übereinstimmung wird aber erreicht, wenn für  $k_{MP}$  ein Wert von 24.3 gewählt wird, was dann zudem zu einem etwas moderateren Wert von  $\mu_0^2 = 2.00$  führt. Erklärbar ist dieser, gegenüber dem für die freien neutralen Atome um einen Faktor von 1.4 kleiner zu wählende Wert für  $k_{MP}$ , durch den in SiC relativ großen ionischen Charakter der Bindung. Es kommt dabei zu einem Ladungsüberschuß an den C-Atomen (Transfer von ca. 0.65 Elektronen vom Si zum C-Atom). Die gegenüber dem neutralen Atom überzähligen Elektronen können aber nur die freien  $p$ -artigen Orbitale besetzen, was einen erhöhten Parameter  $\langle r^{-3} \rangle_p$  und somit einen kleineren Wert für die Proportionalitätskonstante  $k_{MP}$  zur Folge hat. Verwendet man also zur Berechnung des Hybridisierungsgrads die Parameter für den ionischen Fall (rote Kurve), so weist das erweiterte Hybridisierungsmodell in einem erstaunlich großen Bereich



**Abbildung 4.7:** Quotient  $b/a$  der berechneten Hyperfeinparameter im Vergleich mit den Vorhersagen der verschiedenen Hybridisierungsmodelle.

(bis zu einer Verschiebung der Liganden um 20% nach innen oder außen) sehr gute Übereinstimmung mit der Kurve aus unseren *ab initio* Berechnungen auf.

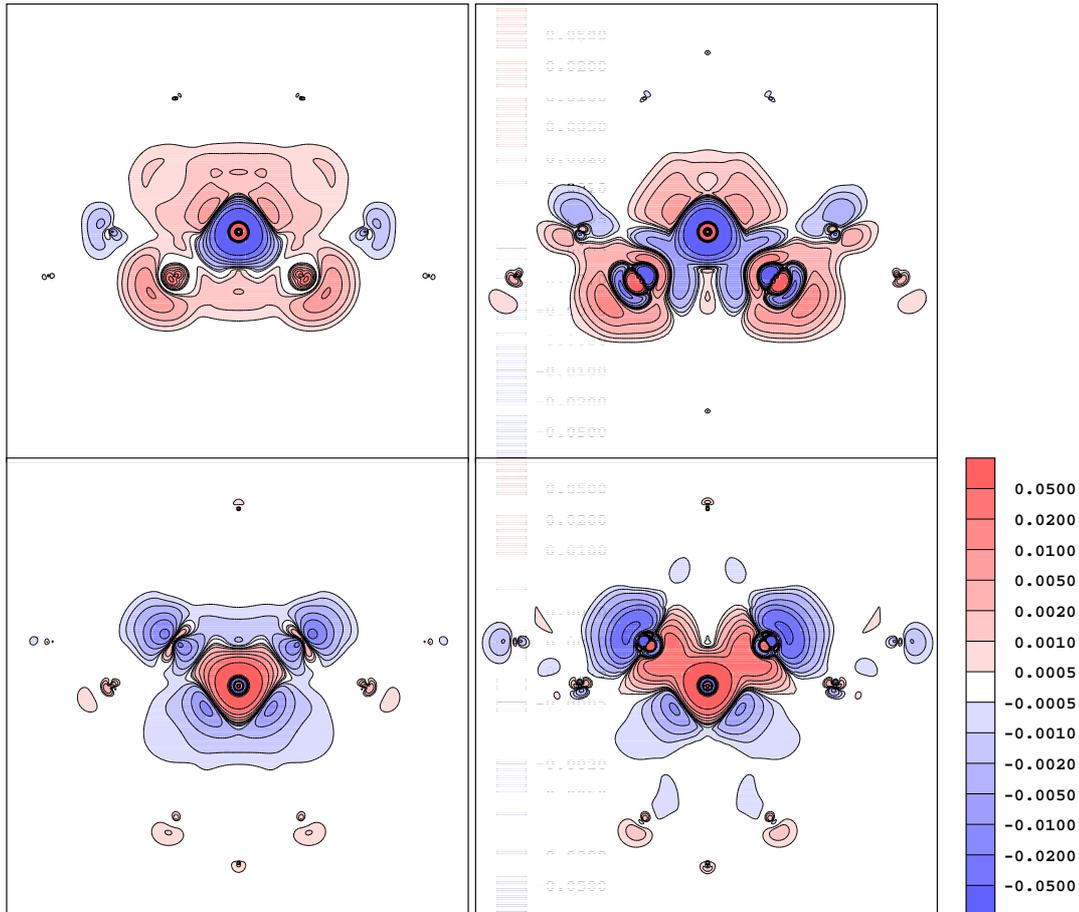
Mit Hilfe des modifizierten Hybridisierungsmodells lassen sich also für die negative Silizium-Vakanz in 3C-SiC die von uns berechneten Abhängigkeiten der Hyperfeinparameter von der Ligandenrelaxation verstehen. Inwieweit mit diesem Modell ausgehend von den experimentellen Daten quantitativen Aussagen, insbesondere hinsichtlich eines Schätzwerts für eine Ligandenrelaxation (4.13), für verschiedenste Defekte in unterschiedlichen Materialien möglich sind, kann an dieser Stelle anhand nur eines Beispiels natürlich nicht abschließend geklärt werden. Insbesondere die Materialabhängigkeit des Parameters  $\mu_0^2$  ist im Verlauf dieser Arbeit noch an weiteren Beispielen zu überprüfen.

### 4.3 Zur Genauigkeit der Gesamtenergie

Bisher konnte gezeigt werden, daß das *erweiterte* LMTO-ASA Verfahren für die Si-Vakanz in 3C-SiC Geometrien liefert, bei denen die Hyperfeinparameter erstaunlich gut mit dem Experiment übereinstimmen. Zudem läßt sich die Stärke der Ligandenrelaxation zwanglos in die Ergebnisse anderer veröffentlichter Arbeiten einordnen. Ziel eines jeden Verfahrens zur Beschreibung von relaxierten atomaren Strukturen sollte es aber sein, die *Krümmung der Gesamtenergiehyperfläche* eines System in einer *möglichst großen Umgebung um die Gleichgewichtskonfiguration* zuverlässig zu beschreiben – schließlich bestimmt der Gradient dieser Fläche die auf die Atome wirkenden Kräfte. Leider ist diese Energiehyperfläche aber nur in unmittelbarer Nähe zur Gleichgewichtslage der Atome über Schwingungsspektren direkt dem Experiment zugänglich. Zur Entwicklung eines neuen Verfahrens bleibt daher nichts anderes übrig, als einen Vergleich mit anderen theoretischen Verfahren durchzuführen. Leider ist aber auch dies nicht ohne weiteres möglich, da in der Literatur üblicherweise nur die relaxierte Geometrie beschrieben wird. Schon die Angabe der Absenkung der Gesamtenergie gegenüber der unrelaxierten Struktur ist eine Seltenheit. Genauere Informationen über die Energiehyperfläche sind praktisch überhaupt nicht erhältlich. Da man aber nicht auf einen solchen Vergleich verzichten sollte, wurden zusätzliche Referenzrechnungen mit dem DFTB Verfahren<sup>4</sup> durchgeführt und die Betrachtung auf die Antisites in 3C-SiC ausgedehnt:

Während die Si-Vakanz nur eine schwache, nach außen gerichtete Ligandenrelaxation aufweist, sind (neutrale) Antisites in 3C-SiC Defekte, die starke, aber ebenfalls  $T_d$ -Symmetrie erhaltende Relaxationen in entgegengesetzten Richtungen aufweisen [89]. Jahn-Teller-Verzerrungen sind für deren neutrale Ladungszustände nicht zu erwarten, da sämtliche Defektniveaus komplett mit Elektronen gefüllt sind. Bei der Kohlenstoff-Antisite  $C_{Si}^0$  wurde von einer um 11% nach innen gerichteten Verschiebung der C-Liganden berichtet (DFTB: 11.5 % bei einer Energieabsenkung von  $\Delta E=1.58$  eV), wohingegen sich bei  $Si_C^0$  die Si-Liganden um 14% nach außen bewegen (DFTB: 13.8 % bei einer Energieabsenkung von  $\Delta E=3.69$  eV). In guter Übereinstimmung mit diesen Werten ergibt sich im erweiterten LMTO-ASA-Verfahren: -11% für  $C_{Si}^0$  ( $\Delta E=0.89$  eV) und +12% für  $Si_C^0$  ( $\Delta E=2.74$  eV). In Abbildung 4.8 sind die berechneten induzierten Teilchendichten beider Antisites in SiC abgebildet, und zwar sowohl für die relaxierte als auch für die unrelaxierte Defektgeometrie. Schon aus dem Bild für die unrelaxierten Strukturen lassen sich dabei die unterschiedlichen Relaxationen erklären: Für  $Si_C$  wird im Bereich um das zentrale Si-Atom, also im Bereich der Bindung an dessen Liganden, Ladung entfernt, obwohl oder gerade weil ein Si-Atom einen wesentlich größeren kovalenten Radius als Kohlenstoff besitzt. Dies deutet auf eine deutliche Abschwächung der Bindung hin — die Liganden bewegen sich vom Zentralatom weg. Durch die Ligandenrelaxation wird dieser Effekt noch einmal deutlich verstärkt. Ausgehend von der Bindungslänge in SiC (1.888 Å) verlängert sich damit die Si-Si Bindungslänge der Si-Antisite auf 2.15 Å also deutlich in Richtung der 2.53 Å, die als Bindungslänge in Silizium bekannt

<sup>4</sup>Die Wahl fiel aus zweierlei Gründen auf das Tight-Binding Verfahren DFTB: Die Rechnungen waren relativ aufwendig (für jeden Punkt auf der Gesamtenergiehyperfläche muß die elektronische Struktur optimiert, d.h. in Selbstkonsistenz berechnet werden), so daß hier die Effizienz des Referenzverfahrens nicht außer acht gelassen werden darf.

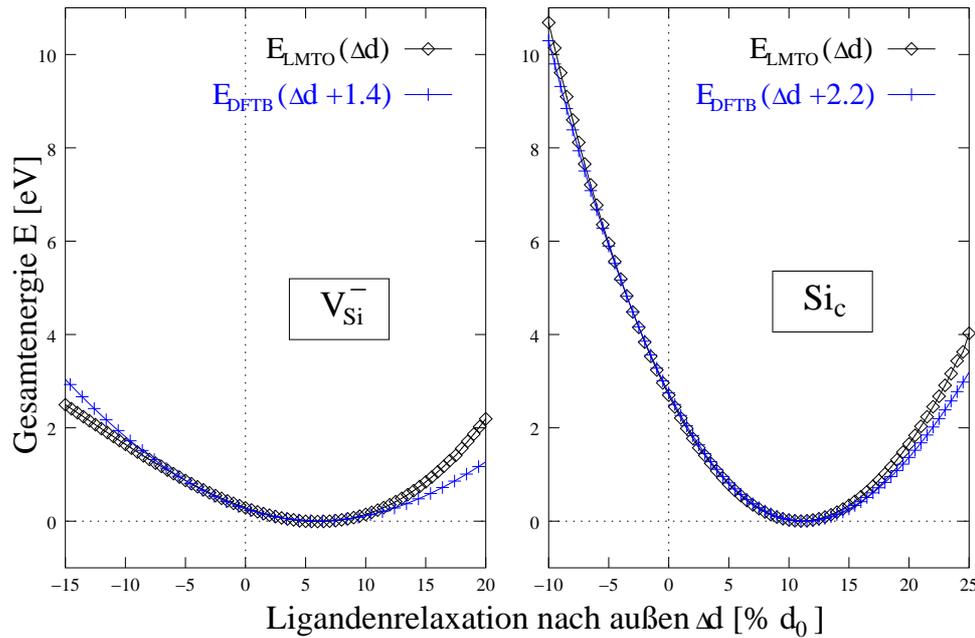


**Abbildung 4.8:** Induzierte Teilchendichten in der (110)-Ebene für die  $\text{Si}_C$ -Antisite (obere Abbildungen) und für die  $\text{C}_{\text{Si}}$ -Antisite (unten). Links sind jeweils die Dichteplots für die unrelaxierten Defekte, rechts die für die relaxierte Gleichgewichtsgeometrie abgebildet

sind. Umgekehrt ist die Situation bei  $\text{C}_{\text{Si}}^0$ : Hier wird zusätzlich Bindungsladung induziert — insbesondere für die relaxierte Struktur, so daß die C-Liganden stärker an das C-Antisite-Atom herangezogen werden und einen C-C Abstand von 1.68 Å einnehmen. Dieser ist aber damit immer noch deutlich größer als die Bindungslänge in Diamant (1.545 Å).

Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf der (LMTO-ASA und DFTB) Gesamtenergien in Abhängigkeit von der Relaxation der (111)-Nachbarn für die negative Si-Vakanz (C-Nachbarn) sowie die neutrale Si-Antisite, die im Gegensatz zur Si-Vakanz natürlich Si-Nachbarn besitzt. Wie bereits diskutiert, liefern die beiden Verfahren unterschiedliche Werte (bis zu 2.2%) für die Ligandenrelaxationen. Verschiebt man die zu den DFTB-Ergebnissen gehörende Kurven so weit entlang der Abzisse (1.4 bzw. 2.2%, siehe Abbildung 4.9), bis deren Minima mit denen der LMTO-ASA-Berechnungen zusammenfallen, so liegen dann die beiden Energiekurven in einem weiten Bereich ( $\pm 10\%$ ) um die jeweilige Gleichgewichtsgeometrie nahezu übereinander. Obwohl beide Verfahren unterschiedliche Erwartungswerte für die Ligandenrelaxation liefern, ist die Krümmung der Gesamtenergiekurve im Gebiet um die Gleichgewichtsgeometrie nahezu identisch.

Das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren ist also offensichtlich in der Lage, die Ligan-



**Abbildung 4.9:** Verlauf der Gesamtenergiekurve für  $V_{Si}^-$  (links) und  $Si_C$  (rechts) in 3C-SiC bei symmetrieerhaltender Verschiebung der C(111)-Liganden. Die damit zu vergleichenden DFTB-Referenzkurven wurden um 1.4% ( $V_{Si}^-$ ) bzw. 2.2% ( $Si_C$ ) verschoben.

denrelaxation verschiedener Defekte im relativ stark ionischen Verbindungshalbleiter 3C-SiC zu beschreiben. Dies war allerdings nur durch die Wahl unterschiedlicher ASA-Radien für die Silizium- und Kohlenstoff-ASA-Kugeln möglich. Ohne Anpassung der ASA-Kugelradien im Sinne *gewichteter* Voronoi-Zellen ist eine Beschreibung der Relaxation innerhalb der ASA unmöglich: Bei der C-Antisite ist dann gar kein Minimum der Gesamtenergie auffindbar. Der Erfolg dieser Vorgehensweise macht hier noch einmal deutlich wie effizient und flexibel das Konzept der Voronoi-Zellen ist: Erst dadurch wird es möglich, *unter Beibehaltung der ASA* die Relaxation im Gebiet um ein Defektatom adäquat zu beschreiben. Die Ergebnisse für das in der Literatur bereits ausführlich diskutierte Problem der Si-Vakanz in SiC, geben daher auch Anlaß zur Hoffnung, daß das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren auch für *relaxierte* Defekte in Diamant zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Bevor dieses Material in den Blickpunkt rückt, bietet es sich hier noch an, die wechselseitige Beeinflussung einer Gapkorrektur zur LDA, der Gitterrelaxation und der Spinpolarisation zu untersuchen: Tabelle 4.2 beantwortet diese Frage für den Fall der Umladungsniveaus im uns schon wohlbekannten Referenzsystem  $V_{Si}^-$ : Grau hinterlegt sind dabei die Ergebnisse, bei denen alle oben genannten Effekte berücksichtigt wurden. Diese Werte stellen also gewissermaßen den besten Erwartungswert innerhalb des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens dar und werden daher im folgenden auch als „optimale“ Werte bezeichnet. Links daneben sind die berechneten Umladungsniveaus für die unrelaxierten Strukturen angegeben: Die Berücksichtigung der Gitterrelaxation führt hier nur zu minimal (0.03 bis 0.09 eV) größeren Umladungsniveaus. Erklärt werden kann dies folgendermaßen: Wie aus Tabelle (4.2) und auch bereits in Abbildung 4.3 ersichtlich, unterscheiden sich die Relaxationen von benachbarten Ladungszuständen nur wenig. Dementsprechend wirkt

sich die Absenkung der Gesamtenergie aufgrund der Ligandenrelaxation als nahezu konstante Verschiebung aus. Diese wird aber bei der Berechnung der Umladungsniveaus über die *Differenz* der Gesamtenergien eliminiert. Hier hat die Gitterrelaxation also *fast keinen Einfluß* auf die Umladungsniveaus. Man sollte sich aber an dieser Stelle davor hüten, diese Aussage ohne weiteres auf andere Defekte zu übertragen. Als Beispiel sei an dieser Stelle nur an den substitutionellen Stickstoffdefekt in Diamant verwiesen, auf den in Kapitel 5.2 kurz eingegangen wird. Dennoch verdeutlicht diese Beobachtung, warum in der Vergangenheit mit Hilfe des LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahrens auch *ohne* Berücksichtigung der Gitterrelaxation für eine Reihe von Defekten genaue Umladungsniveaus berechnet werden konnten. Rechts neben den grau hinterlegten „optimalen“ Werten sind Daten aufgetragen, zu deren Berechnung auf die Berücksichtigung der Spinpolarisation verzichtet wurde. Man sieht sofort, daß im Rahmen der numerischen Abweichungen schon dies zu den Defektgeometrien führt, die auch gemäß den LSDA-Rechnungen vorhergesagt werden. Dies verdeutlicht, daß die Kräfte *direkt* nur von den Atompositionen und den induzierten Elektronendichten, und nicht von der Magnetisierungsdichte abhängen. Hier wirkt sich die Spinpolarisation nur auf die Umladungsniveaus aus. Der  $S=3/2$  Hochspinzustand  ${}^4A_2$  der negativen Vakanz erfährt eine deutlich stärkere Energieabsenkung als die übrigen Ladungszustände. Eine deutliche Absenkung des Umladungsniveaus (0/-) sowie eine Anhebung des (-/2-) Niveaus um jeweils 0.2 eV sind die Folge, so daß insgesamt der negative Ladungszustand in einem mehr als doppelt so großen Fermi-niveau-Intervall als Grundzustand vorliegt.

Im Block rechts außen sind die entsprechenden Werte ohne Anpassung der Bandlücke an den experimentellen Wert (2.40 eV, siehe Tabelle (3.2)) gegeben. LDA liefert für die hier verwendete LMTO-ASA Basis einen Wert von 1.19 eV. Dadurch liegen die hohen Ladungszustände 3- und 4- bereits im Leitungsband. Dies stimmt mit Berechnungen in der Literatur (Superzellenmethoden) überein [85, 90], bei denen

**Tabelle 4.2:** Umladungsniveaus [eV] der Si-Vakanz in 3C-SiC: Einfluß von Ligandenrelaxation  $\Delta d$  [%  $d_0$ ], Spinpolarisation und Gapkorrektur (\*). Nebeneinander befindliche Blöcke unterscheiden sich gerade durch einen dieser Effekte (siehe Kopfzeile). Man beachte, daß die lokale Dichte-Näherung (LDA) eine Bandlücke von  $E_{\text{Gap}}^{\text{LDA}}=1.19$  eV liefert, also einen vom Experiment  $E_{\text{Gap}}^{\text{Exp}}=2.40$  eV deutlich abweichenden Wert. Bereits im LDA-Leitungsband befindliche Umladungsniveaus sind grau eingetragen.

| n  | Gitterrelaxation $\rightarrow$ |                            | Spinpolarisation $\leftarrow$ |             | Gapkorrektur $\leftarrow$ |             |                   |             |
|----|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|---------------------------|-------------|-------------------|-------------|
|    | LSDA*<br>$\Delta d$            | $E^{n+1/n}$<br>unrelaxiert | LSDA*<br>$\Delta d$           | $E^{n+1/n}$ | LDA*<br>$\Delta d$        | $E^{n+1/n}$ | LDA<br>$\Delta d$ | $E^{n+1/n}$ |
| -4 | 0.0                            | 2.23                       | 5.0                           | 2.26        | 5.0                       | 2.22        | 5.4               | 1.76        |
| -3 | 0.0                            | 1.87                       | 5.4                           | 1.90        | 5.4                       | 1.79        | 5.8               | 1.49        |
| -2 | 0.0                            | 1.55                       | 5.7                           | 1.58        | 5.7                       | 1.39        | 6.1               | 1.17        |
| -1 | 0.0                            | 0.78                       | 6.1                           | 0.81        | 6.0                       | 1.02        | 6.5               | 0.85        |
| 0  | 0.0                            | 0.54                       | 6.5                           | 0.60        | 6.5                       | 0.73        | 7.1               | 0.59        |
| +1 | 0.0                            | 0.34                       | 7.2                           | 0.43        | 7.2                       | 0.45        | 7.7               | 0.32        |
| +2 | 0.0                            |                            | 7.9                           |             | 7.9                       |             | 8.4               |             |

ebenfalls auf eine Korrektur der in LDA unterschätzten Bandlücke verzichtet wurde. Hier stellt sich also die Frage, ob die Korrektur der Bandlücke (Scissor-Operator-Technik) in Bezug auf Umladungsniveaus eventuell über das eigentlich Ziel hinauschießt. Mit anderen Worten: Sind diese hohen Ladungszustände 3- und 4- physikalisch möglich oder nicht? Experimentell sind zur Zeit noch keine Befunde bekannt, die diese Frage eindeutig beantworten würden. Aus theoretische Sicht könnte eine in nächster Zukunft geplante Implementierung der „LSDA+U“-Näherung zur DFT in das LMTO-ASA-Verfahren zur Beantwortung dieser Frage beitragen. Die Defektgeometrie wird allerdings von der Gapgröße nur unwesentlich beeinflusst: Bei einem Wert von  $E_{\text{Gap}}^{\text{LDA}}=1.19$  eV wird die Relaxation der Liganden für alle Ladungszustände um etwa 0.5% überschätzt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch die zu kleine Bandlücke die Anhebung des  $t_2$ -Niveaus infolge einer Relaxation nach außen, die einer weiteren Relaxation entgegenwirkt, unterschätzt wird.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß beim hier diskutierten Beispiel der  $V_{\text{Si}}^-$  in kubischem SiC der Einfluß der in Tabelle 4.2 beschriebenen Effekte auf die Umladungsniveaus von rechts nach links abnimmt. Noch wichtiger erscheint aber an dieser Stelle, daß weder die Gapkorrektur noch insbesondere die Spinpolarisation unmittelbaren Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrie der Defekte haben. Gerade durch letzteres wird es möglich, die Geometrieoptimierung effizient durchzuführen: Die Gesamtenergieminimierung kann in vielen Fällen<sup>5</sup> zunächst in LDA, also unter Vernachlässigung der Spinpolarisation erfolgen. Erst danach wird eine Berücksichtigung der Spinpolarisation in LSDA erforderlich, was insgesamt eine *Halbierung des Rechenaufwands* bedeutet.

---

<sup>5</sup>Dabei muß bei den spinunpolarisierten Rechnungen allerdings darauf geachtet werden, daß die Besetzung der irreduziblen Darstellung (abgesehen vom Spin), den spinpolarisierten Rechnungen entsprechen.



## Diamant

Diamant als Material weist extreme physikalische Eigenschaften auf [91]: Extreme Härte (Mohs 10), ein hoher Brechungsindex (2.5), hohe Wärmeleitfähigkeit ( $20 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), mehr als viermal so hoch wie die von Kupfer) und interessante elektronische Eigenschaften, wie eine große Bandlücke von 5.49 eV, sollten Diamant neben seiner Attraktivität als Schmuckstein daher auch zu dem Material der Wahl für optoelektronische Bauelemente machen. Die Grundvoraussetzung für eine technologische Nutzung von Halbleiterkristallen ist aber die technologische Beherrschung sowohl einer *p*-Typ als auch einer *n*-Typ Dotierung dieser Materialien. Während *p*-Typ dotierter Diamant sehr leicht durch gezielten Einbau von Bor in den Kristallverbund erreicht werden kann [92], fällt Stickstoff als natürliche erste Wahl für eine *n*-Typ Dotierung aus: Durch starke Verzerrungen zugunsten einer  $C_{3v}$ -Symmetrie — der Abstand zu einem ausgezeichneten C-Liganden vergrößert sich um bis zu 40% — weist die eigentlich als Effektiv-Massen-Defekt erwartete Störstelle ein Umladungsniveau bei etwa 1.7 eV unterhalb der Leitungsbandkante auf [93]. Als *tiefer* Defekt ist aber substitutioneller Stickstoff zur *n*-Dotierung ungeeignet, und wirkt sogar als Ladungsträgervernichter. Da aber Stickstoff *das* dominierende Fremdatom ist, besteht die Aufgabe also nicht nur darin, einen geeigneten Dotierstoff zu finden, sondern zudem N-Verunreinigungen weitgehend zu vermeiden.

Daß dies ein echtes Problem darstellt, erkennt man bereits an der üblichen Typisierung der verschiedenen Diamantmaterialien über deren Stickstoffgehalt [94]: IIa (seltener, hochreiner Diamant mit nur wenig substitutionellem N), Ib (Diamant mit erheblichem Anteil von substitutionellem N), und Ia (Diamant mit einem zur Aggregatbildung führenden sehr hohen Stickstoffgehalt von bis zu 1000 ppm). Das bisher ungelöste Problem einer *n*-Typ Dotierung erklärt, warum Diamant als Halbleitermaterial von technologisch leichter beherrschbaren Materialien wie SiC überholt wurde.

Neben Stickstoff bilden auch Vakanzen und deren Komplexe mit N-Atomen typische tiefe Defekte in Diamant. Manche beeinflussen dabei das Absorptionsverhalten der Halbleiterkristalle im sichtbaren Bereich des Spektrums (siehe Kapitel 5.2). Die Präsenz solcher tiefen Defekte ist daher ganz entscheidend für das farbliche Aussehen der Kristalle. Sie werden daher auch Farbzentren genannt [95].

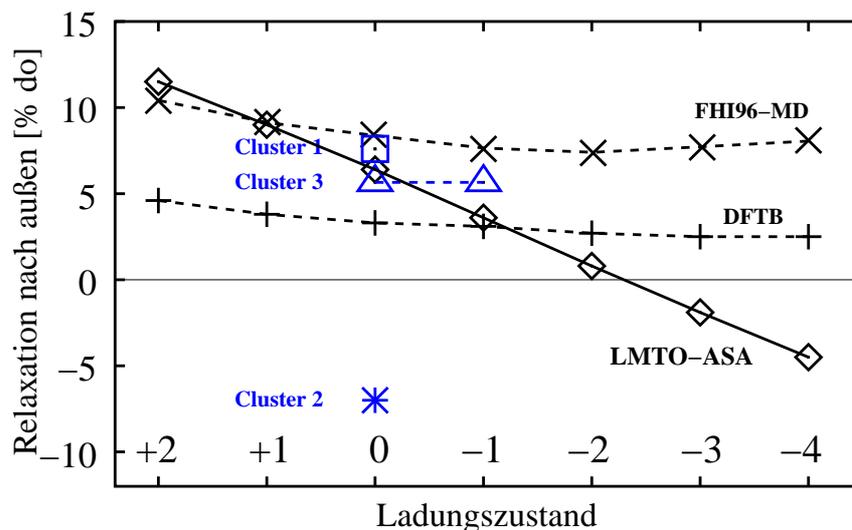
## 5.1 Die isolierte Vakanz in Diamant

Als prominenteste Farbzentren haben wohl die isolierten Vakanz zu gelten. Die Untersuchung von Vakanz in Folge von Strahlenschäden in Diamant begann bereits in den 50er Jahren [96]. 1963 wurde in elektronenbestrahltem Ila-Diamant ein später (1978) [97] mit S1 bezeichnetes Zentrum in EPR beobachtet [97]<sup>1</sup>. Ähnlich wie bei der negativen Vakanz in SiC konnte die Frage nach dem Gesamtspin des Zentrums erst durch ENDOR-Messungen festgestellt werden [98]. Zunächst wurde von einem Signal mit  $S=1/2$  ausgegangen, das daher der positiven Vakanz zugeordnet wurde. Die Bestimmung des effektiven Spins ist aber in EPR eine höchst problematische Angelegenheit, da die Feinstrukturaufspaltung sowohl für  $S=1/2$ ,  $S=1$ , als auch für  $S=3/2$  verschwindet. Anders ist die Situation in ENDOR [1]: Dort geht die Magnetquantenzahl  $m_s$  direkt in die zu messenden Resonanzfrequenzen  $h\nu = |m_s A - g_n \mu_n B|$  ein, so daß in dem hier vorliegenden Fall zweifelsfrei  $S=3/2$ , nachgewiesen werden konnte. Das S1-Spektrum war also somit eindeutig dem Grundzustand  ${}^4A_2$  der isolierten negativen Vakanz zuzuordnen [98].

Neben diesem Signal zeigten ENDOR-Untersuchungen nach Anregung mit ultraviolettem Licht ein Zentrum, das aufgrund seiner tetraedrischen Symmetrie und einem effektivem Gesamtspin von  $S=2$  nur vom angeregten metastabilen Zustand  ${}^5A_2$  der neutralen isolierten Vakanz stammen kann. Die Lebensdauer des metastabilen Zustands beträgt dabei 9 ms [99].

Theoretisch muß die Vakanz in Diamant trotz erster früherer Arbeiten[82] bis auf ihren neutralen Ladungszustand eher als unvollständig behandelt gelten. Für die negativ geladene Vakanz existiert nur eine veröffentlichte theoretische Arbeit (sie-

<sup>1</sup>Ursprünglich wurde es aber als A-Zentrum bezeichnet. Eine Beibehaltung dieser Nomenklatur hätte im Hinblick auf den  $N_2$ -Defekt eine vollständige Konfusion erzeugt.

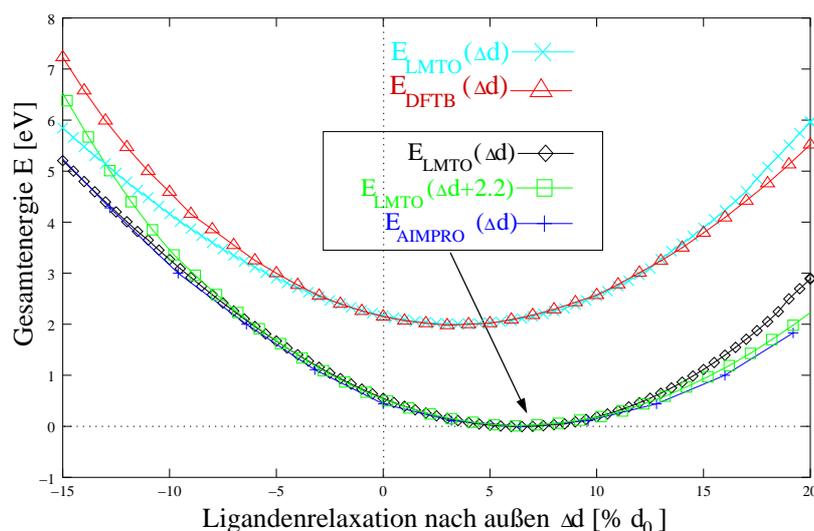


**Abbildung 5.1:** Berechnete Ligandenrelaxation in Prozent der idealen Bindungslänge (2.52 Å) – Vergleich verschiedener Verfahren. Die Literaturwerte aus Clusterrechnungen sind folgendermaßen zuzuordnen: Quadrate [100], Sterne [101] Dreiecke [102]. Zusätzliche Referenzrechnungen wurden mit Superzellenmethoden (DFTB und FHI96-MD) durchgeführt.

he Dreieck in Abbildung 5.1) [102]. Alle anderen Ladungszustände wurden vernachlässigt. Nur eine Arbeit geht dabei auf das mögliche Auftreten von Jahn-Teller-Verzerrungen ein [84]. Die anderen Arbeiten beschränken sich — teilweise motiviert durch die experimentellen Befunde — auf eine Diskussion der Vakanz in Termen der  $T_d$ -Symmetrie. Bevor die Lücke der fehlenden systematischen Betrachtung von Jahn-Teller-Verzerrungen für alle Ladungszustände in Kapitel 5.1.5 geschlossen wird, bietet sich hier zunächst eine ebenfalls auf symmetrienerhaltende Relaxationen der Liganden beschränkte Betrachtung an.

Dabei ergibt sich für die Geometrie des neutralen Ladungszustands in der Literatur kein konsistentes Bild (10% Relaxation nach innen bis 7% Relaxation nach außen). Daraus ergab sich die Notwendigkeit, neben den *ab initio* Berechnungen mit Hilfe des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens noch zusätzliche Referenzrechnungen für sämtliche Ladungszustände mit etablierten Superzellenverfahren durchzuführen.

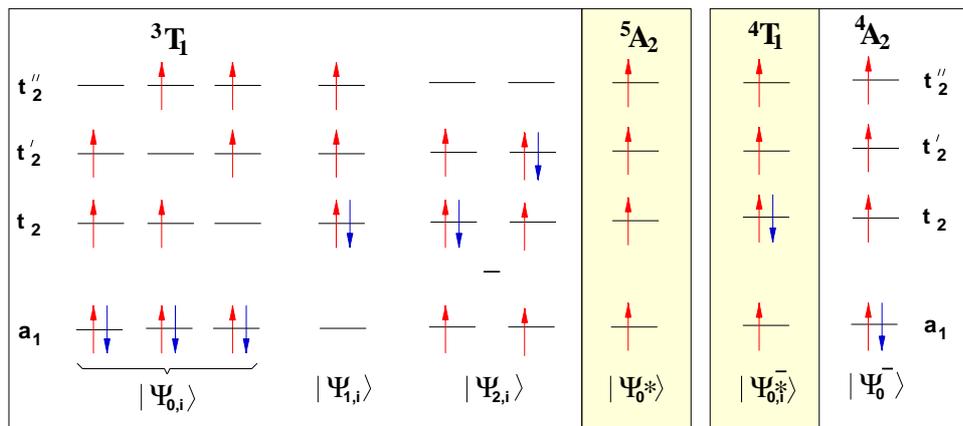
Diese liefern unterschiedliche (8% (FHI96-MD) und 3.5% (DFTB)), aber kaum ladungsabhängige Relaxation der Liganden nach außen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Breuer et al. [102] (AIMPRO), die allerdings ihrerseits nur für den neutralen und negativen Ladungszustand durchgeführt wurden. Insgesamt sind die Ergebnisse der Superzellenmethoden vergleichbar mit denen, die sich für die Si-Vakanz in SiC ergaben. Stimmen dort die Vorhersagen des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens noch sehr gut mit den Referenzwerten überein, so ist die Situation in Diamant eine völlig andere. LMTO-ASA erwartet stark vom Ladungszustand abhängige Relaxationen der Liganden. Diese reichen von einer um 11% nach *außen* gerichteten Verschiebung für den zweifach positiv geladenen Zustand bis zu einer um 4% nach *innen* gerichteten Relaxation ( $V^{4-}$ ). Gemäß unseren *ab initio* Berechnungen verkürzen die Liganden also mit zunehmend negativem Ladungszustand ihren Abstand zur eigentlichen Vakanz und somit natürlich auch ihren Abstand untereinander. Ein Effekt der im krassen Widerspruch zu den Aussagen der Superzellenverfahren steht. Dabei ist, wie man Abbildung 5.2 entnehmen kann, die Form der Energiekurven den verschiedenen Verfahren im wesentlichen gemeinsam. Im Falle



**Abbildung 5.2:** Verlauf der Gesamtenergiekurve von  $V^0$  (unten) und  $V^-$  (oben) in Diamant. Die DFTB-Referenzkurve für die neutrale Vakanz wurde um 2.2% verschoben aufgetragen.

der neutralen Vakanz fällt dabei insbesondere auf, daß das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren auch für sehr stark nach innen gerichtete Relaxationen Gesamtenergien liefert, die extrem gut (nahezu exakt) mit denen von Breuer et al. [102] übereinstimmen. Für Relaxationen nach außen steigt zwar die Gesamtenergie im Vergleich zu den Superzellenmethoden etwas stärker an. Nennenswerte Unterschiede bestehen aber „nur“ in der Lage des Minimums der Gesamtenergie für den neutralen Ladungszustand: In Abbildung 5.2 wurde die DFTB-Gesamtenergiekurve entsprechend einem Minimumsabgleich um 2.2% verschoben, um den qualitativen Verlauf, insbesondere die Krümmung der Kurven besser vergleichen zu können. Man erkennt dann tatsächlich in einem weiten Bereich um das energetische Minimum eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Es stellt sich aber dennoch die Frage, ob es sich bei der stark vom Ladungszustand abhängigen Relaxation der Liganden um ein *Artefakt des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens* handelt (dies ist bei einem neu entwickelten Verfahren natürlich zunächst einmal nicht auszuschließen) oder ob die Superzellenmethoden hier eine gemeinsame Fehldiagnose hervorbringen. Zur Beantwortung dieser Frage kann, wie bereits am Beispiel der Si-Vakanz in SiC geschehen, eine detaillierte Analyse der Hyperfeinaufspaltungen paramagnetischer Ladungszustände wertvolle Hinweise geben: Experimentell liegen, wie schon eingangs erwähnt, EPR-Signale mit aufgelöster Hyperfeinstruktur für den Grundzustand der negativen Vakanz [98] und den angeregten Zustand der neutralen Vakanz [99] vor. Es existieren also Informationen über zwei verschiedene Ladungszustände. Prinzipiell könnten bei den theoretisch ermittelten Vergleichswerten mehrere Probleme auftreten: Zum einen könnte, gerade bei einem angeregten Zustand die LSDA nicht in der Lage sein, den Zustand vernünftig zu beschreiben, d.h. *Konfigurationswechselwirkungen (CI)* könnten eine zuverlässige Vorhersage der HFI für eine gegebene Defektgeometrie verhindern. Zum anderen könnten *Jahn-Teller-Verzerrungen* die Geometrie des Defekts erniedrigen und so die HFI schon qualitativ beeinflussen. Letzteres kann aber ausgehend von den gemessenen EPR-Spektren ausgeschlossen werden: Die Spektren weisen eindeutig  $T_d$ -Symmetrie auf. Erklärt werden kann dies sehr einfach dadurch, daß *beide* Zustände



**Abbildung 5.3:** Verschiedene LSDA-Konfigurationen der neutralen (links) und negativen (rechts) Vakanz in Diamant. Die angeregten Zustände sind farblich hinterlegt. Die GZ-Konfiguration der LSDA  $a_1^2 t_2^2$  reicht nicht aus, um den  ${}^3T_1$ -Zustand korrekt zu beschreiben.

durch eine abgeschlossene  $t_2^\uparrow$ -Schale charakterisiert sind (siehe Abbildung 5.3), die die Defektgeometrie gegenüber einer Jahn-Teller-Verzerrung stabilisiert. Die Folge sind Hochspinzustände:  $^5A_2$  und  $^4A_2$ . Die abgeschlossene  $t_2^\uparrow$ -Schale und der damit verbundenen Hochspinzustand sorgen aber dafür, daß die diskutierten Konfigurationen die *einzigsten* sind, die zur Beschreibung der experimentell beobachteten Zustände möglich sind (siehe schematische Abbildung 5.3). Beide Zustände stellen also innerhalb ihres Hilbertraumes  $\mathcal{H}_{^5A_2}$  bzw.  $\mathcal{H}_{^4A_2}$ , der durch deren Vielteilchensymmetrie charakterisiert ist, den jeweiligen Grundzustand dar. Die in Tabelle 5.1 aufgeführten berechneten Hyperfeinparameter sollten also *direkt* mit den experimentellen Werten vergleichbar sein.

Betrachtet man zunächst einmal die Situation für die HFI an den nächsten Nachbarn der Vakanz, so ist die Situation in Diamant völlig analog zu der in SiC: Die bei vernachlässigter Gitterrelaxation beobachtbare Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verschwindet nahezu vollständig nach Berücksichtigung der jeweiligen Gleichgewichtsgeometrie. Dies gilt auch für den angeregten Zustand. Die Spindichten des angeregten Zustands  $^5A_2$  kann also in LSDA wie erhofft, mit der gleichen Genauigkeit beschrieben werden wie für Grundzustände.

Im Gegensatz dazu führt die in  $T_d$ -Symmetrie übliche Zuordnung des 2. Satzes von HFI zu den  $^{13}\text{C}(220)$ -Liganden zu einer Abweichung um einen Faktor 3. Bezüglich des Quotienten  $\frac{b}{a}$  der Hyperfeinparameter würde sich sogar ein Vorzeichenfehler ergeben. Diese Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten wurde schon in früheren Arbeiten festgestellt. Da in diesen Rechnungen aber der Einfluß der Gitterrelaxation noch nicht abgeschätzt werden konnte, wurde diese Diskrepanz der Verwendung einer falschen Defektgeometrie zugeschrieben. In Tabelle 5.1 ist aber zu erkennen, daß diese Diskrepanz für die Gleichgewichtsgeometrie nicht verschwindet. Sie tritt sogar noch deutlicher ausgeprägt auf. Erst nach einer Erweiterung der Betrachtung auf die fünftnächste Nachbarschale wird klar: Der jeweilige im Experiment beobachtbare 2. Satz von Resonanzen kann ausschließlich mit der Magnetisierungsdichte an den  $^{13}\text{C}(331)$ -Nachbarn, also durch eine vom eigentlichen Ort der Vakanz relativ weit entfernten Schale, erklärt werden. Man gelangt also zu einer *neuen Zuordnung des 2. Satzes der HFI zu den fünftnächsten Nachbarn*.

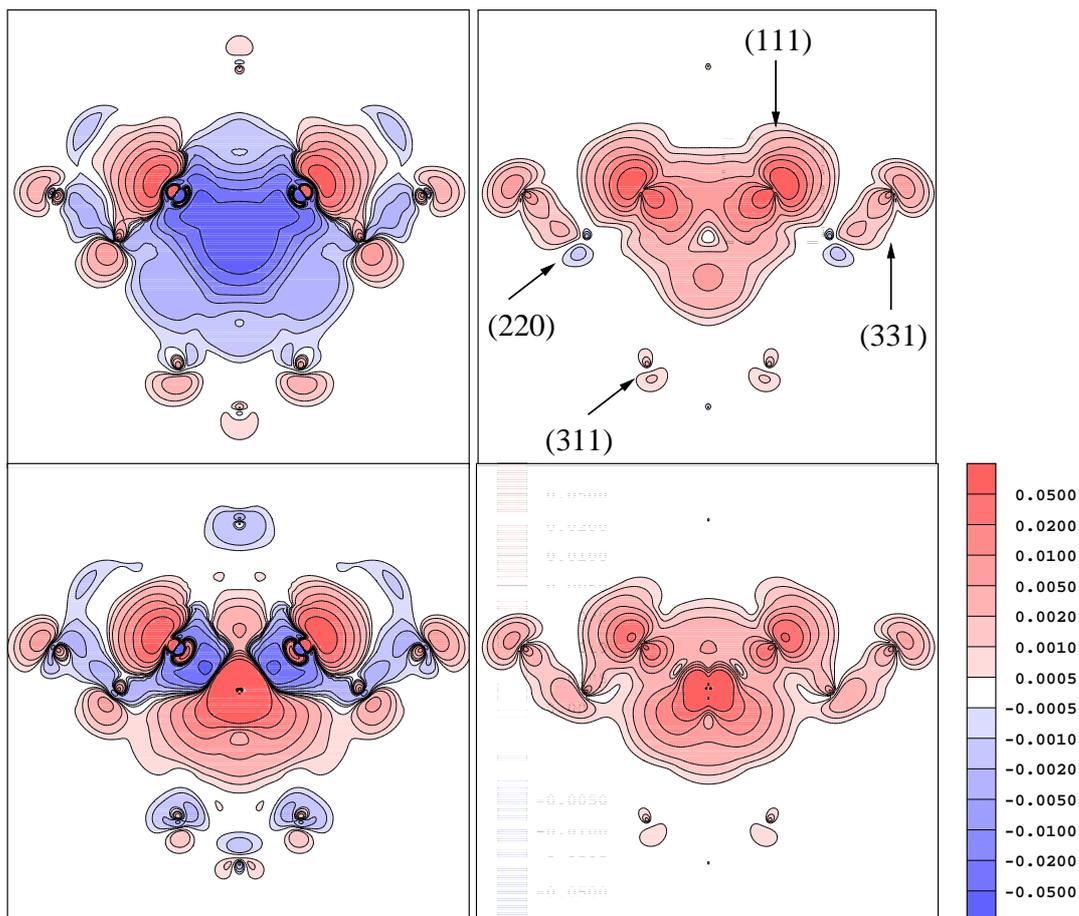
Ganz im Gegensatz zur Situation in SiC: Dort wurde die übliche Zuordnung der HFI zu den zweitnächsten Nachbarn für den analogen Defekt  $V_{\text{Si}}^-$  durch unsere *ab initio*-Berechnungen bestätigt (siehe detaillierte Angabe der Liganden-HFI in Tabelle 4.1). Daß diese Beobachtung aber nicht – wie an dieser Stelle vielleicht zu vermuten – zwangsläufig auf eine Unterscheidung zwischen Element- und Verbindungshalbleitern hinausläuft, zeigen erste aktuelle Ergebnisse zusätzlicher Betrachtungen an GaAs, auf die in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen werden soll.

**Tabelle 5.1:** Liganden-HFI verschiedener Defekte für 5 Nachbarschalen. Angegeben sind jeweils die berechneten Werte für die unrelaxierte [4, 6, 103] und die relaxierte Struktur. Die experimentellen Werte für den angeregten Zustand  ${}^5A_2$  der  $V_C^{*0}$  stammen von van Wyk et al. [99]. Dagegen lassen sich die HFI-Aufspaltungen des  ${}^4A_2$  Zustands der  $V_C^-$  in einer Arbeit von Isoya et al. [98] finden. Der berechnete isotrope HFI-Wert des  ${}^{61}\text{Ni}$ -Zentralkerns von 13.5 MHz (exp. Wert 17.1 MHz [104]) bleibt von der Ligandenrelaxation unbeeinflusst. Zusätzlich eingetragen sind Werte für  $V_{\text{Si}}^-$  in SiC (siehe auch Tabelle 4.1).

|                          | $\Delta d$<br>[% $d_0$ ] | ${}^{13}\text{C}$ (1,1,1) Ligand |              | ${}^{13}\text{C}$ (2,2,0) Ligand |       |      | ${}^{13}\text{C}$ (1,1,3) Ligand |       |      | ${}^{13}\text{C}$ (0,0,4) Ligand |       |      | ${}^{13}\text{C}$ (3,3,1) Ligand |             |             |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|-------|------|----------------------------------|-------|------|----------------------------------|-------|------|----------------------------------|-------------|-------------|
|                          |                          | a                                | b            | a                                | b     | b'   | a                                | b     | b'   | a                                | b     | b'   | a                                | b           | b'          |
| $V_C^{*0} ({}^5A_2)$     |                          |                                  |              |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |             |             |
| LSDA                     | 0.0                      | 88.0                             | 16.4         | -4.7                             | 1.20  | 0.20 | -0.5                             | 0.20  | 0.10 | -0.40                            | 0.31  | 0.09 | 5.4                              | 1.20        | 0.20        |
| LSDA                     | 6.7                      | <b>58.9</b>                      | <b>17.7</b>  | -3.5                             | 0.92  | 0.24 | 1.2                              | 0.37  | 0.25 | -0.49                            | 0.29  | 0.09 | <b>7.2</b>                       | <b>1.38</b> | <b>0.19</b> |
| Exp.                     |                          | <b>53.73</b>                     | <b>18.70</b> |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      | <b>6.36</b>                      | <b>1.20</b> | –           |
| $V_C^- ({}^4A_2)$        |                          |                                  |              |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |             |             |
| LSDA                     | 0.0                      | 126.0                            | 18.1         | -3.2                             | 1.2   | 0.3  | 0.4                              | 0.20  | 0.20 | -0.50                            | -0.30 | 0.10 | 6.7                              | 1.2         | 0.3         |
| LSDA                     | 3.6                      | <b>101.6</b>                     | <b>18.8</b>  | -2.1                             | 0.96  | 0.26 | 1.3                              | 0.36  | 0.32 | -0.55                            | -0.30 | 0.10 | <b>8.1</b>                       | <b>1.31</b> | <b>0.21</b> |
| Exp.                     |                          | <b>101.7</b>                     | <b>20.0</b>  |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      | <b>10.7</b>                      | <b>1.37</b> | <b>0.09</b> |
| $\text{Ni}_C^-$          |                          |                                  |              |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |             |             |
| LSDA                     | 0.0                      | 31.9                             | 7.7          | 7.3                              | 1.33  | 0.44 | 0.7                              | 1.20  | 0.20 | -0.33                            | 0.31  | 0.02 | 7.2                              | 1.2         | 0.3         |
| LSDA                     | 5.7                      | <b>22.8</b>                      | <b>9.0</b>   | 5.7                              | 1.17  | 0.50 | 1.2                              | 0.45  | 0.20 | -0.35                            | 0.31  | 0.02 | <b>7.9</b>                       | <b>1.01</b> | <b>0.17</b> |
| Exp.                     |                          | <b>18.85</b>                     | <b>9.32</b>  |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      | <b>8.63</b>                      | <b>1.04</b> | <b>0.05</b> |
| $V_{\text{Si}}^-$ in SiC |                          |                                  |              |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |             |             |
| LSDA                     | 0.0                      | 63.47                            | 13.72        | 4.07                             | -0.52 | 0.19 | -1.57                            | 0.11  | 0.09 | 0.13                             | -0.12 | 0.10 | 3.38                             | 1.15        | 0.04        |
| LSDA                     | 6.1                      | <b>48.71</b>                     | <b>14.22</b> | <b>6.04</b>                      | -0.23 | 0.20 | -1.33                            | -0.10 | 0.09 | 0.26                             | -0.11 | 0.10 | 3.68                             | 1.22        | 0.07        |
| Exp.                     |                          | <b>46.90</b>                     | <b>13.84</b> | <b>8.24</b>                      | –     | –    |                                  |       |      |                                  |       |      |                                  |             |             |

### 5.1.1 Einschub — der substitutionelle Ni-Defekt

Ganz ähnlich zur Situation bei den Vakanzen ist das Ergebnis für die berechnete HFI beim substitutionellen  $\text{Ni}_\text{C}^-$  in Diamant: Ni ist das am häufigsten auftretende Fremdatom unter den  $3d$ -Übergangsmetallen in Diamant. Neben Ni werden Mn, Fe, Co, sowie deren Legierungen als Katalysatoren bei der Herstellung von synthetischem Diamant [104] benutzt. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, daß zumindest minimale Restbestände dieser Materialien nach dessen Synthetisierung im Kristall verbleiben. Neben seltenen durch Co-Vakanz-Komplexe verursachten EPR-Signalen [105] wurden in der Vergangenheit aber ausschließlich durch Nickelverunreinigungen verursachte EPR-Spektren beobachtet: Schon 1984 zeigte sich ein Signal mit Gesamtspin  $S=3/2$ , das eindeutig einem isoliertem Ni-Fremdatom auf einem Gitterplatz ( $\text{Ni}_\text{C}^-$ ) zugeordnet werden konnte [104]. Später wurden noch die sog. NIRIM1/2-Zentren beobachtet und Ni auf dem Zwischengitterplatz oder einem diesen Bestandteil enthaltenden Komplex zugeordnet [106]. Erst in den letzten Jahren wurden dann Spektren diverser Ni-N-Vakanz-Komplexe diskutiert [107, 108, 109, 110]. Diese Komplexe weisen allesamt einen gemeinsamen Bestandteil auf:

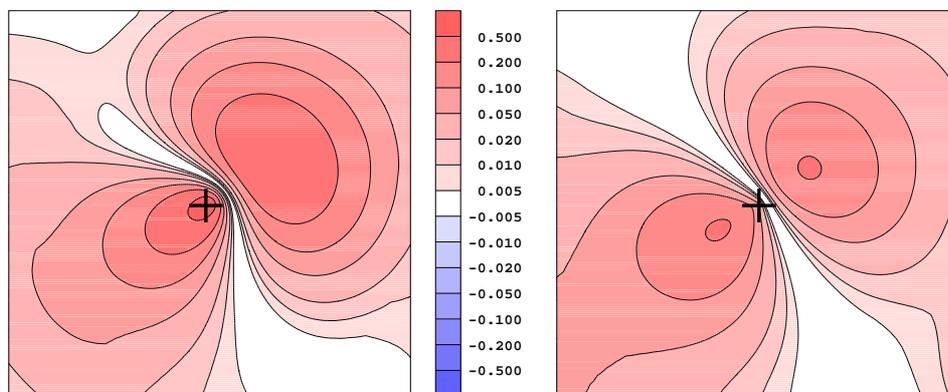


**Abbildung 5.4:** Induzierte Teilchendichte (links) und Magnetisierungsdichte (rechts) der negativen Vakanz in Diamant (oben). Schnitt durch eine (110)-Ebene. Gleiches ist in der unteren Reihe für  $\text{Ni}_\text{C}^-$  abgebildet.

Ein Ni-Fremdatom im Zentrum einer Divakanz. Die verschiedenen Komplexe unterscheiden sich dann nur noch durch unterschiedlich Substitution der C-Liganden an den Vakanzen durch N-Atome. Es ist offenkundig, daß für diese Defekte sehr starke Gitterrelaxationen zu erwarten sind. Eine detaillierte Analyse dieser Komplexe hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt, ist aber als zukünftiges Projekt geplant. Die Betrachtung in dieser Arbeit beschränkt sich auf deren Bestandteile, also Stickstoff-Vakanz-Komplexe und isolierte Ni-Defekte.

Die hier betrachtete substitutionelle  $\text{Ni}_C^-$ -Störstelle in Diamant weist eine ähnliche elektronische Struktur auf wie die schon diskutierte negative Vakanz: Die Konfiguration  $a_1^2 e^4 t_2^3$  zeichnet sich ebenfalls durch eine äußere abgeschlossene  $t_2^\uparrow$ -Schale aus, so daß die dort erfolgte Diskussion der Effekte CI und Jahn-Teller-Verzerrung hier direkt übernommen werden kann: Keiner dieser Effekte sollte hier Einfluß besitzen. Die in LSDA unter der Annahme einer die  $T_d$ -Symmetrie erhaltenden Relaxation berechneten Hyperfeinwerte sollten also ebenfalls direkt mit den experimentellen Daten vergleichbar sein, vgl. auch Abbildung 5.4:

Für die unrelaxierte Struktur sind in den berechneten Hyperfeinparametern kaum Unterschiede zwischen der zweitnächsten und der fünftnächsten Nachbarschale zu erkennen. Durch die Berücksichtigung der Gleichgewichtsgeometrie (5.7% Relaxation der Liganden nach außen) gleichen sich aber die Werte für die weit entfernte  $^{13}\text{C}(331)$ -Schale den experimentell gefundenen Daten an, wohingegen die HFI der zweitnächsten Nachbarschale sich vom experimentellen Wert entfernen. Möglicherweise ist die neue Zuordnung der HFI zu den fünftnächsten Nachbarn nicht auf die Vakanzen in Diamant beschränkt, sondern muß auf alle substitutionellen Störstellen mit  $T_d$ -Symmetrie in Diamant übertragen werden. Selbst für Defekte niedrigerer Symmetrie bedeutet dies auf jeden Fall, daß vor einer Zuordnung der HFI zu bestimmten Schalen umfangreiche Studien durchzuführen sind. Mit anderen Worten: Eine Zuordnung der HFI zu bestimmten Kernen und somit eine abschließende Modellbildung für den das gemessene Spektrum erzeugenden Defektkomplex sollte nicht allein auf der Grundlage der experimentellen Daten erfolgen, sondern erst nach entsprechender Überprüfung durch die Theorie. Mit dem *erweiterten* LMTO-ASA-Verfahren steht dabei ein Werkzeug zur Verfügung, das Daten in der dazu benötigten Genauigkeit liefert.



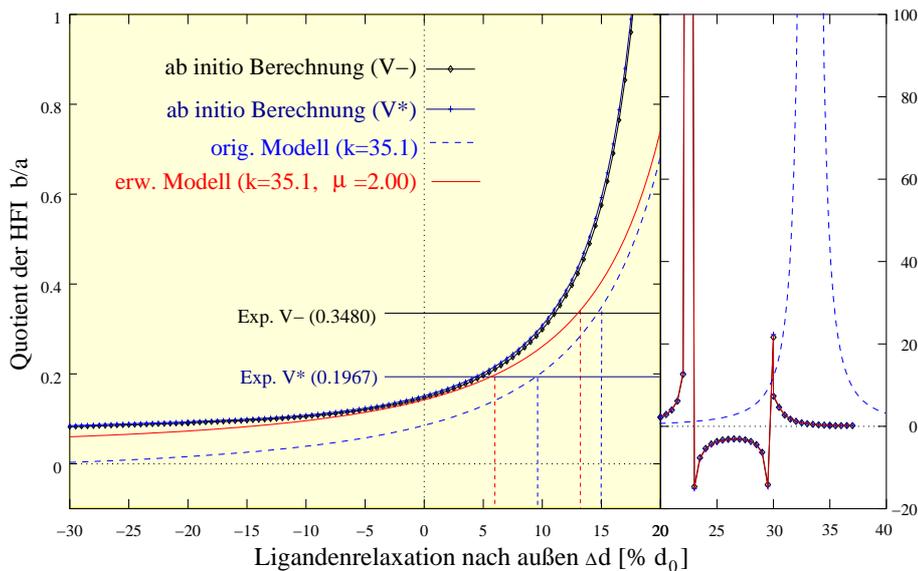
**Abbildung 5.5:** Ein genauer Blick auf die Magnetisierungsdichte eines C-dangling bonds: Links ist der  $t_2$ -Anteil abgebildet, rechts der weniger am Kernort (+) lokalisierte  $a_1$ -Anteil.

### 5.1.2 Analyse der Hyperfeinparameter — Anwendung der Hybridisierungsmodelle

Das Hybridisierungsmodell kann — ausgehend vom Verhältnis der experimentell beobachteten anisotropen und isotropen Hyperfeinaufspaltungen — qualitative Aussagen über die vorliegende Defektgeometrie liefern. In Abbildung 5.6 ist das sich aus den *ab initio* Berechnungen ergebende Verhältnis  $\frac{b}{a}$  für beide experimentell beobachteten Zustände der Vakanz in Abhängigkeit von der Ligandenrelaxation aufgetragen. Es ergeben sich dabei kaum Unterschiede. Erklärbar ist dies anhand Abbildung 5.5, die den  $t_2$ -artigen sowie den  $a_1$ -artigen Anteil an der Magnetisierungsdichten der *dangling bonds* zeigt. Während der  $t_2$ -artige Anteil am Kernort (gekennzeichnet durch das Kreuz) ein Maximum besitzt, weist der  $a_1$ -Anteil dort eher kleinere Magnetisierungsdichten auf. Somit werden die im Experiment beobachtbaren Hyperfeinaufspaltungen hauptsächlich durch die Besetzung der  $t_2$ -Darstellung bestimmt. Beide hier untersuchten Zustände besitzen aber eine abgeschlossene  $t_2^{\uparrow}$ -Schale. Dies erklärt die nahezu deckungsgleiche Übereinstimmung der berechneten Quotienten  $\frac{b}{a}$  in Abhängigkeit von der Defektgeometrie.

Experimentell ergeben sich aber stark unterschiedliche Quotienten der HFI (siehe Abbildung 5.6). Das ursprüngliche Hybridisierungsmodell [86] erwartet daher mit 14.9% für den metastabilen Zustand  ${}^5A_2$  der neutralen Vakanz eine deutlich größere Ligandenrelaxation als für den Grundzustand der negativen Vakanz (9.8%). Ähnlich wie bei  $V_{Si}^-$  in SiC liefert diese ursprüngliche Form des Hybridisierungsmodells aber gerade für die unrelaxierten Geometrien viel zu kleine Quotienten  $\frac{b}{a}$ . Wendet man das in Kapitel 4.2 modifizierte Hybridisierungsmodell an, so stellt erneut  $\mu_0^2 = 2.00$  eine *optimale Wahl* für den Parameter dar<sup>2</sup>, der pauschal den Einfluß

<sup>2</sup>Exakt der gleiche Wert ergibt sich für  $V_{Si}^-$  in 3C-SiC.



**Abbildung 5.6:** Berechneter Quotient  $b/a$  der Hyperfeinparameter für den angeregten  ${}^5A_2$ -Zustand von  $V^0$  und den  ${}^5A_2$ -Grundzustand von  $V^-$  im Vergleich mit den Vorhersagen der Hybridisierungsmodelle (siehe Text).

höherer Bahndrehimpulse beschreibt. Zumindest im Bereich um die unrelaxierte Geometrie stimmt dann die Vorhersage des so erweiterten Modells mit den berechneten Quotienten  $\frac{b}{a}$  qualitativ überein.

Zur *genauen* Vorhersage der Ligandenrelaxationen allein aus den experimentellen HFI-Daten ist aber auch das erweiterte Modell nicht geeignet: Es werden Verschiebungen der Atome um 5.9% (für  $V^-$ ) und 12.4% für den  ${}^5A_2$  Zustand der neutralen Vakanz nach außen prognostiziert. Ein Wert, der immer noch deutlich über denen aller Rechnungen liegt (siehe Abbildung 5.1). Die verbleibenden Abweichungen können dabei durch im Modell nicht berücksichtigte Atome (z.B. die übrigen drei Liganden der Vakanz) hervorgerufen werden. So ist beispielsweise in Abbildung 5.6 zu erkennen, daß das Minimum des isotropen Parameters  $a$  nicht bei einer Relaxation von 33.3% nach außen (also beim Durchlaufen der Ligandenebene) angenommen wird, sondern bereits bei einer Relaxation um 25% nach außen<sup>3</sup>.

Allerdings bedeutet dies für unser Ausgangsproblem (*Ist die Ligandenrelaxation stark vom Ladungszustand abhängig oder nicht?*), daß hier allein auf der Grundlage des Modells keine endgültigen Schlüsse gezogen werden können.

Die Zuverlässigkeit der von uns berechneten HFI in Abhängigkeit von der Defekt-

<sup>3</sup>Um dies zu erklären, bedarf es einer weiteren Modifikation des Hybridisierungsmodells: Die Verschiebung der Singularität des Hybridisierungsgrads um  $\nu\%$  (hier:  $\nu = -8$ ):

$$\lambda^2 = \frac{4}{(3\frac{\Delta d}{d_0} - 3\nu - 1)^2} - 1 + \mu_0^2 \quad (5.1)$$

Nach Gleichung (4.4) bedeutet dies aber wegen  $\lambda^2 \rightarrow \infty$  bei einer Relaxation um 25% nach außen, daß dann die drei rückwärtigen Orbitale am Ort des verschobenen Atoms senkrecht zur  $z$ -Achse ausgerichtet sind ( $\vartheta_0 = 90^\circ$ ), was aber natürlich nicht der geometrischen Bindungsrichtung entspricht. Dies bedeutet, daß es hier zu gekrümmten Bindungen kommt. Ein Maß für die Krümmung stellt dabei die diskutierte Abweichung des Winkels  $\vartheta_0$  vom eigentlichen geometrischen Bindungswinkel  $\vartheta$  dar. Da sich Gleichung (4.6) allein aus einer geometrischen Betrachtung ergibt und demzufolge nicht in Frage zu stellen ist, führt dies zwangsläufig auf einen zu modifizierenden Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel  $\vartheta$  und dem Hybridisierungsgrad  $\lambda^2$ :

$$\tan \vartheta = \frac{\sqrt{2(\lambda^2 + 1 - \mu_0^2)}}{1 + \frac{3}{2}\nu\sqrt{\lambda^2 + 1 - \mu_0^2}} \quad (5.2)$$

Nach einigen Umformungen mit Hilfe von (4.4) führt dies auf einen recht einfachen Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel  $\vartheta$  und dem Winkel  $\vartheta_0$ , den die Orbitale am verschobenen Atom mit der  $z$ -Achse einschließen:

$$\cot \vartheta - \cot \vartheta_0 = \frac{3\nu}{2\sqrt{2}} \quad (5.3)$$

Für den hier betrachteten Defekt  $V_C^-$  führt dies beispielsweise auf eine Abweichung der Orbitale um etwa  $4^\circ$  aus der eigentlichen Bindungsrichtung. Leider kann dieser Effekt, selbst wenn man von seiner geringen Größe einmal absieht, nicht anhand der berechneten Magnetisierungsdichten überprüft werden. Diese sind nur von den ungepaarten Elektronen bestimmt, die fast ausschließlich im *dangling bond* lokalisiert sind (siehe Abbildung 5.4). Insgesamt ist dieses Modell also durch die drei Größen  $k_{MP}$ ,  $\mu_0^2$  und  $\nu$  parametrisierbar. Es ergibt sich dann folgende Formel für das Verhältnis der anisotropen zur isotropen Hyperfeinaufspaltung in Abhängigkeit von der Ligandenrelaxation:

$$\frac{b}{a} = k_{MP} \cdot \left[ \frac{4}{(3\frac{\Delta d}{d_0} - 3\nu - 1)^2} - 1 + \mu_0^2 \right] \quad (5.4)$$

**Tabelle 5.2:** Abhängigkeit der isotropen  $^{13}\text{C}(111)$  Liganden-HFI  $a$  (in MHz) und der Ligandenrelaxation  $\Delta d$ , sowie der damit verbundenen Absenkung der Gesamtenergie  $\Delta E$  von der LMTO-Basis bzw. der Gitterkonstanten ( $a_{\text{exp}}$  steht dabei für einen experimentellen Wert von  $3.57 \text{ \AA}$ ). Die Hyperfeinwerte für die unrelaxierte Struktur sind in Klammern hinzugefügt.

| Gitterkonstante | sp-Basis           |                  | spd-Basis          |                  | spdf-Basis         |                  |
|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
|                 | $3.83 \text{ \AA}$ | $a_{\text{exp}}$ | $3.53 \text{ \AA}$ | $a_{\text{exp}}$ | $3.49 \text{ \AA}$ | $a_{\text{exp}}$ |
| $\text{V}^-$    |                    |                  |                    |                  |                    |                  |
| $\Delta x$ [%]  | <b>8.5</b>         | 6.0              | <b>3.4</b>         | 3.6              | <b>3.2</b>         | 4.3              |
| $\Delta E$ [eV] | -0.48              | -0.20            | -0.13              | -0.17            | -0.12              | -0.19            |
| $a$ [MHz]       | <b>100.38</b>      | 96.39            | <b>100.54</b>      | 101.60           | <b>100.69</b>      | 98.51            |
|                 | (144.83)           | (127.93)         | (118.78)           | (126.06)         | (117.30)           | (120.88)         |
| $\text{V}^*$    |                    |                  |                    |                  |                    |                  |
| $\Delta x$ [%]  | 12.7               | 9.8              | 6.3                | 6.7              | 7.1                | 7.8              |
| $\Delta E$ [eV] | -1.04              | -0.35            | -0.53              | -0.60            | -0.58              | -0.67            |
| $a$ [MHz]       | 53.83              | 54.46            | 58.63              | 58.93            | 54.63              | 55.20            |
|                 | (104.48)           | (94.87)          | (82.89)            | (88.01)          | (81.43)            | (84.35)          |
| $\text{Ni}^-$   |                    |                  |                    |                  |                    |                  |
| $\Delta x$ [%]  |                    |                  | 5.7                | 5.7              | 5.5                | 6.1              |
| $\Delta E$ [eV] |                    |                  | -0.84              | -0.82            | -0.82              | -0.80            |
| $a$ [MHz]       |                    |                  | 23.26              | 22.80            | 25.03              | 26.20            |
|                 |                    |                  | (33.54)            | (31.96)          | (37.14)            | (38.98)          |

geometrie muß also hier kritisch hinterfragt werden.

Ein Blick auf Tabelle 5.2 bestätigt die schon in Kapitel 3 gemachten Aussagen zur Konvergenz der Ergebnisse in Abhängigkeit von der verwendeten LMTO-Basis: Um konvergierte Defektgeometrien zu erhalten, reicht eine Drehimpulsentwicklung bis zu  $d$ -Elektronen (also bis  $l_{\text{max}} = 2$ ) aus. Dies gilt nicht nur für die Vakanz, sondern auch für den substitutionellen  $\text{Ni}_\text{C}^-$ -Defekt, also für ein  $3d$ -Übergangsmetall-Ion. Für eine zuverlässige Beschreibung der Defektgeometrie bei vorliegenden atomaren Drehimpulsen  $l_{\text{atom}}$  ist also keinesfalls eine Drehimpulsentwicklung bis  $l_{\text{max}} = l_{\text{atom}} + 1$  erforderlich, wie es z.B. zur Vermeidung von Pulay-Kräften im KKR-Formalismus der Fall ist [111]<sup>4</sup>.

Im Falle der Hyperfeinwerte ist die Situation noch erfreulicher. Besonders deutlich wird dies am Beispiel des  $^3\text{A}_2$ -Grundzustands der negativ geladenen Vakanz: Obwohl die Ligandenrelaxation bei verwendeter minimaler Basis mit 8.5% um rund 5% stärker vorhergesagt wird als bei einer konvergierten  $spd$ -Basis, ergibt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 101.7 MHz: Unter Verwendung der jeweiligen in den LMTO-ASA-Bandstrukturrechnungen ermittelten Gitterkonstanten ( $3.83 \text{ \AA}$  bis  $3.49 \text{ \AA}$ ) unterscheiden sich die berechneten isotropen Hyperfeinparameter nur um 0.3 MHz. Ohne Berücksichtigung der Gitterrelaxation würden sie sich dagegen um bis zu 40% unterscheiden. In diesem Sin-

<sup>4</sup> Dies ist eine äußerst wichtige Erkenntnis: Eine erzwungene generelle Drehimpulsentwicklung bis  $l_{\text{atom}} + 1$  würde die Effizienz der Rechnung nachhaltig herabsetzen, insbesondere da zukünftig an eine Beschreibung von  $f$ -Elektronensystemen (z.B. Seltenerdmetalle wie Erbium) gedacht ist.

**Tabelle 5.3:** Berechnete Umladungsniveaus (in eV) sowie der Hyperfeinparameter (in MHz) der möglichen Ladungszustände  $n$  von  $V^n$  in Abhängigkeit von der berechneten Gitterverzerrung. Ein experimenteller Nachweis für andere Ladungszustände als den einfach negativen steht noch aus.

| n         | $\Delta x$  | $E^{n+1/n}$ | $E^{n/n-1}$ | Spin<br>S  | $^{13}\text{C}$ (1,1,1) NN |       | $^{13}\text{C}$ (3,3,1) Ligand |      |      |
|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|----------------------------|-------|--------------------------------|------|------|
|           | [%]         | [eV]        | [eV]        |            | a                          | b     | a                              | b    | b'   |
| -3        | 0.0         | 3.30        | 3.98        | 1/2        | 134.77                     | 16.95 | 8.29                           | 1.10 | 0.21 |
| <b>-3</b> | <b>-1.9</b> | <b>3.27</b> | <b>3.77</b> | <b>1/2</b> | <b>145.50</b>              | 16.75 | 7.56                           | 1.02 | 0.19 |
| -2        | 0.0         | 2.77        | 3.30        | 1          | 127.78                     | 17.35 | 7.69                           | 1.13 | 0.19 |
| -2        | 0.8         | 2.98        | 3.27        | 1          | 123.37                     | 17.45 | 7.91                           | 1.16 | 0.20 |
| -1        | 0.0         | 1.61        | 2.77        | 3/2        | 120.37                     | 17.65 | 7.14                           | 1.18 | 0.18 |
| -1        | 3.7         | 2.01        | 2.98        | 3/2        | 100.84                     | 18.08 | 8.14                           | 1.31 | 0.21 |
| 0         | 0.0         | 1.15        | 1.61        | 1          | 113.45                     | 17.90 | 6.56                           | 1.23 | 0.17 |
| 0         | 9.0         | 1.76        | 2.01        | 1          | 80.28                      | 18.64 | 9.01                           | 1.57 | 0.25 |
| +1        | 0.0         | 0.78        | 1.15        | 1/2        | 107.66                     | 18.11 | 6.05                           | 1.28 | 0.16 |
| <b>+1</b> | <b>11.5</b> | <b>1.56</b> | <b>1.76</b> | <b>1/2</b> | <b>62.07</b>               | 19.10 | 9.12                           | 1.73 | 0.27 |

ne können die berechneten Hyperfeinparameter also durchaus als „selbstorganisierend“ bezeichnet werden, wenn zu deren Berechnung vollständig selbstkonsistent vorgegangen wird. Dabei ergibt sich unabhängig von der verwendeten Basis und trotz deutlich unterschiedlicher Relaxationen die Aussage, daß beide experimentellen Hyperfeinparametersätze nur dann erklärt werden können, wenn die Ligandenrelaxation für den  $^5A_2$ -Zustand um etwa drei bis vier Prozent stärker angenommen wird als beim Grundzustand der negativen Vakanz. Insgesamt lautet also das Ergebnis der detaillierten Untersuchung der Liganden-HFI:

*Die Liganden-Hyperfeinparameter für den negativen Ladungszustand und für den angeregten Zustand  $^5A_2$  der neutralen Vakanz werden nur im Rahmen des erweiterten LMTO-ASA Verfahrens (stark unterschiedliche Ligandenrelaxation) simultan erklärt.*

Verfahren, die eine vom Ladungszustand weitgehend unabhängige Ligandenrelaxation voraussagen, können immer nur jeweils einen der hier betrachteten Zustände hinsichtlich der sich im Experiment ergebenden Hyperfeinparameter beschreiben.

Dabei könnte sich allerdings an dieser Stelle der Eindruck aufdrängen, daß hier gewissermaßen „Äpfel mit Birnen“ verglichen werden: Es handelt sich nicht um zwei Grundzustände, sondern im Falle der neutralen Vakanz liegt ein angeregter Zustand vor. Es hat sich aber in unseren *ab initio*-Berechnungen und auch in den DFTB-Referenzrechnungen gezeigt, daß sich für jeden Ladungszustand  $n$  die Geometrien der  $a_1^2 t_2^{n+2}$  Grundzustandskonfigurationen und der Konfigurationen  $a_1^1 t_2^{n+3}$  der angeregten Zustände im Hilbertraum  $\mathcal{H}_{T_d}$  der  $T_d$ -Symmetrie nur unwesentlich unterscheiden. Die Stärke der Ligandenrelaxation kann somit aber in erster Linie nur von der Coulombwechselwirkung beeinflusst werden. Ein solches

Szenario würde zum einen erklären, warum dieser Effekt in dieser Stärke bei der Silizium-Vakanz in SiC nicht beobachtbar war: Die Bindungsabstände sind in Diamant wesentlich kleiner, so daß die Coulomb-Wechselwirkung eine größere Rolle spielt. Zum anderen könnten so eventuell die unterschiedlichen Aussagen des Greenfunktionen-Verfahrens auf der einen Seite und sämtlichen Superzellenmethoden auf der anderen Seite erklärt werden. Gerade in der Beschreibung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung geladener Defekte unterscheiden sich ja die beiden Verfahren (Berechnung im Ortsraum bzw. im  $k$ -Raum) prinzipiell.

Eine endgültige Bewertung der abweichenden Ergebnisse des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens von denen der Superzellenmethoden ist auf der Grundlage der bis zum jetzigen Zeitpunkt zur Verfügung stehenden experimentellen Daten allerdings noch nicht möglich. Abhilfe könnten in Zukunft weitere zusätzliche magnetische Resonanz-Experimente schaffen. Würde es beispielsweise gelingen, eine aufgelöste Hyperfeinstruktur für den positiven oder den dreifach negativen Ladungszustand zu beobachten, so sollten sich die berechneten Werte der beiden Modelle so gravierend unterscheiden (siehe Tabelle 5.3), daß bestehende Zweifel an der Interpretation ausgeräumt werden können.

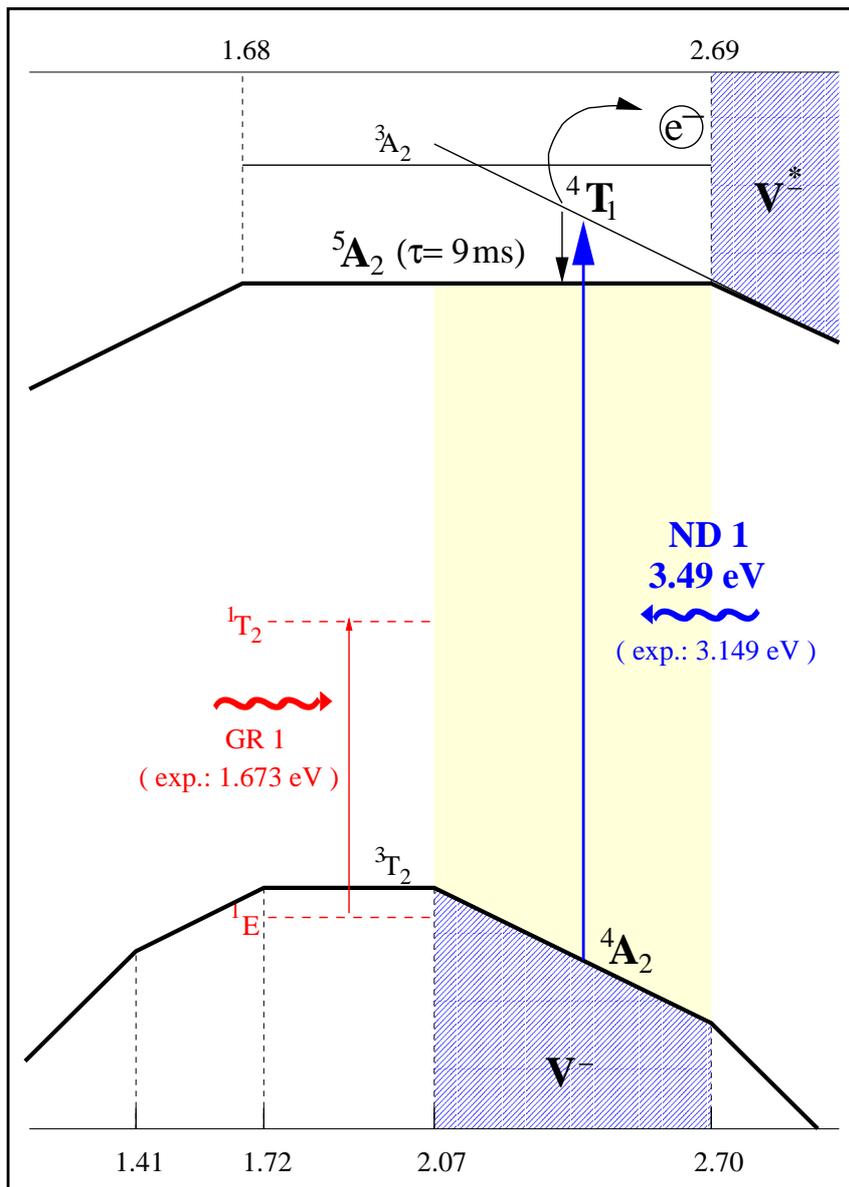
### 5.1.3 Anregungsenergien in LSDA-DFT

In LSDA-DFT ist es auf keinen Fall möglich, die Anregungsenergien allein aus einer Gesamtenergieberechnung über eine Auswertung der Energien der Kohn-Sham-Einteilchenniveaus zu bestimmen, da diese nur eingeschränkte physikalische Bedeutung besitzen<sup>5</sup>. Eine zuverlässige Aussage zu Anregungsenergien kann wenn überhaupt, nur über die Berechnung von Gesamtenergiedifferenzen der angeregten Zustände und der Grundzustände getroffen werden. So ist im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter einer in LSDA berechneten Anregungsenergie immer die Gesamtenergiedifferenz der beteiligten Zustände zu verstehen.

Als die historisch prominentesten Nullphononenlinien (engl.: *zero phonon line*, ZPL) in Diamant müssen die sog. ND1-Linie bei 3.149 eV und die GR1-Linie bei 1.673 eV bezeichnet werden. Sie beruhen beide auf Anregungen der isolierten Vakanz in unterschiedlichen Ladungszuständen [112]. Die GR1-ZPL wurde im Experiment eindeutig einem Übergang zwischen zwei Singulett-Zuständen der neutralen Vakanz zugeordnet:  ${}^1E \rightarrow {}^1T_2$ . Ausgehend von dem sich in LSDA ergebenden Grundzustand  ${}^3T_2$  mit einer  $(a_1^{\uparrow 1} a_1^{\downarrow 1} t_2^{\uparrow 2} t_2^{\downarrow 0})$ -Konfiguration wird als ZPL mit der kleinsten Anregungsenergie ein  $({}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2)$ -Übergang in eine  $(a_1^{\uparrow 1} a_1^{\downarrow 0} t_2^{\uparrow 2} t_2^{\downarrow 1})$ -Konfiguration bei 3.2 eV erwartet (siehe Abbildung 5.7). Eine experimentell beobachtete Anregung um 1.673 eV ist in LSDA-DFT überhaupt nicht zu erklären. Schon die experimentelle Beobachtung eines  ${}^1E$ -Grundzustands ist also ein deutlicher Hinweis darauf, daß für diese ZPL Korrelationseffekte (CI) verantwortlich sind, die über die LSDA hinausgehen. Eine genauere *qualitative* Betrachtung dieser Konfigurationswechselwirkungen wird im nächsten Kapitel erfolgen.

Bei der ND1-ZPL ist die Situation wesentlich günstiger. Neben dem schon im Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur diskutierten Grundzustand der negativen

<sup>5</sup>Dies sieht man schon daran, daß die Lage der  $a_1$ - und  $t_2$ -artigen Defektlevel für die Grundzustände stark vom jeweiligen Ladungszustand, also von der Besetzung dieser Defektlevel abhängen.

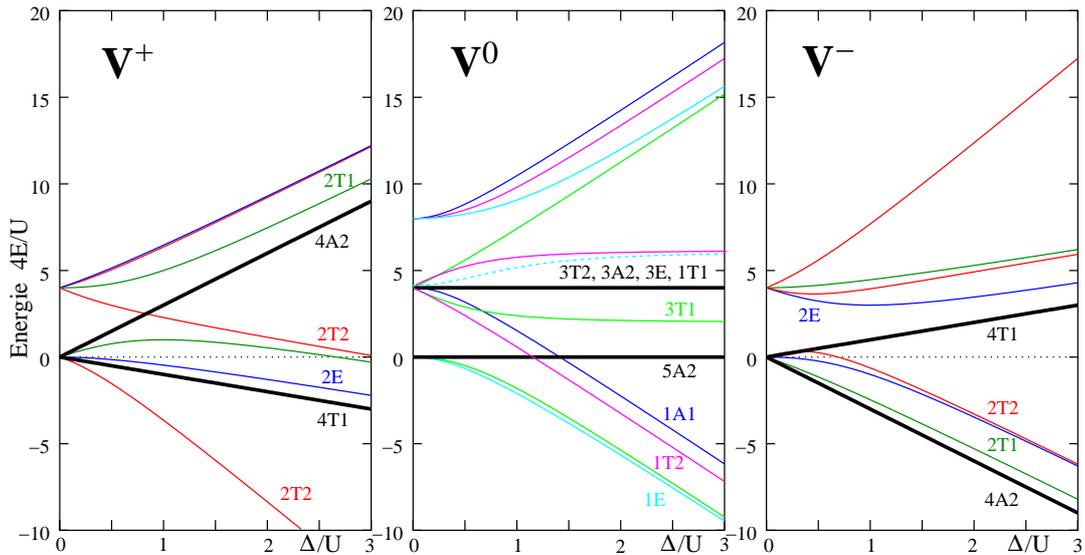


**Abbildung 5.7:** Anregungsmechanismus der Vakanz in Diamant. Die quantitativen Aussagen stammen aus den *ab initio*-LMTO-ASA-Berechnungen. Die Angaben zur GR1-Anregung sind dagegen rein experimentellen Ursprungs.

Vakanz ist nämlich auch der angeregte  $4T_1$  Zustand in LSDA beschreibbar (siehe auch schematisch Darstellung in Abbildung 5.7). Ein spin- und dipolerlaubter Übergang von der  $(a_1^{\uparrow 1} a_1^{\downarrow 2} t_2^{\uparrow 3})$ -Konfiguration des Grundzustands in eine angeregte  $(a_1^{\uparrow 1} a_1^{\downarrow 1} t_2^{\uparrow 3} t_2^{\downarrow 1})$ -Konfiguration wird gemäß den *ab initio* Berechnungen mit einem Wert von 3.49 eV nur geringfügig größer als im Experiment (3.149 eV) erwartet. Dabei stimmt dieser Wert erstaunlich gut mit einem Literaturwert von 3.3 eV [102] überein, bei dem im Gegensatz zu den hier vorgestellten Berechnungen *keine* Korrektur der Bandlücke vorgenommen wurde. Dies erscheint auf den ersten Blick erstaunlich, da in LDA die Bandlücke von Diamant bekanntlich um annähernd 1.5 eV un-

terschätzt wird (siehe Tabelle 3.2 und Abbildung 2.1). Bestätigt wird diese Beobachtung aber durch zusätzliche Testrechnungen, in denen die Anregungsenergie im erweiterten LMTO-ASA-Greenfunktionen Verfahren *ohne Korrektur der Bandlücke*, also mit einem Gap von 4.09 eV wiederholt wurden. Dabei ergab sich tatsächlich ein Wert von 3.29 eV, der den Wert von Breuer et al. reproduziert. Offensichtlich wirkt sich die Korrektur der Bandlücke nur gering auf die berechneten Anregungsenergien aus. Die beteiligten Einteilchenniveaus der eher valenzbandartigen Gapzustände können also nur eine sehr kleine oder eine ihnen gemeinsame Korrektur erfahren. Man erhält somit das beruhigende Ergebnis, daß sich das Hauptproblem der lokalen Näherungen zur DFT, die Unterschätzung der Bandlücke nicht zwangsläufig auf Anregungsenergien überträgt. Sämtliche noch folgenden Diskussionen beruhen auf Gesamtenergierechnungen, bei denen die Bandlücke des Halbleiters mit Hilfe der Scissor-Operator-Technik auf den experimentellen Wert justiert wurde.

Innerhalb der Hilberträume  $\mathcal{H}_{GZ}$  und  $\mathcal{H}_{AZ}$  besitzt die Vakanz unterschiedliche Umladungsniveaus, wie auch Abbildung 5.7 zu entnehmen ist. Es fällt sofort auf, daß der Bereich, in dem der angeregte Zustand  ${}^5A_2$  der neutralen Vakanz am wahrscheinlichsten ist, etwa dreimal so groß ist, wie derjenige für den entsprechenden Grundzustand in  $\mathcal{H}_{GZ}$ : Befindet sich die Vakanz für ein experimentell gegebenes Fermi-niveau um 2.5 eV im negativ geladenen Grundzustand  ${}^4A_2$ , so bedeutet dies nicht, daß dieser negative Ladungszustand auch im Unterraum  $\mathcal{H}_{AZ}$  der angeregten Zustände mit  $(a_1^1 t_2^{n+3})$  der bevorzugte ist. Ein spin- und dipolerlaubter Übergang ist dabei natürlich nur unter Beibehaltung des Ladungszustands möglich, also bei einer Anregung in den  ${}^4T_1$ -Zustand. In Abbildung 5.7 ist aber zu erkennen, daß für Fermi-niveaus unter 2.69 eV der angeregte  ${}^5A_2$ -Hochspinzustand im Hilbertraum  $\mathcal{H}_{AZ}$  der angeregten Konfigurationen  $(a_1^1 t_2^{n+3})$  der energetisch günstigste ist. Dieser kann also, ausgehend vom angeregten Zustand  ${}^4T_1$  der negativen Vakanz, einfach durch einen spontanen Umladungsprozess im Unterraum der angeregten Konfigurationen  $\mathcal{H}_{AZ}$ , erreicht werden. Der entstehende Hochspinzustand ist der einzige mit einem Gesamtspin  $S=2$ , so daß eine Relaxation in energetisch tieferliegende Zustände hochgradig spinverboten ist. Es handelt sich beim  ${}^5A_2$ -Zustand also tatsächlich um einen metastabilen Zustand, womit sich auch die experimentell beobachtete lange Lebensdauer von  $\tau = 9$  ms erklärt. Insgesamt erklärt dieser, schon in LSDA beschreibbare indirekte *Anregungsmechanismus des  ${}^5A_2$  Zustands der neutralen Vakanz* über die negative Vakanz, die Beobachtung eines Anstiegs von Signalen der angeregten Vakanz bei simultanem Intensitätsabfall von  $V^-$ .



**Abbildung 5.8:** Konfigurationswechselwirkungen für verschiedene Ladungszustände der Vakanz in Diamant (qualitative Betrachtungsweise nach Lannoo [113], Erklärung im Text). Die fettgedruckten Geraden kennzeichnen Zustände, die mit nur einer Slater-Determinante beschrieben werden können.

#### 5.1.4 „Configuration Interaction“ (CI) — eine qualitative Betrachtung

In den vorherigen Abschnitten konnten in LSDA die Hyperfeinwerte des metastabilen  $^5A_2$ -Zustands in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet, und sogar der *indirekte* Anregungsmechanismus der neutralen Vakanz über einen  $^4T_1$  angeregten Zustand der negativen Vakanz *quantitativ* erklärt werden. Keiner der hier beteiligten Zustände<sup>6</sup> ist von CI betroffen. Daß diese Situation zunächst einmal eher als ein glücklicher Zufall anzusehen ist, zeigt schon ein Blick auf Abbildung 5.8, die auf einer Erweiterung des grundlegenden Modells von Coulson und Kearsley (1957) [82] durch Lannoo beruht [113]<sup>7</sup>:

Aufgetragen ist hier die relative Energie  $4E/U$  der verschiedenen Vielteilchenterme in Abhängigkeit von der dimensionslosen Größe  $\Delta/U$  in  $T_d$ -Symmetrie. Dabei bedeutet  $\Delta$  den schon aus dem Defektmolekülmodell bekannten Parameter für die Aufspaltung der Defektzustände in solche der  $a_1$ - und  $t_2$ -Darstellung. Der zweite Parameter berechnet sich als Differenz zweier Coulomb-Integrale:

$$U = J - J' = \langle \Psi_i \Psi_i | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_i \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i \Psi_i | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_j \Psi_j \rangle \quad (5.5)$$

Dabei kann  $\Delta/U$  in Abbildung 5.8 gewissermaßen als Maß für eine *potentielle* Stärke der Korrelationseffekte angesehen werden, d. h. bei  $\frac{\Delta}{U} = 0$  sind die energetischen

<sup>6</sup>Aufgrund des *indirekten* Anregungsmechanismus war der  $^1E$ -Grundzustand der neutralen Vakanz *nicht* beteiligt.

<sup>7</sup>Um die Darstellung an dieser Stelle nicht zu kompliziert werden zu lassen, wird hier bewußt auf eine getrennte Diskussion der beiden Modelle verzichtet. Die Erweiterung durch Lannoo hat im wesentlichen den Vorteil, daß die Zahl der Parameter auf zwei reduziert wird, und so eine Darstellung der Vielteilchenterme wie in Abbildung 5.8 abgebildet überhaupt erst möglich wird. Die entscheidenden Ideen einer qualitativen Analyse von CI bei Vakanz sind aber schon [114] zu entnehmen.

Lagen der Konfigurationen in Hartree-Fock-Näherung ablesbar. Die tatsächliche Stärke der Korrelationseffekte hängt natürlich noch von den verbleibenden Parametern  $\Delta$  und  $U$  ab, die nur selbstkonsistenten Rechnungen zugänglich sind. Dennoch erlaubt dieses Modell, den Einfluß von CI auf relativ einfache Art zu diskutieren: Existieren mehrere Konfigurationen der gleichen Vielteilchensymmetrie, so kommt es zu Konfigurationswechselwirkungen (CI). Mathematisch führt beispielsweise im Falle des  $^1E$ -Zustands der neutralen Vakanz das Auftreten von drei verschiedenen Konfigurationen auf die Diagonalisierung einer  $3 \times 3$ -Matrix. Der Verlauf der Linien  $E/U$  ist gerade das Resultat dieser Diagonalisierung. Das Auftreten von CI macht sich in Abbildung 5.8 dabei durch einen gekrümmten Verlauf der Kurven bemerkbar. Nur die Zustände die einen linearen Verlauf aufweisen (fett gedruckte, schwarze Geraden) sind in ihrem Hilbertraum Unikate und nicht von CI betroffen. Der  $^1E$  Grundzustand der neutralen Vakanz läßt sich nicht durch eine einzige, sondern nur durch Linearkombinationen von mehreren Slater-Determinanten darstellen [113]:

$$\begin{aligned} |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( |x^\uparrow x^\downarrow y^\uparrow y^\downarrow\rangle + |x^\uparrow x^\downarrow z^\uparrow z^\downarrow\rangle - 2|y^\uparrow y^\downarrow z^\uparrow z^\downarrow\rangle \right) \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{2} \left( |a_1^\uparrow x^\downarrow y^\downarrow z^\uparrow\rangle + |a_1^\downarrow x^\uparrow y^\uparrow z^\downarrow\rangle - |a_1^\uparrow x^\downarrow y^\uparrow z^\downarrow\rangle - |a_1^\downarrow x^\uparrow y^\downarrow z^\uparrow\rangle \right) \\ |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( 2|a_1^\uparrow a_1^\downarrow x^\uparrow x^\downarrow\rangle - |a_1^\uparrow a_1^\downarrow y^\uparrow y^\downarrow\rangle - |a_1^\uparrow a_1^\downarrow z^\uparrow z^\downarrow\rangle \right) \end{aligned}$$

Keine einzige dieser Linearkombinationen ist aber durch eine Kohn-Sham-Dichte der Form  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$  darstellbar. Ganz abgesehen davon, daß eine adäquate Beschreibung des  $^1E$ -Grundzustands erst dann möglich ist, wenn zusätzlich Wechselwirkungen zwischen diesen Konfigurationen (CI) berücksichtigt werden:

$$|\psi(^1E)\rangle = \sum_{i=1}^3 c_i |\Psi_i\rangle \quad (5.6)$$

Damit ist dieser Grundzustand im Rahmen eines Kohn-Sham-Ansatzes in DFT nicht darstellbar. Gleiches gilt für den angeregten Zustand  $^1T_2$ , dem Endzustand der sog. GR1-ZPL bei 1.673 eV, die infolgedessen ein Paradebeispiel für die Grenzen der LSDA-DFT darstellt. Will man diese ZPL aber dennoch beschreiben, so hat man im Idealfall eine *selbstkonsistente* CI-Rechnung durchzuführen, in der selbstverständlich Gitterrelaxationen zu berücksichtigen sind. Gleichung (5.6) ist Folge anspruchsvoller analytischer Betrachtungen und wurde durch numerische Rechnungen [114] bestätigt, in denen aber wie bei der analytischen Betrachtung von *fest vorgegebenen Slaterdeterminanten* als Basis ausgegangen wurde. Diese wurden also gerade nicht in Selbstkonsistenz durchgeführt, und es konnten daher auch keine Gitterrelaxationen berücksichtigt werden.

Wollte man diese Lücke schließen, so könnte man beispielsweise wie folgt vorgehen: Man konstruiert beliebige Linearkombinationen von  $N$  Slaterdeterminanten  $\psi_j$ , die sich jeweils aus der Lösung von *Kohn-Sham-Gleichungen* ergeben, und bestimmt durch Variation der Koeffizienten die Energien und damit auch die energetische Reihenfolge *aller* denkbaren Vielteilchenzustände des Problems:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N c_{ij} |\psi_j\rangle \quad (5.7)$$

Da aber i.a. das Ergebnis nicht unabhängig von der Wahl der Slater-Determinanten sein wird, muß das System der  $N$  Kohn-Sham-Gleichungen und dem sich anschließenden Variationsprinzip in Selbstkonsistenz gelöst werden<sup>8</sup>.

Es drängt sich an dieser Stelle die Vermutung auf, daß es sich bei der beobachteten Beschreibbarkeit des angeregten Zustands  ${}^5A_2$  in LSDA nur um einen glücklichen Zufall handelt. Für einen in EPR beobachtbaren angeregten Zustand ist aber die Metastabilität eine notwendige Voraussetzung. Diese ist nur dann gegeben, wenn optische Übergänge in energetisch niedriger gelegene Zustände verboten sind, d.h. falls keine energetisch günstigeren Zustände mit der gleichen Spinmultiplizität existieren. Dies ist aber das *physikalische Analogon* dazu, daß der *angeregte* Zustand Grundzustand des durch den Gesamtspin ausgezeichneten Hilbertraums ist. Daher sollten experimentell in EPR beobachtbare *metastabile* angeregte Hochspinzustände immer in LSDA beschreibbar sein. Es handelt sich also keinesfalls um einen Zufall. Dennoch ist eine eindeutige, allgemeingültige Aussage an dieser Stelle leider nicht möglich. Die Notwendigkeit einer Überprüfung des jeweiligen Einzelfalls bleibt weiterhin bestehen.

Insgesamt ist also hier festzuhalten, daß eine erfolgreiche Beschreibung eines physikalischen Grundzustands in der DFT keinesfalls eine Selbstverständlichkeit ist. Andererseits zeigt sich aber auch, daß ausgewählte angeregte Zustände (insbesondere Hochspinzustände) sehr wohl beschrieben werden können. Der Ausnutzung der Symmetrie des Vielteilchenzustands (Gesamtdrehimpuls und Spinmultiplizität) kommt dabei eine entscheidende Rolle zu. Es können verschiedene Hilberträume  $\mathcal{H}_i$  ausgezeichnet werden, in denen dann der jeweilige Grundzustand  $GZ_i$  in LSDA beschreibbar ist, falls er sich als eine einzige Slaterdeterminante darstellen läßt. Die Menge der  $\{GZ_i\}$  umfaßt dann aber zwangsläufig physikalisch angeregte Zustände, die über die Zuordnung zu den Hilberträumen  $\mathcal{H}_i$  identifiziert und eventuell mit experimentellen Werten verglichen werden können. In günstigen Fällen, in denen Grundzustand und angeregter Zustand eines optischen Übergangs diese Kriterien erfüllen, ist dann sogar die Berechnung von Anregungsenergien *ausgewählter* Nullphononenlinien (ZPL) möglich. Eine genauere Betrachtung dieser Möglichkeit erfolgt in Kapitel 5.2 am Beispiel verschiedener Stickstoff-Vakanz-Komplexe („Farbzentren“).

---

<sup>8</sup> Die Summe geht dabei über alle  $N$  Konfigurationen, die sich aus einer beliebigen Verteilung von  $i$  Elektronen auf  $m$  zur Verfügung stehenden Orbitale ergeben, also über insgesamt  $N = \binom{m}{i}$  verschiedene Konfigurationen. Man kann sich also vorstellen, daß sich ohne Ausnutzung der Symmetrie dabei schnell eine Zahl  $N$  von Konfigurationen ergibt, die selbst die Leistung von modernen Großrechnern übersteigt. Ein 10 Elektronen enthaltendes  $H_2O$ -Molekül wird in quantenchemischer Genauigkeit durch eine Basis von 38 Molekülorbitalen beschrieben [115]. Schon dieses relativ einfache System führt dann aber auf eine beeindruckende Zahl von 472 733 756 verschiedenen Konfigurationen. Selbst durch die Ausnutzung der  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $H_2O$ -Moleküls und Beschränkung auf Singulett-Zustände reduziert sich die Anzahl der verschiedenen Slaterdeterminanten mit  ${}^1A_1$ -Vielteilchensymmetrie nur auf 7 536 400.

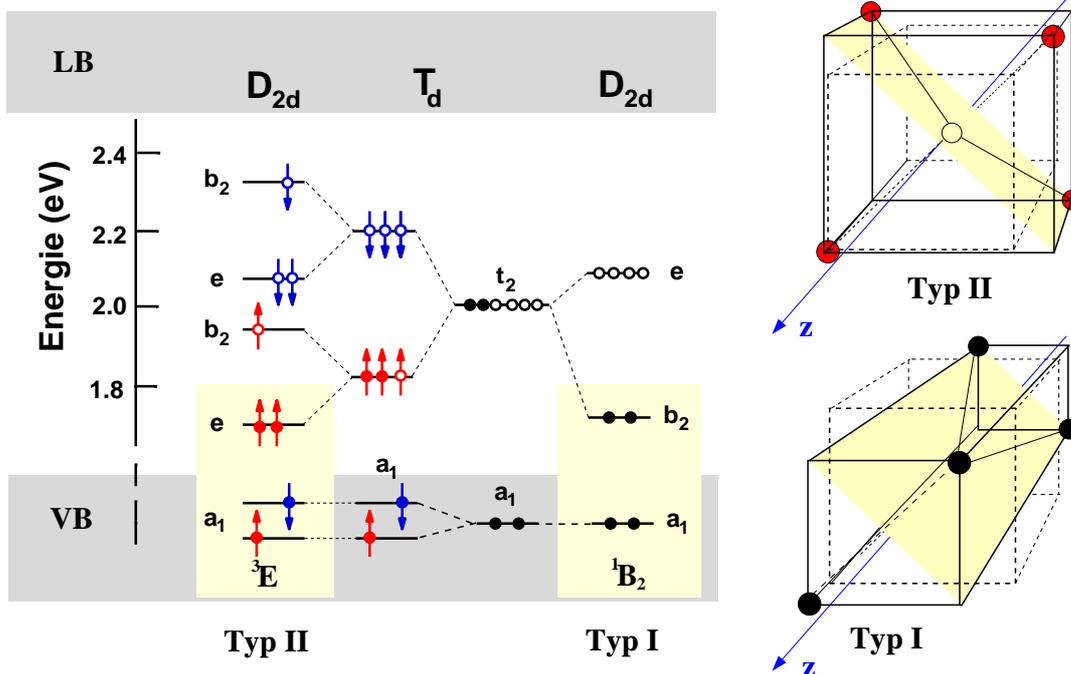
### 5.1.5 Betrachtung von Jahn-Teller-Verzerrungen

Bisher wurden nur  $T_d$ -Symmetrie erhaltenden Relaxationen betrachtet. Für die Ladungszustände  $+1$ ,  $0$ ,  $-2$  und  $-3$  sollte aber die durch die  $T_d$ -Symmetrie erzwungene partielle Besetzung der *dangling bond*-Orbitale eigentlich unphysikalisch sein. Vielmehr sollten besetzte gegenüber unbesetzten Orbitalen dadurch ausgezeichnet sein, daß sie energetisch tiefer liegen. Eine asymmetrische Verteilung der Elektronendichte auf die Liganden und damit eine Verzerrung der ursprünglich  $T_d$ -symmetrischen Vakanz resultierend in einer niedrigeren Symmetrie wären dann die Folge (*Jahn-Teller-Effekt*, siehe Abbildung 5.9). Es stellt sich also die verfahrenstechnische

**Frage:** Ist das erweiterte LMTO-ASA Verfahren auch in der Lage, Jahn-Teller-Verzerrungen, also Strukturen mit niedrigerer Symmetrie zu beschreiben?

Zur Beantwortung dieser Frage wäre es sehr interessant systematisch alle Ladungszustände hinsichtlich Jahn-Teller-Verzerrungen zu untersuchen. Gerade im Hinblick auf die festgestellten unterschiedlichen Aussagen verschiedener Verfahren zur Ladungsabhängigkeit der Ligandenrelaxation im Hilbertraum der  $T_d$ -Symmetrie erscheint es wichtig, die Betrachtung auf eine breite Basis zu stellen:

Leider stehen aber nur Arbeiten zur neutralen Vakanz in der Literatur als Vergleichsmaterial zur Verfügung [102]. Aus diesem Grunde wurden auch hier zusätzliche Referenzrechnungen mit schon etablierten Verfahren notwendig. Diesmal beschränkt



**Abbildung 5.9:** *Jahn-Teller-Effekt:* Eine Besetzung des  $t_2$ -Niveaus mit zwei Elektronen führt auf eine unphysikalische partielle  $2/3$ -Besetzung der *dangling-bond* Orbitale. Besetzte (ausgefüllte Kreise) Orbitale sollten gegenüber unbesetzten (Kreisringe) eine Energieabsenkung erfahren, was eine (teilweise) Aufhebung der Entartung der Einteilchenniveaus zur Folge hat. Je nach deren Reihenfolge (Besetzung) kommt es dann zu einer stabförmigen Typ I- oder einer scheibenförmigen Typ II-Verzerrung (siehe auch die Abbildungen rechts).

**Tabelle 5.4:** Berechnete Ligandenabstände für alle Ladungszustände  $n$  der isolierten Vakanz in Diamant. Im idealen Kristall befinden diese sich im Abstand 2.52Å. Die Punktgruppensymmetrie (zweite Spalte) und die Erniedrigung der Gesamtenergie aufgrund einer Jahn-Teller Verzerrung sind ebenfalls ablesbar (siehe Text zum Einfluß der Spinpolarisation und zum Vergleich mit DFTB-Referenzrechnungen). Für  $n=-1$  in Niedrigspin- $T_d$ -Konfiguration ( $S=1/2$ ) ergibt sich gegenüber dem aufgeführten Wert eine Energieerhöhung um 0.40 eV.

| n  | Konf.    | S           | NN-Abstand [Å] | $\Delta x$ [%]                     | $\Delta E_{JT}^{LSDA}$ | $\Delta E_{JT}^{LDA}$ | $\Delta E_{JT}^{DFTB}$ |
|----|----------|-------------|----------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| -4 | $T_d$    | $t_2^6$     | 0              | 2.407                              | -4.5                   | —                     | —                      |
| -3 | $D_{2d}$ | $e^4 b_2^1$ | 1/2            | 2.583/2.373                        | -1.9                   | -0.18                 | -0.18                  |
| -3 | $D_{2d}$ | $b_2^2 e^3$ | 1/2            | 2.419/2.489                        | -1.9                   | -0.04                 | -0.04                  |
| -2 | $D_{2d}$ | $e^4$       | 0              | 2.671/2.410                        | 0.8                    | -0.22                 | -0.37                  |
| -2 | $D_{2d}$ | $b_2^2 e^2$ | 1              | 2.457/2.573                        | 0.8                    | -0.10                 | -0.10                  |
| -1 | $T_d$    | $t_2^3$     | 3/2            | 2.613                              | 3.7                    | —                     | —                      |
| -1 | $D_{2d}$ | $e^3$       | 1/2            | 2.722/2.540                        | 3.7                    | +0.20                 | <b>-0.20</b>           |
| -1 | $D_{2d}$ | $b_2^2 e^1$ | 1/2            | 2.507/2.646                        | 3.7                    | +0.25                 | <b>-0.15</b>           |
| 0  | $D_{2d}$ | $e^2$       | 1              | 2.747/2.642                        | 6.4                    | -0.08                 | <b>-0.08</b>           |
| 0  | $D_{2d}$ | $b_2^2$     | 0              | 2.558/2.707<br>(2.523/2.683) [102] | 6.4                    | -0.03                 | <b>-0.18</b>           |
| +1 | $D_{2d}$ | $b_2^1$     | 1/2            | 2.709/2.766                        | 9.0                    | -0.04                 | <b>-0.04</b>           |
| +1 | $D_{2d}$ | $e^1$       | 1/2            | 2.772/2.728                        | 9.0                    | -0.01                 | <b>-0.01</b>           |
| +2 | $T_d$    | $t_2^0$     | 0              | 2.797                              | 11.5                   | —                     | —                      |

sich dies aber auf die Anwendung des DFTB-Verfahrens<sup>9</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Ein Blick auf die berechneten Energieabsenkungen durch die jeweilige Jahn-Teller- Verzerrung macht deutlich<sup>10</sup>:

Beide Verfahren (LMTO-ASA und DFTB) liefern — falls vom Effekt der Spinpolarisation einmal abgesehen wird, qualitativ die gleiche Defektgeometrie ( $T_d$ - oder  $D_{2d}$ -Symmetrie). Dabei ist  $\Delta E_{JT}$  trotz unterschiedlicher Ligandenrelaxation in festgehaltener  $T_d$ -Symmetrie in beiden Verfahren nahezu identisch, insbesondere für die niedrigen Ladungszustände. Damit läßt sich aber schon an dieser Stelle festhalten:

*Das LMTO-ASA-Verfahren ist unter Beibehaltung der ASA in der Lage, Jahn-Teller-Verzerrungen vorauszusagen (zumindest in  $D_{2d}$ ), wenn die ASA-Kugelradien im Sinne einer Voronoi-Zerlegung des Raumes angepaßt werden.*

<sup>9</sup> Dieses tight-binding Verfahren hat im Gegensatz zu den *ab initio*-Superzellenmethoden hier den Vorteil, so effizient zu sein, daß man die notwendigen Rechnungen gerade noch als „Referenzrechnungen“ bezeichnen kann.

<sup>10</sup> Da in den DFTB-Referenzrechnungen die Spinpolarisation nicht berücksichtigt werden konnte, ist ein direkter Vergleich nur mit den spinunpolarisierten Werten  $\Delta E_{JT}^{LDA}$  sinnvoll (siehe fettgedruckte Daten in Tabelle 5.4)

Die neutrale Vakanz stellt auch hinsichtlich der Jahn-Teller-Verzerrungen den am ausführlichsten untersuchten Ladungszustand dar: Experimentell ist gesichert, daß es im  $^1E$ -Grundzustand der neutralen Vakanz zu einer symmetrieverringernenden Jahn-Teller-Verzerrung kommt, die mit einer experimentell abgeschätzten Absenkung der Gesamtenergie um 0.2 eV verbunden ist [116].

Damit liegt hier das Problem vor, daß sowohl CI als auch Jahn-Teller-Verzerrungen entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Defekts haben. Diese scheinbar so einfache Störstelle in Diamant stellt somit größte Anforderungen an die theoretischen Verfahren. In Selbstkonsistenz ist dieses Problem, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, sogar praktisch unlösbar. Es bleibt also nur zu hoffen, daß sich beide Effekte ungestört überlagern, und somit getrennt voneinander behandelt werden können: So konnte tatsächliche der experimentelle Wert von 0.2 eV von der Größenordnung her durch eine theoretische Arbeit [102] bestätigt werden, in der *Konfigurationswechselwirkungen (CI)*<sup>11</sup> vernachlässigt wurden: Es ergab sich dabei eine Verringerung der Symmetrie zugunsten einer leicht stabförmig verzerrten  $D_{2d}$ -Symmetrie (Typ I in Abbildung 5.9)<sup>12</sup>, wobei die Gesamtenergie des sich ergebenden  $^1B_1$ -Zustands 0.36 eV unterhalb des Wertes für  $T_d$ -Symmetrie lag. Experimentell wurde aber ein  $^1E$ -Zustand beobachtet, so daß bei einem solchen Vergleich absolute Vorsicht geboten ist. Genauer betrachtet ergibt sich bei der neutralen Vakanz das folgende Bild:

Wie schon eingangs erwähnt, ist die partielle 2/3 Besetzung der  $t_2$ -Niveaus instabil gegenüber Jahn-Teller-Verzerrungen. In  $D_{2d}$ -Symmetrie ist dabei eine Aufspaltung der zuvor entarteten  $t_2$ -Niveaus in eine eindimensionale Darstellung  $b_1$  und eine zweifach entartete Darstellung  $e$  die Folge (siehe Abbildung 5.9). Zwar bleiben in *dieser* Symmetrie die vier nächsten Nachbarn der Vakanz äquivalent, aber an den weiter entfernten Liganden kommt es zu einer asymmetrischen Verteilung der Elektronendichte und zu einer Verzerrung der ursprünglich  $T_d$ -symmetrischen Defektstruktur. Durch diese Verzerrung wird die  $z$ -Achse ausgezeichnet (siehe Typ I / Typ II in Abbildung 5.9), so daß die zwölf in  $T_d$ -Symmetrie äquivalenten (220) Liganden in zwei Gruppen aufspalten: Eine Gruppe enthält die vier in Richtung der ausgezeichneten  $z$ -Achse gebundenen Atome, die andere umfaßt die restlichen acht Atome.

Da aber das Orbital der  $b_2$ -Darstellung an den (220)-Liganden in  $z$ -Richtung lokalisiert ist und die  $e$ -Darstellung die übrigen acht Atome der zweitnächsten Nachbarnschale beschreibt, kommt es je nach energetischer Reihenfolge dieser Niveaus zu verschiedenen Ladungsverteilungen und somit zu qualitativ unterschiedlichen Geometrien<sup>13</sup>:

- Typ I: Das  $b_2$ -Niveaus liegt unterhalb des  $e$ -Niveaus und muß demnach mit den zwei zur Verfügung stehenden Elektronen aufgefüllt werden. Es ergibt sich also eine spinlose ( $b_2^2e^0$ )-Konfiguration, durch die Bindungsladung außerhalb der vier Liganden angehäuft wird. Ausgehend von der schon im vorherigen

<sup>11</sup> Eine selbstkonsistente Geometrieoptimierung unter Berücksichtigung der CI ist, wie im vorherigen Kapitel ausführlich diskutiert, wegen des zu hohen Rechenaufwands bis heute und auch in absehbarer Zeit nicht möglich.

<sup>12</sup> Aus den (leider nicht immer eindeutigen) Daten in [102] lassen sich folgende Erwartungswerte für die Ligandenabstände extrahieren: zweimal 2.523 Å und viermal 2.683 Å.

<sup>13</sup>Die Argumentation und Nomenklatur (bis auf die Besetzung der Einteilchenniveaus mit  $2 + n$  Elektronen) kann ohne weiteres auf alle Ladungszustände  $n$  der Vakanz ausgedehnt werden.

rigen Kapitel diskutierten symmetrieerhaltenden Grundrelaxation aller vier Liganden um 6.3% nach außen kommt es also noch zu einer Bewegung der Liganden entlang der z-Achse nach außen. Die Folge ist eine wie in Abbildung 5.9 (Typ I) angedeutete stabförmige Anordnung dieser Atome. Eine solche Konfiguration spannt einen Unterraum  $\mathcal{H}_I$  des Hilbertraums  $\mathcal{H}_{D_{2d}}$  der  $D_{2d}$ -Symmetrie auf.

- Typ II: Das  $b_2$ -Niveaus liegt oberhalb des  $e$ -Niveaus. Hier besetzen die zwei Elektronen also eine zweifach entartete Darstellung und führen zu den Konfigurationen  $e^{\uparrow 2}e^{\downarrow 0}b_2^{\uparrow 0}b_2^{\downarrow 0}$ , wobei diese Konfigurationen den Hilbertraum  $\mathcal{H}_{II}$  aufspannen. Dies führt im Gegensatz zur Typ I-Besetzung dazu, daß nun die Bindungsladung hauptsächlich *zwischen* den Liganden lokalisiert ist und sich daher die Liganden entlang der z-Achse einander annähern. *Im Kräftegleichgewicht* spannen diese Atome also *immer* ein eher scheibenförmiges Gebilde auf, weswegen im folgenden zur Vereinfachung der Nomenklatur bei dieser Form der Ligandenanordnung des öfteren der Begriff „Typ II-Verzerrung“ benutzt wird.

Der Defekt bleibt also wie in der ursprünglichen  $T_d$ -Symmetrie paramagnetisch mit effektivem Spin  $S=1$ . Hier kommt also noch ein zweiter Unterschied zur Typ I-Konfiguration hinzu: eine zusätzliche Energieabsenkung durch die Spinpolarisation, oder mit anderen Worten: *Aufgrund der Spinpolarisation wird der Defekt gegenüber Typ I-Verzerrung stabilisiert.*

Diese zunächst qualitativen Betrachtungen werden durch unserere LSDA-Gesamtenergieberechnungen bestätigt. Dabei ergaben sich für die jeweilige Hilberträume  $\mathcal{H}_I$  und  $\mathcal{H}_{II}$  die in der Abbildung 5.10 dargestellten zweiparametrischen Energiehyperflächen. Die am Boden eingezeichnete Winkelhalbierende kennzeichnet dabei den Unterraum der  $T_d$ -Symmetrie. Die farbig hinterlegte Fläche zeichnet den Unterraum  $\mathcal{H}_{II}$  einer Typ II-Verzerrung vor dem einer Typ I-Verzerrung (anderer Halbraum) aus. Desweiteren entnimmt man Tabelle 5.4: Ohne Berücksichtigung der Spinpolarisation wird in Übereinstimmung mit Breuer et al. eine in einem  $^1B_2$ -Zustand resultierende Typ I-Verzerrung prognostiziert. Die Energieabsenkung beträgt dabei 0.18 eV, in nahezu perfekter Übereinstimmung mit den DFTB-Referenzrechnungen. Dabei stimmt die Defektgeometrie, insbesondere die Differenz der Ligandenabstände (LMTO-ASA: 0.15Å), sogar quantitativ sehr gut mit den berechneten Werten aus [102] (0.16Å) überein — ein weiteres Indiz dafür, daß das erweiterte LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahren in der Lage ist, eine Prognose für Jahn-Teller-Verzerrungen zu erstellen.

Werden LSDA-Gesamtenergieberechnungen durchgeführt, so kommt es zu einer Stabilisierung der  $T_d$ -Konfiguration um 0.15 eV, so daß eine Typ I-Verzerrung nur noch um 0.03 eV günstiger ist. Dagegen bleibt es bei einer Typ II-Verzerrung aufgrund der Spinpolarisation bei einem Wert von  $\Delta E_{JT}^{LSDA} = -0.08$  eV, so daß in LSDA ein  $^3E$ -Zustand als der energetisch günstigste erwartet wird. Die sich ergebenden Ligandenabstände sind Tabelle 5.4 zu entnehmen. Während im Experiment ein  $^1E$ -Grundzustand beobachtet wird, liefert LSDA je nach Besetzung der  $b_2$ - und  $e$ -artigen Einteilchenniveaus einen  $^1B_2$  oder  $^3E$ -Vielteilchenzustand. Im letzteren Fall stimmt der Gesamtspin nicht mit dem Experiment überein, im anderen, energetisch ungünstigeren Fall ist die Symmetrie bzgl. des Bahndrehimpulses die falsche was aber *in*

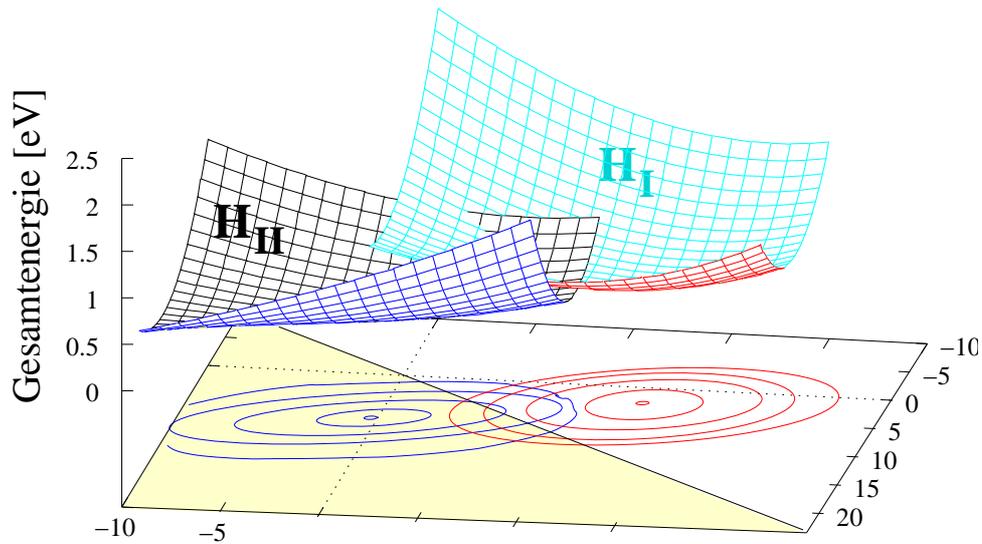


Abbildung 5.10: Gesamtenergiehyperflächen für  $V^0$  in Diamant in  $D_{2d}$ -Symmetrie.

*puncto* Defektgeometrie eine wesentliche Abweichung vom Experiment bedeuten kann. Die Spinpolarisation hat dagegen keinen direkten Einfluß auf die Kräfte, so daß in erster Näherung die Geometrie des  $^3E$ -Zustands mit dem des experimentell beobachteten  $^1E$ -Zustands übereinstimmen sollte. Laut unseren *spinpolarisierten ab initio*-Gesamtenergierechnungen liegt im Grundzustand also eher eine *scheibenförmige Typ II-Verzerrung* vor.

Die Spinpolarisation spielt auch im Falle der negativ geladenen Vakanz eine entscheidende Rolle. Ohne Berücksichtigung dieses Effekts, d.h. durch reine LDA-Kalkulationen, wird in Analogie zum neutralen Ladungszustand eine Typ II-Verzerrung in  $D_{2d}$ -Symmetrie als die energetisch günstigste vorhergesagt ( $\Delta E_{JT}^{LDA}$ ). Die Spinpolarisation bevorzugt aber den  $^4A_2$  Hochspinzustand ( $S=3/2$ ) der  $T_d$ -Symmetrie, bei dem bekanntlich das  $t_2^\uparrow$ -Niveau mit drei Elektronen, also vollständig gefüllt ist. Die Energie wird dadurch um 0.40 eV abgesenkt, so daß dieser Zustand in LSDA um 0.20 eV günstiger als eine Typ II-Verzerrung ist. Da die Stabilisierung einer  $t_2^{13}$ -Konfiguration in  $T_d$ -Symmetrie bei weitem kein Automatismus ist, hat sich bei der negativen Vakanz in Silizium gezeigt: EPR-Messungen zeigen dabei eindeutig die Eigenschaften eines  $S=1/2$ -Systems in  $C_{2v}$ -Symmetrie [117] (siehe auch Kapitel 6.2). Dies führt uns nun auf die Frage nach Verzerrungen in noch niedrigere Symmetrien als  $D_{2d}$ :

Die in Tabelle 5.4 grau markierten Konfigurationen führen selbst in  $D_{2d}$ -Symmetrie noch zu einer partiellen Besetzung der  $e$ -Darstellung und sollten eigentlich Anlaß zu einer weiteren Verzerrung geben, beispielsweise, wie gerade angedeutet, in eine (keine entarteten Niveaus mehr enthaltende)  $C_{2v}$ -Symmetrie. An dieser Stelle kann man jedoch auf eine detaillierte Diskussion niedrigerer Symmetrien verzichten, da die zugehörigen zusätzlichen Verzerrungen in Diamant sehr geringen Einfluß auf die Gesamtenergien haben und somit nichts an den folgenden grundlegende Aussagen ändern:

Die  $T_d$ -Symmetrie bleibt bei den Vakanz in Diamant erhalten, solange dies nicht auf eine partielle Besetzung der Orbitale führt. Dann kommt es zu  $D_{2d}$ -Symmetrie

erzeugenden Jahn-Teller-Verzerrungen, die mit einer Ausnahme immer auf scheibenförmige Typ II-Verzerrungen führen. Nur für den positiven Ladungszustand wurde eine stabförmige Typ I-Verzerrung als um 0.03 eV günstiger berechnet. Die berechneten Jahn-Teller-Energien überschreiten dabei nie einen Wert von 0.22 eV. Somit sollte der Jahn-Teller-Effekt für alle beliebig geladenen Grundzustände zumindest bei Raumtemperatur als dynamisch erwartet werden, d.h. die Auszeichnung der Liganden fluktuiert thermisch und läßt die Spektren in  $T_d$ -Symmetrie erscheinen. So ist es trotz festgestellter prinzipieller Relaxation des Defekts in eine  $D_{2d}$ -Symmetrie sinnvoll, die GR1-ZPL der neutralen Vakanz in Termen der  $T_d$ -Symmetrie zu diskutieren, wie es in der Literatur und auch im vorherigen Abschnitt geschehen ist.

Die Si-Vakanz in SiC zeigt sich hinsichtlich der Jahn-Teller-Verzerrungen noch „dynamischer“. Abbildung 5.11 zeigt einen repräsentativen, für alle Ladungszustände typischen Verlauf der Energiehyperflächen im  $\mathcal{H}_{D_{2d}}$  für den neutralen Ladungszustand  $V_{\text{Si}}^0$ : Die Gesamtenergien der Konfiguration I und II unterscheiden sich zwar, aber dieser Effekt ist so gering, daß die Gesamtenergie numerisch kaum von der in  $T_d$ -Symmetrie zu unterscheiden ist. Die sich ergebenden Energiedifferenzen für die jeweiligen Gleichgewichtsstrukturen (kleiner als 0.005 eV) liegen dann weit unter der Verfahrensgenauigkeit. Dies stellt allerdings aus physikalischer Sicht kein Problem dar, da schon bei *geringer* Temperatur der Effekt als dynamisch erwartet werden darf. An dieser Stelle wird also das Vorgehen in Kapitel 4.1 gerechtfertigt, die Diskussion von  $V_{\text{Si}}$  in 3C-SiC auf  $T_d$ -Symmetrie erhaltende Relaxationen zu beschränken. Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedliche Größenordnung der Jahn-Teller-Effekte dieser eigentlich so ähnlichen Defekte — ihnen gemeinsam ist schließlich eine  $V^n\text{-C}_4$ -Anordnung — wurde bereits in [85] gegeben:

Durch die starke Lokalisierung der *dangling bonds* an den C-Liganden haben diese in SiC kaum Überlapp — insbesondere wenn man bedenkt, daß die Gitterkonstante in 3C-SiC um etwa 25% größer ist als die in Diamant, die C-Liganden also einen relativ großen Abstand voneinander haben. Eine entscheidende Grundvoraussetzung für Jahn-Teller-Verzerrungen ist somit zumindest *nur sehr schwach* gegeben.

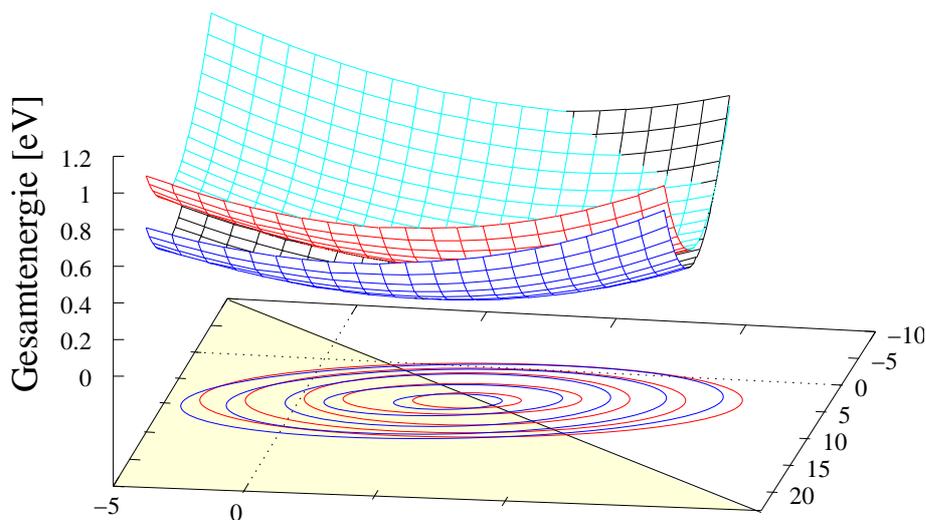


Abbildung 5.11: Gesamtenergiehyperfläche für  $V_{\text{Si}}^0$  in 3C-SiC in  $D_{2d}$ -Symmetrie.

## 5.2 Stickstoff-Vakanz-Komplexe

Stickstoff ist *das* dominierende Fremdatom in Diamant. Neben isolierten substitutionellen Defekten (P1-Zentren) [118, 119], sind auch verschiedene Arten von Stickstoff-Aggregationen bekannt. Dabei werden die reinen N-Aggregate vom sog. A-Zentrum dominiert, einem N-Paar, bei dem sich die beiden N-Atome auf benachbarten Gitterplätzen befinden [86]. Wie das P1-Zentrum, zeichnet sich auch das A-Zentrum, durch seine elektrische Aktivität aus<sup>14</sup>. Zudem können Vakanz als Katalysatoren einer N-Aggregation angesehen werden: Eine Ersetzung eines C(111)-Liganden einer Vakanz liefert gegenüber dem isolierten Einbau des N-Atoms auf einem Gitterplatz eine Absenkung der Energie um ca. 4.5 eV. Jede weitere Ersetzung eines der noch verbliebenen C-Liganden wirkt sich in vergleichbarer Weise auf die Gesamtenergie aus.<sup>15</sup> Beim sog. B-Zentrum sind schließlich alle Liganden durch N-Atome ersetzt. Die Folge ist ein optisch inaktiver sehr stabiler V-N<sub>4</sub>-Komplex, bei dem kaum Abweichungen von den idealen Gitterpositionen auftreten, und der gegenüber einer Dissoziation um 18 eV energetisch begünstigt ist (siehe Tabelle 5.5). Da dreifach koordinierter Stickstoff als Ligand einer Vakanz kaum Wechselwirkungen mit den übrigen drei Liganden erfährt (siehe auch Abbildung 5.16), erklärt sich die weitgehende Additivität der Bindungsenergien.

Je nach Stickstoffgehalt und Lage des Fermi-Niveaus sind dabei auch alle übrigen Zwischenstrukturen (V-N<sub>m</sub>-Komplexe) und auch kompliziertere Strukturen V<sub>n</sub>-N<sub>m</sub> im Experiment beobachtbar, und zwar sowohl in EPR-Messungen paramagnetischer Ladungszustände, als auch in optischen Absorptionsspektren: Sie können als *tiefe* Defekte in verschiedenen Ladungszuständen Intrakonfigurationsübergänge in angeregte Zustände erfahren, die sich in den optischen Spektren als charakteristische Linien sehr geringer Breite (einige meV) bemerkbar machen (siehe Abbildung 5.12). Obwohl diese charakteristischen Nullphononenlinien (ZPL) in den optischen Spektren leicht zu identifizieren sind, wurden sie auf theoretischem Weg nur punktuell untersucht [102, 122]. Dies mag zum einen daran liegen, daß die ZPL auch ohne eine Wechselwirkung von Theorie und Experiment den sie hervorbringenden Defektcomplexen zugeordnet werden konnten. Zum anderen liegt es sicherlich daran, daß eine theoretische Behandlung optischer Anregungen im allgemeinen aufgrund von Konfigurationswechselwirkungen (CI) höchst diffizil ist — man denke nur an die im vorherigen Kapitel behandelte GR1-ZPL. In manchen Fällen ist neben der optischen Absorption auch die HFI des Grundzustands oder auch angeregter Zustände experimentell beobachtbar. Dies wird es erneut erlauben, die LSDA über eine direkte Analyse der Magnetisierungsdichte zu überprüfen.

---

<sup>14</sup>Durch starke Verzerrungen zugunsten einer C<sub>3v</sub>-Symmetrie — der Abstand zu einem ausgezeichneten C-Liganden vergrößert sich um bis zu 40% — weist das eigentlich als Effektiv-Massen-Defekt erwartete P1-Zentrum ein Umladungsniveau bei etwa E<sub>LB</sub>-1.7 eV auf [120]. Eine ähnliche Vergrößerung des N-N-Abstands ist auch am A-Zentrum zu beobachten, was ein experimentell beobachtetes Umladungsniveau bei E<sub>VB</sub>+1.4 eV zur Folge hat [121].

<sup>15</sup>Diese Bindungsenergien beruhen hier auf einem Vergleich der Gesamtenergien der jeweils neutralen Ladungszustände. Da die Komplexe aber unterschiedliche Umladungsniveaus besitzen (siehe Tabelle 5.5), ist eine genaue Aussage bzgl. der jeweiligen Dissoziation nur abhängig vom Fermi-niveau möglich. An dieser Stelle wird aber auf eine detaillierte Diskussion verzichtet.

**Tabelle 5.5:** Umladungsniveaus [eV] ausgewählter  $N_n \text{ vac}_m$  Komplexe: Vergleich der LSDA-Ergebnisse mit und ohne Berücksichtigung der Gitterverzerrung. Experimentell konnten nur zwei dieser Umladungsniveaus beobachtet werden:  $N^{+/0}=3.8$  eV [120],  $N_2^{2+/0}=1.4$  eV [121], in relativ guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten Werten.

| Defekt                 | n  | $E_{\text{IDEAL}}^{n+1/n}$ | $\Delta E_{\text{RELAX}}$ | $E_{\text{RELAX}}^{n+1/n}$ | $E_{\text{RELAX}}^{n+2/n}$ | Exp.       |
|------------------------|----|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| N                      | 0  | 5.48                       | -1.38                     | <b>4.26</b>                |                            | <b>3.8</b> |
|                        | +  | —                          | -0.16                     | —                          |                            |            |
| $N_2$                  | 0  | 5.23                       | -8.54                     | -0.47                      | <b>1.22</b>                | <b>1.4</b> |
|                        | +  | 4.20                       | -1.85                     | 2.91                       |                            |            |
|                        | +2 | —                          | -0.52                     | —                          |                            |            |
| V                      | -4 | 3.98                       | -0.26                     | 3.94                       |                            |            |
|                        | -3 | 3.30                       | -0.22                     | 3.31                       |                            |            |
|                        | -2 | 2.77                       | -0.23                     | 2.71                       |                            |            |
|                        | -1 | 1.61                       | -0.17                     | 2.07                       |                            |            |
|                        | 0  | 1.15                       | -0.63                     | 1.72                       |                            |            |
|                        | +1 | 0.78                       | -1.20                     | 1.42                       |                            |            |
|                        | +2 | —                          | -1.84                     | —                          |                            |            |
| V-N                    | -3 | 3.59                       | -0.31                     | 3.31                       |                            |            |
|                        | -2 | 2.98                       | -0.03                     | 3.02                       |                            |            |
|                        | -1 | 1.83                       | -0.07                     | 2.19                       |                            |            |
|                        | 0  | 1.37                       | -0.44                     | 1.92                       |                            |            |
|                        | +1 | —                          | -0.99                     | —                          |                            |            |
| V- $N_2$               | -2 | 3.35                       | -0.28                     | 3.13                       |                            |            |
|                        | -1 | 2.11                       | -0.06                     | 2.43                       |                            |            |
|                        | 0  | 0.63                       | -0.49                     | 0.93                       |                            |            |
|                        | +1 | —                          | -0.79                     | —                          |                            |            |
| V- $N_3$               | -1 | 2.57                       | -0.33                     | 2.36                       |                            |            |
|                        | 0  | 0.85                       | -0.12                     | 1.52                       |                            |            |
|                        | +1 | —                          | -0.79                     | —                          |                            |            |
| V- $N_4$               | 0  | —                          | -0.13                     | —                          |                            |            |
| V <sub>2</sub> - $N_4$ | -2 | 3.28                       | -0.16                     | 3.15                       |                            |            |
|                        | -1 | 2.57                       | -0.03                     | 2.14                       |                            |            |
|                        | 0  | 0.62                       | -0.46                     | 0.91                       |                            |            |
|                        | +1 | —                          | -0.75                     | —                          |                            |            |

Stickstoff-Vakanz-Komplexe besitzen als Farbzentren in Diamant eine besondere Bedeutung: Diamant muß als der Schmuckstein schlechthin angesehen werden. Oftmals dürfte bei dem Begriff *Diamant* zunächst an Juwelen gedacht werden, und erst danach an die eingangs erwähnten Vorteile dieses Materials bei der Konstruktion von Halbleiterbauelementen. Das Auftreten von Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich ist dabei entscheidend für die Farbe und somit auch für den Preis dieser Schmucksteine:

Selbst reiner IIa-Naturdiamant mit nur geringen Anteilen Stickstoffverunreinigungen erscheint zu 99% braun und ist auf dem Juwelenmarkt wertlos. Verantwortlich für diese Farbe sind ausgedehnte Defekte (z.B. Versetzungen) der Kristalle, die ihren Ursprung in der geologischen Entstehung der Naturdiamanten haben [123]: Die meisten natürlich entstandenen Steine haben  $10^9$  und mehr Jahre unter der Erdoberfläche bei hohen Temperaturen (750–1300°C) und hohen Drücken verbracht bevor sie durch vulkanische Eruptionen an die Erdoberfläche gebracht wurden. Die meisten Steine haben dabei diese Eruption nicht ohne plastische Verformungen überstanden. Je nach der Dauer und der Temperatur dieses langen „annealing“-Prozesses unter der Erdkruste entstanden zudem durch die Migration von Stickstoff-Verunreinigungen zunächst A-Zentren (IaA-Diamant) und danach B-Zentren (IaB-Diamant).

Dieser Entstehungsprozeß ist somit dafür verantwortlich, daß nur ein geringfügiger Bruchteil der Naturdiamanten das für Schmuckdiamanten typische transparente Aussehen zeigt und einen entsprechend hohen Wert besitzt. Neben diesen nahezu defektfreien Kristallen besitzen aber auch Steine mit bestimmten seltenen Farbeigenschaften einen hohen Wert. Beispielsweise werden für sog. *grüne Transmitter* (siehe Abbildung 5.12) einige 10.000 \$ pro Karat bezahlt [124].

Im Herbst 1996 wurde ein sprunghafter Anstieg der Zahl dieser zuvor sehr seltenen *grünen Transmitter* auf dem Juwelenmarkt beobachtet, der die Juwelenkartelle in helle Aufregung versetzte [124]: Die Mehrzahl dieser Steine zeigte eine charakteristische ZPL bei 1.298 eV, die sog. H2-ZPL, die praktisch nur in synthetisch hergestelltem High Pressure High Temperature (HPHT)-Diamant vorkommt. Das nach dem Standardverfahren (30 minütiges Tempern von natürlichem braunen Ia-Diamant unter 6 GPa bei 1750°C) hergestellte HPHT-Material zeigt aber nicht ein solches attraktives Aussehen. Nach intensiver Forschung zeigte sich [95, 108, 124]: Eine leichte Modifizierung der Herstellungsbedingungen, nämlich das Tempern von Ia-Proben bei einer höheren Temperatur<sup>16</sup> von 2025°C, führt zu Steinen, die auch von Experten mit dem bloßen Auge nicht von echten *grünen Transmittern* zu unterscheiden sind.

In den letzten Jahren hat sich also die Unterscheidung von Naturdiamant und synthetischem Diamant zunehmend als schwieriger erwiesen: Die Anforderungen an die dabei benötigte Absorptions- oder Transmissionsspektroskope sind enorm gestiegen. Angesichts der Fortschritte auf dem Gebiet der Synthetisierung von Diamant ist sicherlich auch in Zukunft eher eine Verstärkung dieses Trends zu erwarten, so daß die Defektphysik auf dem Gebiet der Schmuckindustrie eher an Gewicht gewinnen wird. Da insbesondere Stickstoff-Vakanz-Komplexe in Diamant sehr häufig vorhanden sind, und vor allem Rückschlüsse auf die Entstehung des Materials zulassen — die H2-ZPL darf als starkes Indiz für einen synthetisch hergestellten Stein

---

<sup>16</sup>Die verwendete Temperatur ist also nahezu 273°C höher als üblich ( — ein Schelm, wer Böses dabei denkt).

gelten — ist dabei ein Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften von entscheidender Relevanz.

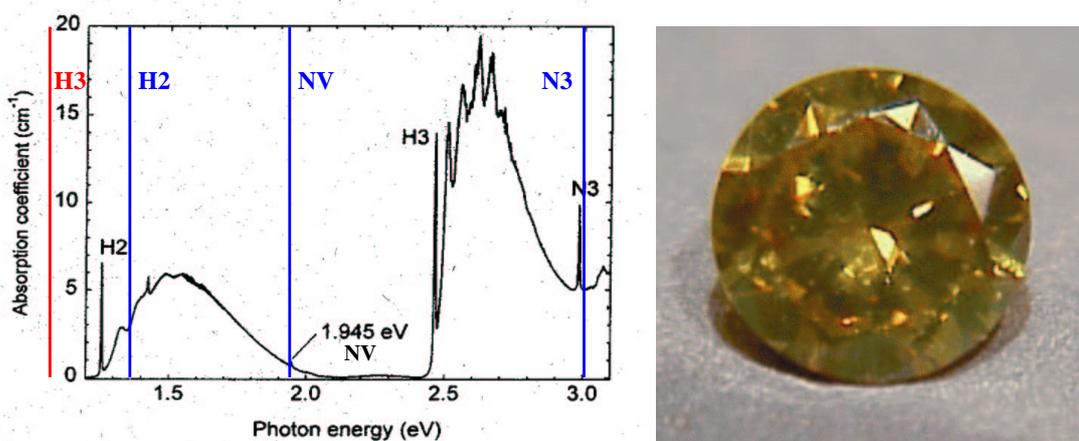
Tabelle 5.6 zeigt eine Übersicht der im Experiment meßbaren ZPL, sowie die optisch in diesen Übergängen detektierten EPR-Signale mit aufgelöster HFI. Die folgende Diskussion beschränkt sich dabei weitgehend auf vertikale Übergänge, d.h. die Anregungen erfolgen aus dem Grundzustand in eine angeregte elektronische Konfiguration, die aber aufgrund der im Vergleich zu den Elektronen großen Trägheit der atomaren Konfiguration zunächst die atomare Struktur des Grundzustands beibehält (Franck-Condon-Prinzip).

Die zwei prominentesten experimentell detektierten ZPL in Diamant sind wohl die GR1- und ND1-ZPL der isolierten Vakanz, die schon eingehend in den vorherigen Kapiteln besprochen wurden: Während die ND1-ZPL in LSDA beschrieben werden kann, fehlt im Falle der GR1-Linie jegliche Beschreibungsmöglichkeit, da in LSDA — also ohne Berücksichtigung von CI — für isolierte Vakanz keine ZPL unterhalb von 3 eV erwartet wird. Da die komplett mit N-Liganden abgesättigte isolierte Vakanz  $V-N_4$  (also das B-Zentrum) nur im neutralen Ladungszustand mit abgeschlossener Schale vorkommt, ist dieser Defekt optisch inaktiv und zeichnet daher für keine der beobachtbaren ZPL verantwortlich.

Das nächstkleinere Aggregat,  $V-N_3$  wurde dagegen in der Literatur für eine Nullphononenlinie verantwortlich gemacht, die N3-ZPL. Im neutralen Ladungszustand kommt es zu einer Intrakonfigurationsanregung zwischen zwei Dublett-Zuständen, wobei der paramagnetische Grundzustand auch in EPR beobachtet wurde und dabei als sog. P2-Zentrum ( $S=1/2$ ) bezeichnet wird [126]. Die von uns in LSDA berechnete Anregungsenergie stimmt dabei mit 3.02 eV sehr gut mit dem experimentell

**Tabelle 5.6:** Vergleich der in LSDA-DFT berechneten Anregungsenergien in eV (Absorption) verschiedener Farbzentren in Diamant. Angegeben ist – soweit möglich – auch die Konfiguration der angeregten Zustände. Eine Unterscheidung der Werte für ideale und relaxierte Geometrien (vertikale Übergänge) ergibt sich aus dem Franck-Condon Prinzip. Die experimentellen Werte sind [112, 125] entnommen.

| EPR | ZPL | Defekt      | Anregung                      | Konf.         | Lit.       | ideal | vertikal | Exp.  |
|-----|-----|-------------|-------------------------------|---------------|------------|-------|----------|-------|
|     | GR1 | $V^0$       | ${}^1E \rightarrow {}^1T_2$   |               |            |       |          | 1.673 |
| S1  | ND1 | $V^-$       | ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ | $a_1^1 t_2^3$ | 3.3 [102]  | 3.52  | 3.49     | 3.149 |
|     | NV  | $(V-N)^0$   | ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$   | $a_1^1 e^2$   |            | 1.55  | 1.92     | 1.945 |
| W15 |     | $(V-N)^-$   | ${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$   | $a_1^1 e^3$   |            | 1.85  | 2.03     | 2.156 |
| P2  | N3  | $(V-N_3)^0$ | ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$   | $e^3 a_1^2$   |            | 2.57  | 3.02     | 2.987 |
|     | H2  | $(V-N_2)^-$ | ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ | $a_1^1 b_1^2$ |            | 1.19  | 1.39     | 1.298 |
| W26 | H3  | $V-N_2$     | ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ | $a_1^1 b_1^1$ | 0.93 [122] | 0.68  | 1.06     | 2.463 |
| W25 | H4  | $V_2-N_4$   | ${}^1A' \rightarrow {}^1A''$  | $a'^1 a''^1$  | 1.25 [122] | 0.98  | 1.14     | 2.499 |

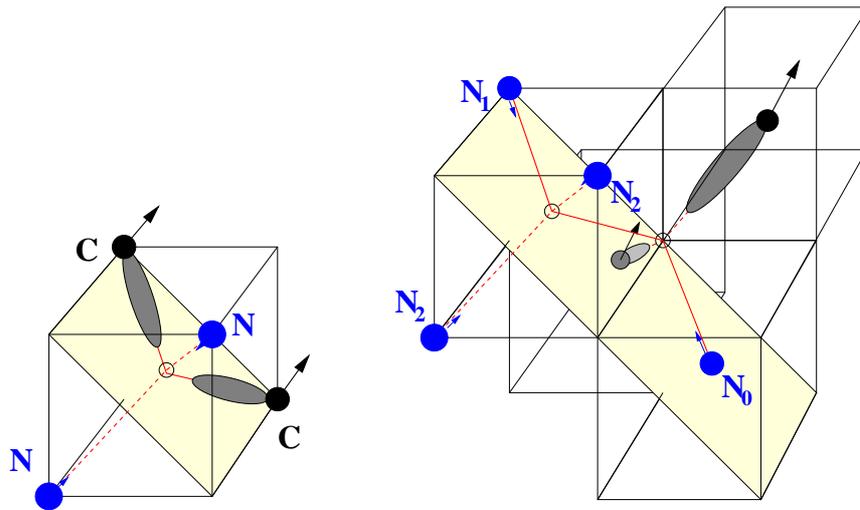


**Abbildung 5.12:** Bei einer Temperatur von 77 K aufgenommenes Absorptionsspektrum [95] im sichtbaren und nahen infraroten Bereich eines bei 2025°C hergestellten HPHT-Diamanten (rechts). Vertikale Linien markieren die Lage der in LSDA-DFT berechneten Anregungsenergien der für die ZPL verantwortlichen Stickstoff-Vakanz-Komplexe.

über Absorptionsspektroskopie ermittelten Wert von 2.987 eV überein (siehe Tabelle 5.6). Eine ähnlich gute Übereinstimmung erhält man auch im Falle der ZPLs, die auf ein V-N Paar zurückzuführen sind: Die ZPL des neutralen Ladungszustands wird als eigentliche NV-ZPL (1.945 eV) bezeichnet, wohingegen für den negativen Ladungszustand eine energetisch um ungefähr 0.2 eV höherliegende ZPL und ein EPR-Signal (W15) mit aufgelöster HFI beobachtet wird [125]. Die Abweichung der berechneten Werte von den spektroskopischen Daten liegt dabei jeweils unterhalb von 0.1 eV. Insbesondere die energetische Reihenfolge der ZPL, die ja für eine Zuordnung der ZPL zu den Defektkomplexen wesentlich ist, wird korrekt vorausgesagt bzw. bestätigt die experimentell vorgenommene Zuordnung. Zur Veranschaulichung dieser Ergebnisse, sind in Abbildung 5.12 die mithilfe des LMTO-ASA-Verfahrens berechneten Anregungsenergien als vertikale Linien in ein exemplarisch ausgewähltes Absorptionsspektrum eines HPHT-Diamanten eingetragen. Dies ist insgesamt ein starkes Indiz dafür, daß für all diese optischen Übergänge die LSDA ein geeignetes Werkzeug darstellt, um die beteiligten Grundzustände und auch die angeregten Zustände richtig zu beschreiben.

In dieses Bild ordnet sich zwanglos die schon angesprochene H2-ZPL ein, die in den letzten zwei Jahren deutlich an Interesse gewonnen hat [127]. Sie ist charakteristisch für synthetisch hergestellten HPHT-Diamant, und eignet sich daher hervorragend zur Unterscheidung von synthetisch hergestellten Steinen und natürlichem Schmuckdiamant. Sie wird einem  $(V-N_2)^-$  Komplex zugeordnet. Ein berechneter Wert von 1.39 eV liegt wiederum nur 0.1 eV oberhalb der gemessenen Linie bei 1.298 eV (siehe Abbildung 5.12).

Bei der ZPL eines neutralen Ladungszustands dieses Komplexes ( $V-N_2$ ) ist die Situation dagegen eine völlig andere. Es ergibt sich eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment von 1.40 eV. Ein Fehler, der bereits in ähnlichem Ausmaß im Zusammenhang mit der GR1-ZPL auftrat und dort eindeutig auf eine Unbeschreibbarkeit beider beteiligter Zustände in LSDA zurückgeht. Es drängt sich also an dieser Stelle die Vermutung auf, daß es sich hier um einen analogen Fall handelt, und



**Abbildung 5.13:** Defektgeometrie des H3-Zentrums (links) und des H4-Zentrums (rechts). Angedeutet sind dabei auch die Verschiebungen der Liganden für die jeweilige Grundzustandsgeometrie. Alle N-Atome bewegen sich dabei 1 bis 2% auf die Vakanz zu.

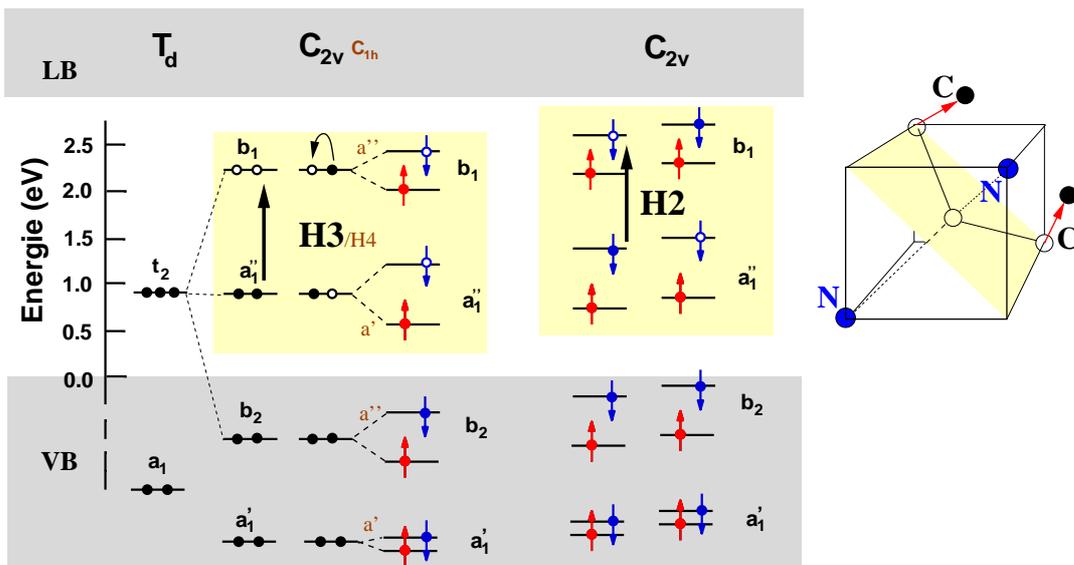
die LSDA auch hier für *beide* Zustände falsche Gesamtenergien liefert: In beiden Fällen führt die bloße Umladung eines negativ geladenen Defekts zu einer drastischen Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie. Allerdings handelt es sich bei der H3-ZPL um eine Unterschätzung der Anregungsenergie um 1.4 eV, wobei im Falle der neutralen Vakanz eine Überschätzung um einen ähnlichen Betrag auftrat. Die auf eine komplizierte geometrische Struktur zurückgehende H4-ZPL liefert bzgl. der in LSDA berechneten Anregungsenergie das gleiche unbefriedigende Ergebnis, nämlich ebenfalls eine drastische Unterschätzung um 1.35 eV.

Um die Diskussion möglichst einfach zu gestalten, wurde bisher auf eine genauere Analyse der Anregungsmechanismen der Stickstoff-Vakanz-Komplexe verzichtet. An dieser Stelle muß aber näher auf die elektronische und atomare Struktur der H3- und H4-Zentren eingegangen werden, um mögliche Gründe für diese Diskrepanzen zu analysieren:

Diese Defekte treten erst bei Proben auf, die bis über 550°C erhitzt wurden, also oberhalb einer Temperatur, bei der die Vakanz in Diamant als mobil gilt. Die plausibelste Erklärung für ihre Entstehung ist daher, daß A/B-Aggregate zunächst eine Vakanz an sich binden. Eine anschließende barrierefremde „Umsortierung“ der Atome führt dann zu den sehr stabilen H3/H4-Zentren. Eine zuvor vorhandene

**Tabelle 5.7:** Zur Entstehung der H3- und H4-Zentren: Berechnete Energieabsenkung [eV] durch einen Stickstoff-Vakanz-Austauschprozeß im Vergleich mit Literaturwerten (Jones et al. [122], Mainwood et al. [123]), sowie zusätzlichen DFTB-Referenzrechnungen.

| Defekt |   | LMTO-ASA | DFTB | [122] | [123] |
|--------|---|----------|------|-------|-------|
| H3     | (N-N)-V $\longrightarrow$ N-V-N                                 | 4.13     | 3.83 | 1.78  | 4.0   |
| H4     | (N <sub>3</sub> -V-N)-V $\longrightarrow$ N <sub>3</sub> -V-V-N | 3.06     | 2.42 | 3.79  | 10.9  |

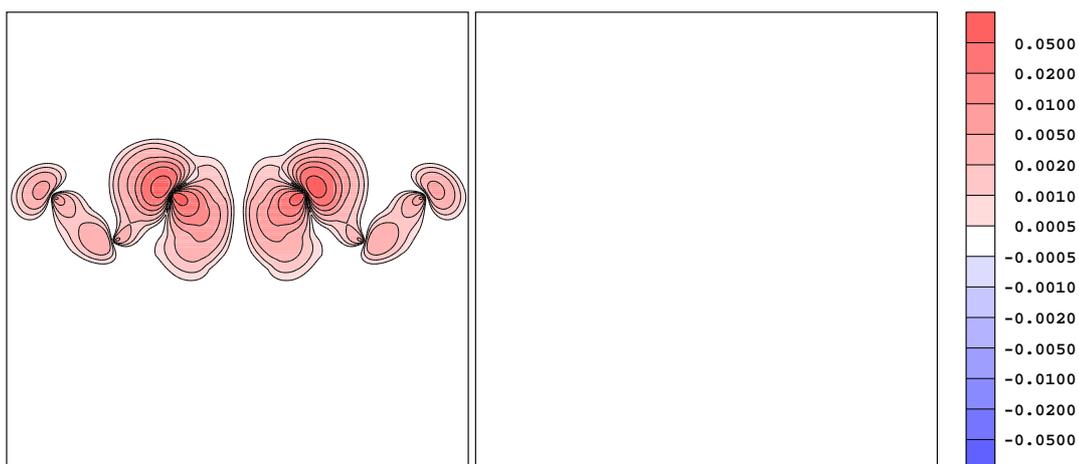


**Abbildung 5.14:** Veranschaulichung des Einteilchenmodells für die H3/H2-ZPL. Die genauen energetischen Positionen der Niveaus der irreduziblen Darstellungen stammen aus den Ergebnissen unserer ab initio LSDA-Berechnungen (LMTO-ASA-Verfahren). Dabei wurden die Aussagen des Modells hinsichtlich der Reihenfolge der Niveaus bestätigt.

Zweifachkoordinierung eines N-Atoms zwischen zwei Vakanzen ist instabil. Für die mit diesen N-V-Austauschprozessen verbundenen Energieabsenkungen ergeben sich aber in der Literatur Widersprüche (siehe Tabelle 5.7). In der Arbeit von Jones et al. [122] werden auch im Falle der Entstehung eines H4-Zentrums moderate Energiegewinne von 3.79 eV erwartet, wohingegen Mainwood et al. [123] von einer extremen Energieabsenkung von 10.9 eV berichten — also mehr als die gesamte Formationsenergie einer Divakanz (siehe Tabelle 3.1). Unsere Betrachtungen ergeben Werte, die nochmals unterhalb derjenigen aus [122] liegen. Der genaue Wert von 3.06 eV weicht nicht wesentlich von dem bei Vernachlässigung der Gitterrelaxation erhaltenen Energieabsenkung ab. Bei beiden Prozessen handelt es sich um den gleichen N-V-Austauschprozeß, bei dem nur eine geringe Barriere von etwa 1 eV überwunden werden muß (DFTB-Resultat). Bei den für eine Migration der Vakanz erforderlichen Temperaturen erfolgt dieser Austauschprozeß in beiden Fällen spontan. Daher sollte der dadurch hervorgerufene Energiegewinn auch etwa in der gleichen Größenordnung liegen und nicht, wie in [123], um 6 eV variieren. Untermauert wird diese Aussage durch zusätzliche DFTB-Referenzrechnungen, die unsere Werte für beide Zentren weitgehend reproduzieren (bis auf Abweichungen von etwa 0.5 eV), und die zuvor in der Literatur vorherrschende Kontroverse wohl endgültig zugunsten einer vergleichbaren Energieabsenkung klären. Dabei stimmt die zugehörige Defektgeometrie für das H3-Zentrum zumindest qualitativ mit der rein aus dem erweiterten LMTO-ASA-Verfahren extrahierten Gleichgewichtsstruktur überein: Wie im Falle der neutralen isolierten Vakanz kommt es auch hier zu Verzerrungen, die allerdings die Symmetrie nicht weiter erniedrigen, dafür im Falle der C-Liganden aber wesentlich deutlicher ausgeprägt sind, und im Endeffekt zu einer Verschiebung der C-Liganden um  $0.5\text{\AA}$  entlang der z-Achse führen. Die N-Liganden

verbleiben dagegen nahezu auf den idealen Gitterplätzen. Diese Defektgeometrie ist in einem einfachen Einteilchenbild erklärbar (siehe Abbildung 5.14): Durch die Ligandenanordnung spalten die drei in  $T_d$ -Symmetrie entarteten Niveaus der  $t_2$ -Darstellung in drei Niveaus der Darstellung  $b_2$ ,  $a_1$  und  $b_1$  der  $C_{2v}$ -Symmetrie auf. Dabei ist das  $b_2$ -Orbital an den N-Liganden und das  $b_1$ -Orbital an den C-Liganden der Vakanz lokalisiert. Im Gegensatz zur neutralen isolierten Vakanz stehen hier durch die Substitution von zwei C-Liganden durch N-Atome zwei Valenzelektronen mehr zur Verfügung, so daß nur das oberste, an den C-Liganden lokalisierte Orbital der  $b_1$ -Darstellung unbesetzt bleibt. Eine solche Besetzung der Niveaus hat aber zur Folge, daß gegenüber einer Gleichverteilung der Ladungsdichte in hochsymmetrischer  $T_d$ -Symmetrie, nun in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene der C-Liganden deutlich Ladung fehlt. Die voll besetzte  $b_2$ -Darstellung besitzt hier eine Knotenebene. Dieser *fehlende* Ladungsanteil kann durch das  $b_1$ -Orbital veranschaulicht werden. Abbildung 5.15 kann dabei entnommen werden, daß es sich bei dieser fehlenden Ladung vor allem um Bindungsladung entlang der Zick-Zack-Kette handelt. Neben einer von den isolierten Vakanz bekannten Relaxation entlang der idealen Bindungsachsen nach außen erfahren beim H3-Zentrum die C(111)-Liganden also auch eine Abstoßung vom (220)-Nachbarn. Nimmt man an, daß diese beiden Beiträge in etwa in der gleichen Größenordnung liegen, so erklärt dies die Verschiebung der C-Liganden in z-Richtung in der beschriebenen Größenordnung.

Ganz analoge Ergebnisse liefert das LMTO-ASA-Verfahren im Falle des H4-Zentrums, obwohl dieses im Vergleich zum H3-Zentrum in seiner geometrischen Struktur wesentlich komplizierter ist ( $N_3$ -V-V-N in  $C_{1h}$  Symmetrie, siehe Abbildung 5.13). Dies kann aber schon in dem bereits zur Diskussion des H3-Zentrums bemühten Einteilchenmodell erklärt werden: Da bereits die  $C_{2v}$ -Symmetrie keine mehrdimensionale irreduzible Darstellung aufweist, kann die elektronische Struktur ebenfalls anhand von Abbildung 5.14 beschrieben werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß in  $C_{1h}$ -Symmetrie nur noch zwei Darstellungen  $a'$  und  $a''$  zur Verfügung stehen. Die Zuordnung der Einteilchenniveaus im Falle einer erniedrigten  $C_{1h}$ -Sym-

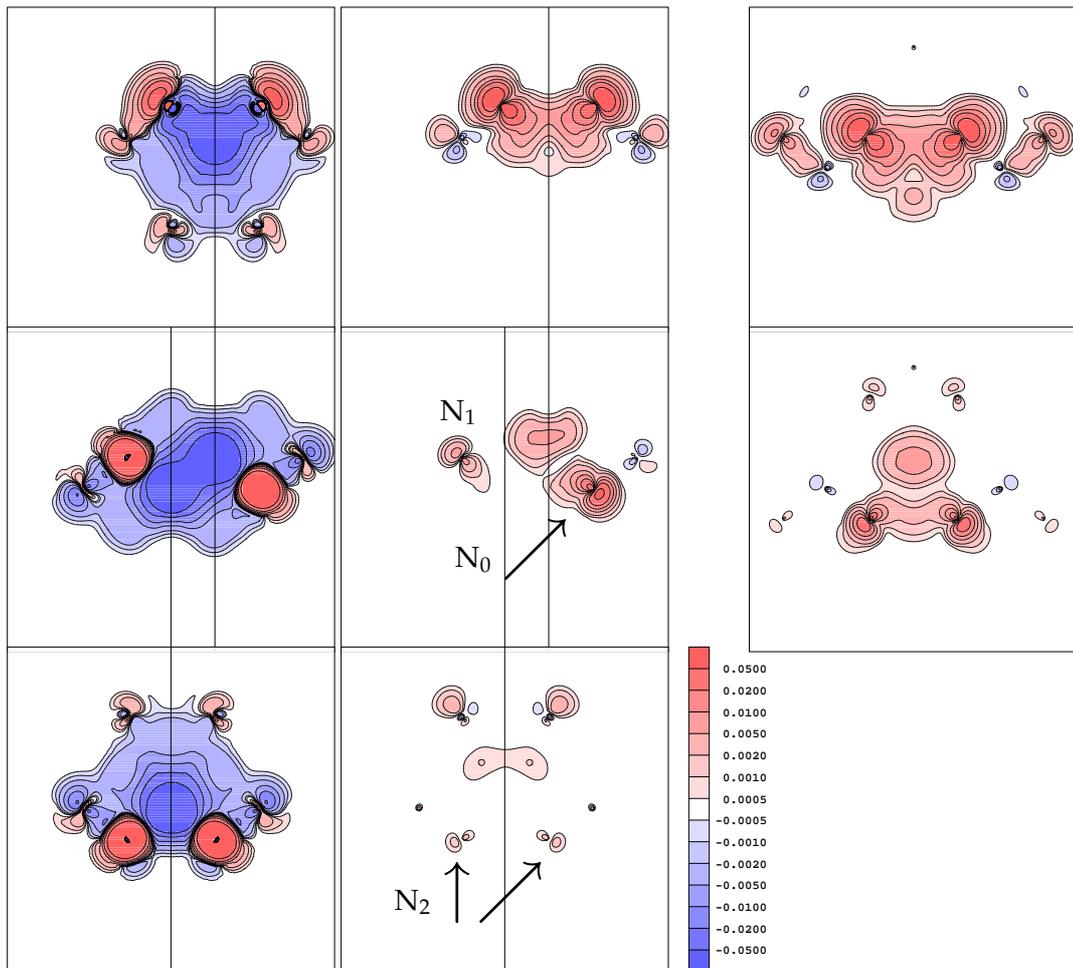


**Abbildung 5.15:** Elektronendichteverteilung des  $b_1$ -Orbitals in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene der C-Liganden (linkes Bild) und in der  $(110)$ -Ebene (rechtes Bild). Letztere ist also eine *Knotenebene* des  $b_1$ -Orbitals und beherbergt insbesondere die N-Liganden.

metrie ist ebenfalls Abbildung 5.14 zu entnehmen. Der optische Übergang erfolgt nun aus der zuvor vollbesetzten  $a'$ -Darstellung in eine unbesetzte  $a''$ -Darstellung. Dieses  $a''$ -Orbital ist das Analogon zur in Abbildung 5.15 dargestellten Ladungsverteilung der  $b_1$ -Darstellung des H3-Zentrums. Insbesondere stellt die (110)-Ebene auch für diese Darstellung eine Knotenebene dar, so daß die oben durchgeführte Diskussion zur Relaxation der C-Atome hier direkt übernommen werden kann, und eine entsprechende Relaxation der C-Liganden in z-Richtung erwartet werden darf. Eigentlich besitzt dieser Defekt eine zu geringe Symmetrie, um eine Geometrieoptimierung mit Hilfe des zur Zeit zur Verfügung stehenden Programmversion durchführen zu können. Beschränkt man sich auf eine Relaxation der sechs nächsten Nachbarn der Divakanz, so hat man es unter der Nebenbedingung der  $C_{1h}$ -Symmetrie mit einer zehnpametrigen Gesamtenergiehyperfläche zu tun. Eine Optimierung per Hand, also ohne entsprechenden Algorithmus, erscheint aussichtslos. Die Relaxation der C-Liganden und N-Liganden erfolgt allerdings weitgehend unabhängig voneinander. Dabei bewegen sich die dreifach koordinierten N-Atome in allen untersuchten Fällen ausschließlich entlang der idealen Bindungsachsen, wobei deren Verschiebung aus der idealen Kristallposition nur minimal ausfallen. Die verbleibenden fünf Parameter der Energiehyperfläche sind also bis auf die zwei für die C-Liganden unabhängig voneinander. Eine Minimierung der Gesamtenergie mit Hilfe des LMTO-ASA-Verfahrens kann also bezüglich dieser Parameter seriell erfolgen. Die auf diese Art gewonnene Gleichgewichtsgeometrie ist in Abbildung 5.13 skizziert. Die Relaxation der C-Liganden ähnelt tatsächlich sehr stark derjenigen beim H3-Zentrum. Somit bestätigen sich hier die experimentellen Beobachtungen. Insbesondere die nahezu vollkommene Äquivalenz für H3 und H4 in den spektroskopischen Daten ließen schon vermuten [128], daß deren Eigenschaften hauptsächlich durch die ihnen gemeinsamen *dangling bonds* der C-Liganden beeinflusst werden. Allerdings kann diese Aussage anhand der berechneten Spindichten noch etwas präzisiert werden (siehe Abbildung 5.16):

*Die spektroskopischen Eigenschaften der H3-H4-Zentren werden in erster Linie durch einen Ladungstransport von den aktiven N-Liganden zu den Kohlenstoff- *dangling bonds* bestimmt.*

Beim H4-Zentrum zeigt sich, daß die Magnetisierungsdichte des angeregten Zustands in der (110)-Ebene hauptsächlich am ausgezeichneten  $N_0$ -Kern lokalisiert ist, der den beiden verbliebenen Kohlenstoff-*dangling bonds* am nächsten gelegen ist. Nur dieser ist am Anregungsmechanismus beteiligt und verursacht eine wesentliche Hyperfeinaufspaltung. Im Vergleich zum H3-Zentrum besitzt das H4-Zentrum also nicht zwei äquivalente, sondern einen einzigen ausgezeichneten aktiven N-Liganden, der zusammen mit den C-Liganden gewissermaßen das *aktive Zentrum* des Defekts darstellt. Insgesamt ist es daher nicht verwunderlich, daß die Hyperfeinaufspaltung im Falle des H4-Zentrums annähernd doppelt so groß ausfällt (siehe auch Tabelle 5.8).



**Abbildung 5.16:** Magnetisierungsdichte des H4-Zentrums (Mitte) und des H3-Zentrums (rechts). Zur Veranschaulichung der Geometrie ist (links) auch die induzierte Teilchendichte für den H4-Defekt aufgeführt: Dunkelblaue Bereich kennzeichnen dabei die direkte Umgebung der Vakanzen. Eine nahezu atomare, radialsymmetrisch induzierte Dichte ist an den scharf vom Rest abgegrenzten, rot dargestellten Bereichen zu erkennen, die die N-Atome hervorrufen.

In der mittleren Reihe ist jeweils ein Schnitt durch die (110)-Ebene aufgetragen, in der beim H4-Zentrum die beiden Vakanzen, sowie die jeweils ausgezeichneten Stickstoff-Liganden N<sub>0</sub> und N<sub>1</sub> liegen. In der oberen Reihe ist ein ( $\bar{1}\bar{1}$ )-Schnitt durch die *dangling bonds* der C-Liganden abgebildet. Dabei ergeben sich kaum Unterschiede zwischen dem H3- und H4-Zentrum. Allerdings gibt es beim H4-Zentrum eine weitere charakteristische ( $\bar{1}\bar{1}$ )-Ebene: einen Schnitt durch die zwei äquivalenten N<sub>2</sub>-Liganden, der ergänzend in der unteren Reihe abgebildet ist.

### 5.2.1 Anregungsmechanismus der H2/H3-ZPL — qualitativer Einfluß von Konfigurationswechselwirkungen (CI)

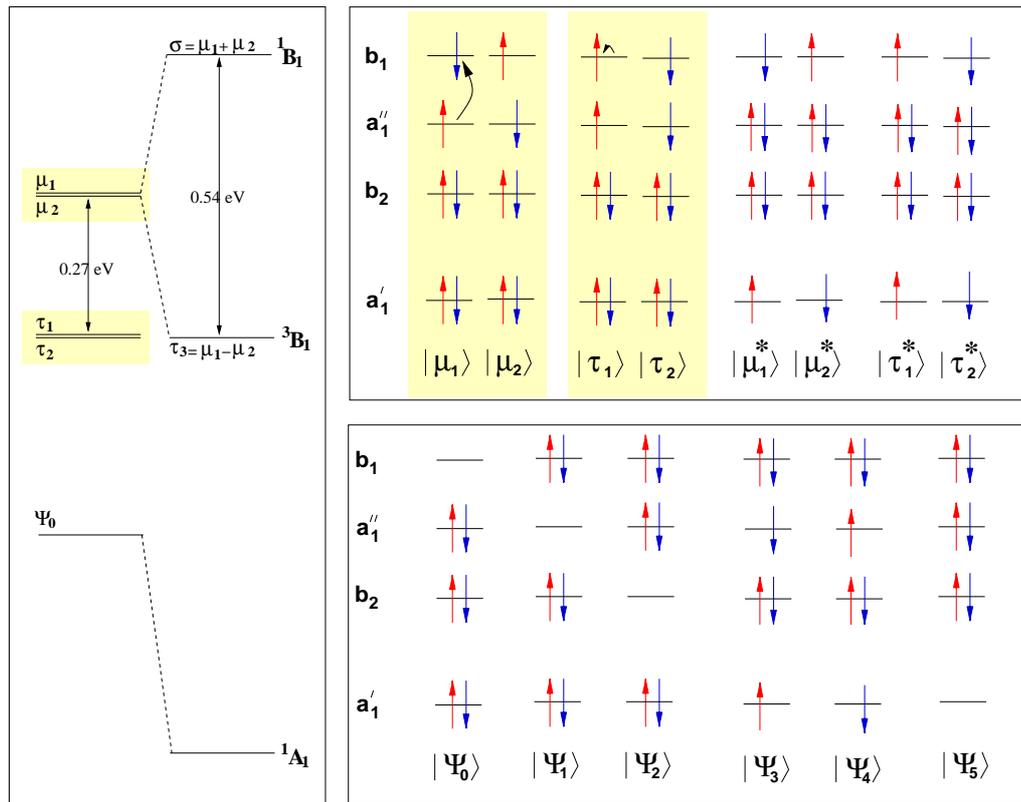
Umfangreiche experimentelle Untersuchungen führten auf das folgende Modell für den Anregungsmechanismus der H3/H2-ZPL (siehe auch Abbildung 5.14):

- Die H3-ZPL läßt sich in Termen der  $C_{2v}$ -Symmetrie beschreiben: Die spin- und dipolerlaubte Anregung erfolgt dabei aus einem  $^1A_1$ -Grundzustand mit einer  $a_1^2 b_1^0$  Konfiguration, in den  $^1B_1$ -Singulett-Zustand der  $a_1^1 b_1^1$  Konfiguration (Davies, 1976 [129]).
- Deren Triplett  $^3B_1$ -Zustand würde energetisch günstiger und danach ein Übergang in den Grundzustand spinverboten sein. Daher ist der angeregte Zustand  $^3B_1$  metastabil ( $\tau > 10$  ms) und in EPR mit aufgelöster HFI beobachtbar (Pereira, 1991 [130]).
- Das H2-Zentrum ist der negative Ladungszustand des H3-Zentrums. Ein spin- und dipolerlaubter Übergang erfolgt aus dem  $^2B_1$ -Grundzustand mit einer  $a_1^2 b_1^1$  Konfiguration, in den  $^2A_1$ -Zustand der  $a_1^1 b_1^2$  Konfiguration (Lawson, 1992 [127]).

Nach diesem Modell sollten die Anregungsenergien der H3 und der H2-ZPL zumindest vergleichbar sein. In einem reinen Einteilchenbild sollten sie sogar exakt gleich sein. Somit kann dieses Modell auf keinen Fall den im Experiment beobachteten sehr großen Unterschied von fast 1.2 eV erklären. Es ist also schon aus diesem Grund nicht weiter verwunderlich, daß die LSDA nicht in der Lage ist, beide ZPL gleichzeitig richtig zu beschreiben (siehe Abbildung 5.14). Will man den Anregungsprozess hinsichtlich der experimentell eindeutig gesicherten Vielteilchenterme nicht in Frage stellen<sup>17</sup>, so müssen zwangsläufig Vielteilcheneffekte, die über die LSDA hinausgehen, eine entscheidende Rolle spielen. Diese sollen nun im folgenden *qualitativ* untersucht werden.

Für den  $^2B_1$  Grundzustand der H2-Nullphononenlinie muß nur eine einzige Konfiguration  $a_1^1 b_2^2 a_1^1 b_1^1$  berücksichtigt werden, da in der Basis der irreduziblen Darstellungen der  $C_{2v}$ -Symmetrie keine andere Besetzung der Niveaus zu einem  $^2B_1$  führt. Daher ist dieser Zustand in LSDA exakt beschreibbar, CI spielt keine Rolle. Ein angeregter Zustand  $^2A_1$  dagegen läßt sich neben der in Abbildung 5.14 eingezeichnete Weise ( $a_1^1 b_2^2 a_1^1 b_1^2$ ) auch durch eine im Bild der Einteilchenniveaus hoch angeregte ( $a_1^1 b_2^2 a_1^2 b_1^2$ )-Konfiguration erreichen. Hier könnten also zwischen diesen beiden denkbaren Konfigurationen Wechselwirkungen (CI) auftreten, die den Vielteilchenterm  $^2A_1$  in seiner Energie absinken lassen. Die LSDA-Anregungsenergien stimmen

<sup>17</sup> Angesichts der Tatsache, daß die LSDA Anregungsenergien liefert, die viel zu gering sind, könnte man auf den Gedanken kommen, daß es sich bei der H3-ZPL vielleicht doch um einen Übergang in einen hochangeregten Zustand handelt. Im Bild der irreduziblen Darstellungen (siehe Abbildung 5.14) würde dies bedeuten, daß nicht ein Elektron aus dem energetisch am höchsten liegenden  $a_1$ -Niveau in das der  $b_1$ -Darstellung angehoben wird, sondern daß dies ausgehend vom  $b_2$ -Niveau geschieht. Dies hätte zwar eine sehr nah am Experiment liegende LSDA-Anregungsenergie von 2.58 eV zur Folge, würde aber einen unwahrscheinlichen dipolverbotenen Übergang  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  bedeuten. Zudem müsste man sich dann die Frage stellen, warum eine energetisch günstigere Anregung in eine ( $a_1^1 b_1^1$ )-Konfiguration mit einer zudem höheren Übergangswahrscheinlichkeit im Experiment nicht beobachtbar sein sollte.



**Abbildung 5.17:** Qualitative Diskussion von *configuration interaction* (CI) in der H3-ZPL: LSDA-Konfiguration in der Basis der irreduziblen Darstellungen der  $C_{2v}$ -Symmetrie für den Grundzustand  ${}^1A_1$  (unten rechts) sowie die angeregten Zustände  ${}^1B_1$  und  ${}^3B_1$  (oben rechts). Eine näherungsweise Beschreibung der Multiplettaufspaltung ist dabei erst unter Anwendung der Ziegler-Summen (linkes Teilbild) möglich.

aber schon ohne Berücksichtigung von CI relativ gut mit dem Experiment überein: Der berechnete Wert von  $1.39 \text{ eV}$  liegt nur  $0.09 \text{ eV}$  oberhalb der experimentellen Daten. Daher sollte eine Berücksichtigung von CI nur zu moderaten Energieabsenkungen der H2-ZPL führen. Ein Grund dafür mag in dem großen Energieunterschied der beiden wechselwirkenden Konfiguration zu sehen sein. Insgesamt kann daher CI bei der Berechnung der energetischen Lage der H2-ZPL in 1. Näherung vernachlässigt werden.

Wie man auf den ersten Blick in Abbildung 5.17 erkennt, sieht die Situation für den neutralen Ladungszustand, also die H3-ZPL, komplizierter aus. Beschränkt man sich auch hier zunächst auf die Konfigurationen mit komplett gefülltem  $a_1'$ -Niveau, so ergeben sich für die angeregten Zustände insgesamt vier Konfigurationen. Dabei sind die beiden Triplet-Konfigurationen  $\tau_i$  und die  $\mu_i$  in LSDA-DFT jeweils energetisch entartet. Die  $\mu_i$  sind wohldefinierte Mischzustände, aus denen sich durch Linearkombination der noch fehlende dritte Tripletzustand  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1 - \mu_2)$  und der Singulett-Zustand  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1 + \mu_2)$  bilden lassen. Hier liegt dann ein einfacher Fall der sog. Ziegler-Summen [131] vor: Bestimmte Zusammenhänge zwischen den Konfigurationen werden dazu genutzt, die der LSDA-DFT eigentlich *nicht direkt* zugänglichen Multiplettaufspaltungen gewissermaßen in Störungsrechnung 1. Ordnung zu

bestimmen. Aber selbst nach dieser Korrektur liegen die erwarteten Energien für eine Anregung in die so konstruierten Singulett-Zustände noch um mehr als 1.1 eV unterhalb der experimentellen Daten (siehe Tabelle 5.6).

Betrachtet man in Abbildung 5.17 die hohe Anzahl von verschiedenen Konfigurationen für den Grundzustand  $^1A_1$ , so wird unmittelbar klar, daß dieser Zustand nur unter Berücksichtigung von CI korrekt beschrieben werden kann. Dennoch erscheint eine notwendige Energieabsenkung von mehr als 1.1 eV gegenüber dem LSDA-Resultat als zu hoch, um ausschließlich auf den Grundzustand zurückführbar zu sein. Offensichtlich reicht die oben beschriebene Vorgehensweise zur Berechnung der Multiplettaufspaltung der angeregten Zustände über die Ziegler-Summen nicht aus. Eine selbstkonsistente Behandlung der Ziegler-Summen, in der die Linearkombinationen auch in die Funktionale der DFT eingehen [132], oder gar die Berücksichtigung aller, also auch der bisher vernachlässigten, hoch angeregten Konfigurationen, könnten also sehr wohl eine deutliche Vergrößerung der Multiplettaufspaltung zur Folge haben. Eine Klärung dieser Frage auf diesem Wege würde allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Eine letzte Möglichkeit, die Anwendbarkeit der LSDA speziell auf den angeregten Triplett-Zustand  $^3B_1$  zu überprüfen, bleibt uns aber dennoch: Die in LSDA ermittelten Spindichten zu  $\tau_i$  können dazu genutzt werden, eine Analyse der experimentell im W26-Spektrum aufgelösten Hyperfeinaufspaltung an den  $^{14}\text{N}$ -Liganden der Vakanz vorzunehmen.

Eigentlich, d.h. im Grundzustand und auch im angeregten Zustand der ZPL, ist weder das H3- noch das H4-Zentrum paramagnetisch. Eine Korrelation zwischen H3/W16 und H4/W15 wurde aber *eindeutig* nachgewiesen [133]. Somit kann es sich bei den W16/W15 Spektren ( $S=1$ ) nur um die oben beschriebenen metastabilen angeregten Triplett-Zustände handeln (siehe auch Modell für den Anregungsmechanismus). Leider konnte im Experiment keine HFI für die  $^{13}\text{C}$ -Liganden aufgelöst werden. Obwohl diese in unseren Berechnungen mehr als eine Größenordnung höher als die der  $^{14}\text{N}$ -Atome erwartet werden ( $g_C=3.5g_N$  und hauptsächlich an den C-Liganden lokalisierte Magnetisierungsdichte), sind letztere aufgrund der hohen Abundanz (99.63%) des kernspinbehafteten  $^{14}\text{N}$ -Isotops im Experiment wesentlich leichter aufzulösen. Dies liegt natürlich an der sehr geringen natürlichen Häufigkeit (1.11%) des  $^{13}\text{C}$ -Isotops, dem einzigen mit nichtverschwindendem Kernspin. Die berechnete isotrope Hyperfeinaufspaltung für die  $^{14}\text{N}$ -Kerne des metastabilen Zustands  $^3B_1$  des H3-Zentrums liegt dabei mit 15.59 MHz um 10% über dem Experiment [133]. Für den Parameter  $b$  sind noch etwas größere Abweichungen zu beobachten: Der anisotrope Anteil wird fast um einen Faktor 2 unterschätzt.

Um diese Abweichung bewerten zu können, bietet sich ein Vergleich mit den anderen V- $\text{N}_m$ -Komplexen an. Für einige ihrer Grundzustände war ebenfalls eine Hyperfeinaufspaltung des Spektrums auflösbar. Allerdings war das nur beim W15-Spektrum neben den N-Liganden auch für die *drei*<sup>18</sup> C-Liganden möglich [126]. Aufgrund der eindeutigen ( $a_1^2e^2$ )-Konfiguration sollte der  $^3A_2$ -Grundzustand in  $C_{3v}$ -Symmetrie, ähnlich dem  $^4A_2$ -Grundzustand der negativen Vakanz in  $T_d$ -Symmetrie, in LSDA beschreibbar sein. Konfigurationswechselwirkungen spielen hier keine Rol-

<sup>18</sup>Die Auflösbarkeit der C-HFI erklärt sich hier durch das Auftreten von *drei* äquivalenten C-Kernen, durch die die Intensität der Resonanzkurve z.B. gegenüber dem P2-Zentrum verdreifacht wird.

**Tabelle 5.8:** Experimentell beobachtete EPR von Farbzentren in Diamant: Vergleich der berechneten HFI-Parameter [MHz] mit den experimentellen Daten. Auf eine Angabe des nichtaxialen anisotropen Anteils  $b'$  der HFI der unteren drei Zentren wurde verzichtet. Sie liegt jeweils unterhalb von 0.2 MHz.

| EPR | Defekt                      | Zustand        | $\Delta d$ | $^{14}\text{N}$ (1,1,1) Ligand |      | $^{13}\text{C}$ (-1,-1,1) Ligand |       |
|-----|-----------------------------|----------------|------------|--------------------------------|------|----------------------------------|-------|
|     |                             |                |            | a                              | b    | a                                | b     |
| S1  | $\text{V}^-$                | $^4\text{A}_2$ | ideal      |                                |      | 126.0                            | 18.1  |
|     |                             |                | relaxiert  |                                |      | 101.6                            | 18.8  |
|     |                             |                | Exp. [98]  |                                |      | 101.7                            | 20.0  |
|     | $\text{V}^*$                | $^5\text{A}_2$ | ideal      |                                |      | 88.0                             | 16.4  |
|     |                             |                | relaxiert  |                                |      | 58.9                             | 17.7  |
|     |                             |                | Exp. [99]  |                                |      | 53.73                            | 18.70 |
| W15 | $(\text{V-N})^-$            | $^3\text{A}_2$ | ideal      | -2.91                          | 0.14 | 165.93                           | 23.29 |
|     |                             |                | relaxiert  | -2.89                          | 0.14 | 150.72                           | 23.85 |
|     |                             |                | Exp. [125] | 2.17                           | 0.07 | 151                              | 27    |
| P2  | $\text{V-N}_3$              | $^2\text{A}_1$ | ideal      | 11.85                          | 1.64 | 356.48                           | 59.50 |
|     |                             |                | relaxiert  | 12.07                          | 1.40 | 269.55                           | 62.65 |
|     |                             |                | Exp. [126] | 8.7                            | 1.3  | —                                | —     |
| W26 | $(\text{V-N}_2)^*$          | $^3\text{B}_1$ | ideal      | 15.59                          | 2.31 | 174.90                           | 29.48 |
|     |                             |                | relaxiert  | 15.54                          | 2.03 | 135.99                           | 31.08 |
|     |                             |                | Exp. [133] | 14.0                           | 3.7  | —                                | —     |
| W25 | $(\text{V}_2\text{-N}_4)^*$ | $^3\text{A}''$ | ideal      | 33.21                          | 4.35 | 180.87                           | 29.50 |
|     |                             |                | relaxiert  | 31.91                          | 3.68 | 139.26                           | 30.90 |
|     |                             |                | Exp. [133] | 23.6                           | 2.9  | —                                | —     |

le. So zeigt sich tatsächlich nach Berücksichtigung der Ligandenrelaxation — die drei C-Liganden entfernen sich um 5% der Bindungslänge von der Vakanz — eine *perfekte Übereinstimmung* der isotropen HFI  $a=150.72$  MHz mit dem experimentellen Wert von 151 MHz<sup>19</sup>. Zuvor war noch eine Überschätzung der isotropen HFI um 11% vorhanden. Beim N-Liganden kommt es dagegen nur zu einer geringen einprozentigen Verschiebung auf die Vakanz zu, so daß sich danach die berechneten Hyperfeinparameter kaum von den Werten unterscheiden, die schon für die unrelaxierte Struktur berechnet werden konnten: Während der berechnete Wert für den Fermi-Kontaktterm  $a$  um 30% über dem experimentellen Wert von 2.17 MHz liegt, wird der anisotrope Parameter  $b$  um einen Faktor 2 unterschätzt. Da aber bei diesem Zustand CI keine Rolle spielt, könnte der Grund möglicherweise in einer falschen Position der N-Atome liegen. Die experimentellen Hyperfeinwerte werden erst durch eine stark nach innen gerichtete Relaxation von ca. 10% reproduziert.

<sup>19</sup>Eine genauere Angabe der Aufspaltung war dem Experiment nicht möglich. Hier zeigt sich also auch die Problematik, die aufgrund der geringen Abundanz des  $^{13}\text{C}$ -Isotops entsteht.

Tatsächlich sagen aber andere Verfahren eine eher schwach nach außen gerichtete Verschiebung der N-Liganden voraus [122]. Für eine solche Relaxation würden sich noch größere isotrope Hyperfeinwerte, und somit also noch deutlichere Abweichungen vom Experiment ergeben. Eine endgültige Klärung dieser Abweichung ist daher nicht möglich.

Bei allen anderen Komplexen zeigt sich in Tabelle 5.8 das gleiche Bild: Es werden jeweils nur geringe Verschiebungen der N-Atome erwartet, die nur zu marginalen Änderungen der sich aus den *ab initio*-Berechnungen ergebenden Hyperfeinparameter führen. Die Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie hinsichtlich der isotropen Parameter  $a$  zeigen sich dann in einer allen Komplexen gemeinsamen 11 bis 38%-igen Überschätzung. Dies gilt auch für den angeregten Triplett-Zustand  $^3A''$  des H4-Zentrums, wobei dort auch eine entsprechende Überschätzung für die berechnete anisotrope HFI zu beobachten ist. Da allerdings diese Abweichungen in vergleichbarer Weise bei angeregten Zuständen und Grundzuständen auftreten, sind diese wohl nicht auf ein Versagen der LSDA-DFT zurückzuführen, sondern eher von prinzipieller, aber leider auch noch ungeklärter Art.

Die berechneten Hyperfeinparameter des metastabilen angeregten Zustands  $^3B_1$  des H3-Zentrums, sowie des analogen Zustands  $^3A''$  beim H4-Zentrum zeigen also eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, die der von Grundzuständen in nichts nachsteht. Offensichtlich werden die Spindichten korrekt beschrieben, obwohl für eine korrekte Berechnung der Gesamtenergie eine Berücksichtigung der CI erforderlich wäre (siehe Abbildung 5.17oben). Diese Beobachtung wurde auch bei anderen Defekten hinsichtlich einer Simulation von Schwingungsspektren und anderer Eigenschaften gemacht [134]. Eine LSDA-Beschreibbarkeit von charakteristischen Eigenschaften eines Defekts (wie z.B. der Hyperfeinwechselwirkung) läßt also leider keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Notwendigkeit von CI zur Beschreibung der Gesamtenergie zu. Das bedeutet aber im Umkehrschluß, daß die Spindichten eines CI-behafteten Zustands unter Umständen bereits mit einer einzigen Konfiguration in LSDA bestimmt werden kann. Ein klassisches Beispiel für einen solchen Defekt wird nun im nächsten Kapitel behandelt: die *negative Vakanz in Silizium*.



## Die Vakanz in Silizium

In vielen verschiedenen theoretischen Arbeiten (z.B. Cluster [135], Superzellen [136] und auch Greensche Funktionen [30]) hat sich die Vakanz in ihren verschiedenen Ladungszuständen in Silizium ( $V_{\text{Si}}$ ) als äußerst anspruchsvoll erwiesen:

Silizium zeichnet sich allgemein durch eine extrem flache Energiehyperfläche aus. Dies zeigt sich bereits am relativ kleinen Kompressionsmodul von 93 GPa (siehe Tabelle 3.2), und führt folgerichtig zu *minimalen Energiedifferenzen* zwischen den verschiedenen Symmetrien von Defektstrukturen wie der Si-Vakanz ( $T_d$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_2$ ). So wurde in der Literatur [136] davon berichtet, daß die Ergebnisse von Superzellenmethoden bei allen Ladungszuständen empfindlich von der Form und Größe der verwendeten Superzelle abhängen, wie auch der Abbildung 6.1 zur positiven Vakanz zu entnehmen ist: Es werden mit ein und derselben Methode nach innen gerichtete Relaxationen von 2 bis 16% erwartet. Dementsprechend müssen theoretische Untersuchungen numerisch sehr genau sein. Im Idealfall sollten alle relevanten Effekte (wie z.B. ausgedehnte Gitterrelaxation, Spinpolarisation, sowie Konfigurationswechselwirkungen (CI), die über die LDA hinausgehen) berücksichtigt werden. Bisher wurden keine Rechnungen durchgeführt, die diesem Idealbild vollkommen entsprechen, obwohl  $V_{\text{Si}}$  in ihrem neutralen Ladungszustand wohl als die am häufigsten untersuchte Störstelle zu gelten hat (seit 1960 allein über 100 *theoretische* Arbeiten)<sup>1</sup>. Das Ziel einer theoretischen Beschreibung sollte es aber immer sein, diesem Idealbild möglichst nahe zu kommen.

Daher ist es besonders erstaunlich, daß bisher *keinerlei spinpolarisierte Rechnungen* existierten. Dabei ist der Einfluß der Spinpolarisation eindeutig experimentell gesichert:  $V_{\text{Si}}^+$  ( $D_{2d}$ -Symmetrie [137]) und  $V_{\text{Si}}^-$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie [117]) wurden eindeutig in EPR mit aufgelöster HFI als paramagnetische Defekte mit effektivem Spin  $S=1/2$  nachgewiesen. Der Einfluß der Spinpolarisation auf die Gesamtenergien darf dabei als entscheidend angesehen werden, da die hierdurch hervorgerufene Energieabsenkung zumindest in der gleichen Größenordnung liegen sollte, wie die Energiedifferenz zwischen den unterschiedlichen Symmetrien. Um diese Vermutung zu überprüfen, wird diesem klassischen Defekt in dieser Arbeit noch einmal Aufmerksamkeit geschenkt und die zuvor vorhandene Lücke einer fehlenden LSDA-Rechnung geschlossen.

<sup>1</sup> Der Leser und die Autoren der im Literaturverzeichnis nicht erwähnten Arbeiten mögen verzeihen, daß dort nicht all diese Werke aufgelistet werden konnten.

## 6.1 Der positive Ladungszustand: $V_{\text{Si}}^+$

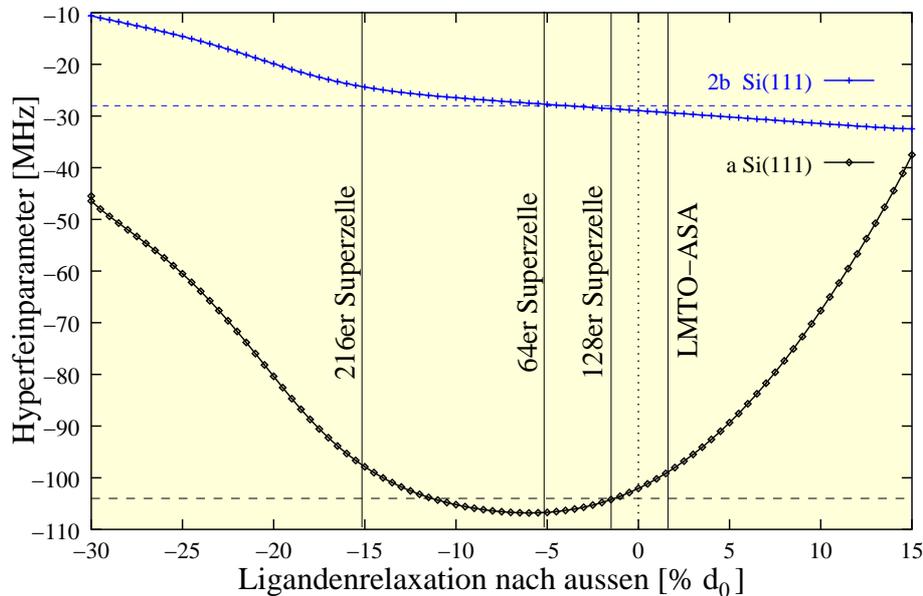
Man betrachte zunächst den aufgrund seiner höheren Symmetrie aus theoretischer Sicht einfacheren positiven Ladungszustand:

**1963, G. D. Watkins:** *In mit Aluminium dotiertem p-Typ Silizium wird nach Elektronenbestrahlung ein Defekt in  $D_{2d}$ -Symmetrie mit folgender Hyperfeinaufspaltung beobachtet:*  $A_{\parallel}=44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und  $A_{\perp}=30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  bei einem effektiven Spin von  $S=1/2$ . [137]

Die Beobachtung des  $S=1/2$  Zustands in p-Typ Silizium ließ bei dem offensichtlich intrinsischen Strahlungsdefekt nur eine mögliche Erklärung zu — es handelt sich um den positiven Ladungszustand der Vakanz. Analog zu den verwandten Defekten in SiC und Diamant besteht die berechtigte Hoffnung, durch eine Analyse des relaxationsabhängigen Verlaufs der berechneten Hyperfeinparameter mit den experimentellen Werten, die Frage nach der tatsächlich im Experiment vorliegenden Defektgeometrie beantworten zu können. Gesamtenergierechnungen allein konnten ja aufgrund der flachen Energiehyperfläche — wie oben bereits angesprochen — diese Frage nicht eindeutig beantworten.

Aufgrund der  $D_{2d}$ -Symmetrie sind die vier direkten Liganden der Vakanz weiterhin äquivalent. Das ungepaarte Elektron der  $b_2$ -Darstellung läßt die Liganden im Vergleich zur unverzerrten  $T_d$ -Symmetrie paarweise zueinander rücken. Dieser Effekt wird in der Literatur als eher gering erwartet, oftmals verbleibt die positive Vakanz nahezu in  $T_d$ -Symmetrie. Daher bietet es sich an dieser Stelle zunächst an, die vier

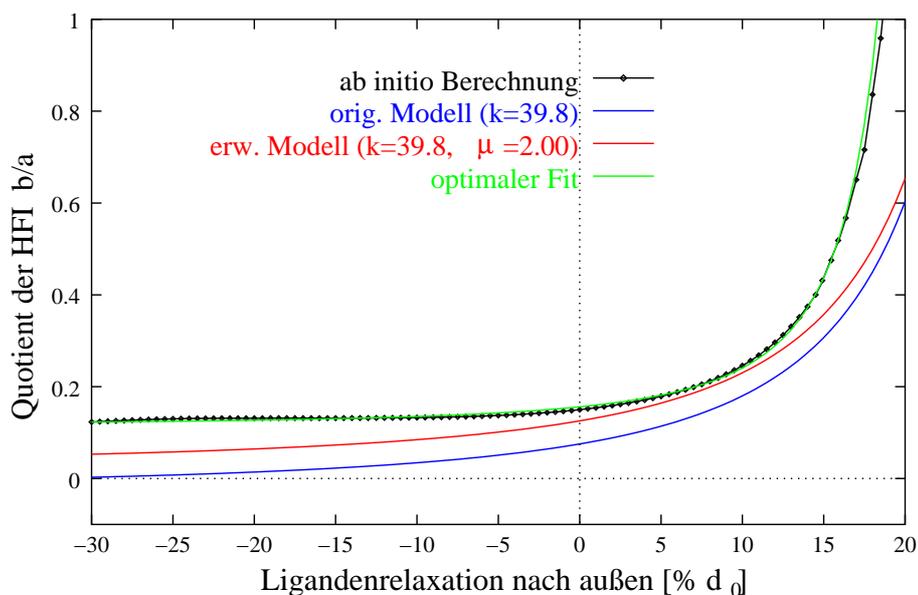
<sup>2</sup>In der in dieser Arbeit üblichen Unterteilung der Hyperfeinwechselwirkung in isotrope und anisotrope Beiträge ergibt dies die folgenden Werte:  $a=104$  MHz und  $b=14$  MHz.



**Abbildung 6.1:**  $V_{\text{Si}}^+$ : Abhängigkeit der Hyperfeinparameter  $a$  und  $2b$  von der Relaxation der (111)-Liganden. Durch senkrechte Linien markiert sind die Geometrievorgaben des LMTO-ASA-Verfahrens und unterschiedlich großer Superzellen aus [136]. Die experimentellen Werte werden durch die gestrichelten horizontalen Geraden repräsentiert.

äquivalenten (111)-Nachbarn nur in Abhängigkeit von ihrer mittleren Relaxation zu diskutieren. In Abbildung 6.1 sind der berechnete isotrope Anteil  $a$  sowie der *doppelte* anisotrope Anteil  $2b$  der Hyperfeinwechselwirkung in Abhängigkeit von der mittleren Ligandenrelaxation aufgetragen. Es fällt dabei sofort auf, daß der isotrope Anteil qualitativ einen anderen Verlauf zeigt als man bei den Vakanzten in SiC und Diamant beobachten konnte: Der Hyperfeinparameter  $a$  fällt im Bereich um die Gleichgewichtsgeometrie bei Vergrößerung des Ligandenabstands nicht monoton ab, sondern nimmt für eine Relaxation von 7% nach innen dem Betrage nach ein Maximum (von -107 MHz) an. Im Gebiet um diese Geometrie variieren die Hyperfeinparameter nur sehr wenig. Stark unterschiedliche Relaxationen von etwa 2% (LMTO-ASA) nach außen bis 15% nach innen (Superzelle mit 216 Atomen) liefern somit Werte, die allesamt die experimentellen Werte (gestrichelte Linie in Abbildung 6.1)) qualitativ reproduzieren [138]. Über die Hyperfeinparameter sind dementsprechend leider auch keine Rückschlüsse auf die „richtige“ Defektgeometrie möglich.

Der überraschende Verlauf des isotropen Hyperfeinparameters läßt vermuten, daß hier selbst die qualitativen Aussagen des (modifizierten) Hybridisierungsmodells keine Gültigkeit mehr besitzen. Daß dies aber keinesfalls so ist, kann man Abbildung 6.2 entnehmen. Dort ergibt sich der Quotient  $\frac{b}{a}$  aus anisotroper und isotroper HFI in Abhängigkeit von der Ligandenrelaxation weiterhin als monoton ansteigende Funktion. Man erkennt damit sofort den typischen Verlauf wieder. Das *modifizierte* Hybridisierungsmodell (rote Kurve) liefert aus den gemessenen Hyperfeinparametern mit 1.4% einen Schätzwert, der sehr gut mit dem Minimum unserer Gesamtenergierechnungen bei 2% übereinstimmt. Dagegen würde das Modell in seiner ursprünglichen Form (blaue Kurve) eine Relaxation von 7.1% nach außen prognostizieren. Insgesamt kann dies aber nur bedeuten, daß auch der anisotrope Anteil  $b$  einen ungewöhnlichen Verlauf aufweist. Bei genauerer Analyse der Abbildung 6.1 ist auch tatsächlich für Relaxationen unterhalb von 15% ein ungewöhnlich starkes Abfallen von  $|b|$  zu erkennen. Im Quotienten  $\frac{b}{a}$  heben sich dann beide Effekte nahe-



**Abbildung 6.2:** Berechneter Quotient  $b/a$  der Hyperfeinparameter für  $V_{\text{Si}}^+$  im Vergleich mit den Vorhersagen der verschiedenen Hybridisierungsmodelle (siehe Text).

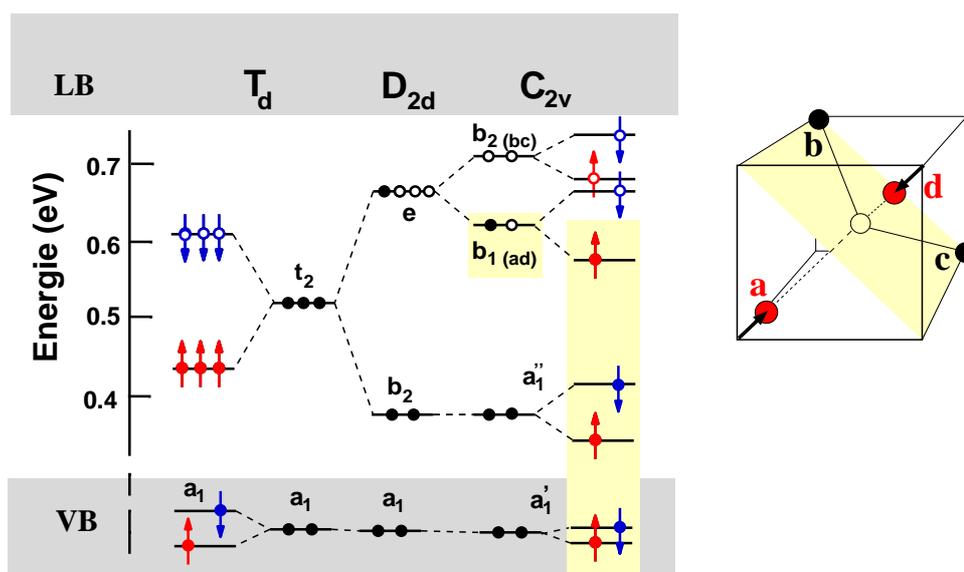
rungsweise gegenseitig auf, so daß das Hybridisierungsmodell weiterhin qualitativ seine Gültigkeit behält. Allerdings führt dies dazu, daß für Relaxationen nach innen  $\frac{b}{a}$  einen sehr flachen Verlauf aufweist. Dieser Verlauf kann im Modell nur mit Hilfe extremer Parameter ( $k_{MP} = 198.9$ ,  $\mu_0^2 = 23,9$ ,  $\nu = -10.0$ ) beschrieben werden, die nicht mehr physikalisch verständlich sind. Der Grund hierfür liegt darin, daß für stark nach innen gerichtete Relaxationen die Spindichten etwas weniger lokalisiert erwartet werden. Mit anderen Worten, für stark nach innen gerichtete Relaxationen ist die Störung des Si-Kristalls durch eine isolierte positive Vakanz weiter ausgeht — ein Effekt der auch beim negativen Ladungszustand eine wichtige Rolle spielen wird.

## 6.2 Die negative Vakanz in Silizium als „High End“-Problem

Auf den ersten Blick liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der negativen Vakanz in Silizium um einen Defekt handelt, der sich in seinen Eigenschaften nur sehr wenig von den analogen Defekten in 3C-SiC ( $V_{\text{Si}}^-$ ) und Diamant ( $V_{\text{C}}^-$ ) unterscheidet. Dort zeigt sich für den negativen Ladungszustand ein  $S=3/2$  Hochspinzustand, der dadurch gegen eine Jahn-Teller Relaxation stabilisiert ist. Dementsprechend bleibt die  $T_d$ -Symmetrie erhalten und die C-Liganden der Vakanz relaxieren leicht (3 bis 6%) nach außen. Aber schon sehr früh zeigte sich experimentell, daß dieses Szenario nicht auf Silizium übertragbar ist:

**1965, G. D. Watkins:** In *n*-Typ Silizium zeigt das EPR-Spektrum eines  $S=1/2$  Systems mit aufgelöster Liganden-HFI ( $A_{\parallel}=133 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und  $A_{\perp}=112 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) eindeutig  $C_{2v}$ -Symmetrie: Die HFI in einer ausgezeichneten *ad*-Ebene ist um mehrere Größenordnungen größer als in der dazu orthogonalen *bc*-Ebene. [117]

Die Beobachtung eines  $S=1/2$  Zustands in *p*-Typ Silizium führte auf die Identifikation des Spektrums mit dem negativen Ladungszustand der Vakanz. Die negative Vakanz in Silizium verhält sich somit völlig anders als analoge Defekte in SiC und Diamant, die beide einen  $S=3/2$  Hochspinzustand in  $T_d$ -Symmetrie vorhersagen.  $V_{\text{Si}}^-$  in Silizium wird von Si-Liganden umgeben, deren *dangling bonds* trotz größerer Gitterkonstante des Si-Kristalls einen relativ großen Überlapp besitzen, der durch eine Relaxation nach innen (siehe positiver Ladungszustand) noch verstärkt wird. Dadurch haben aber Paarungseffekte eine größere Absenkung der Gesamtenergie zur Folge, wie auch im Vorgriff auf unsere Ergebnisse Abbildung 6.3 zu entnehmen ist: Schon durch eine tetragonale Verzerrung der Liganden ( $D_{2d}$ -Symmetrie) kommt es zu einer Aufspaltung der  $t_2$ -Einteilchenniveaus in solche der irreduziblen Darstellungen *e* und  $b_2$ , die mit einem Wert von 0.30 eV fast doppelt so groß ist wie die durch die Spinpolarisation. Eine zusätzliche *leichte* orthorhombische Verzer-



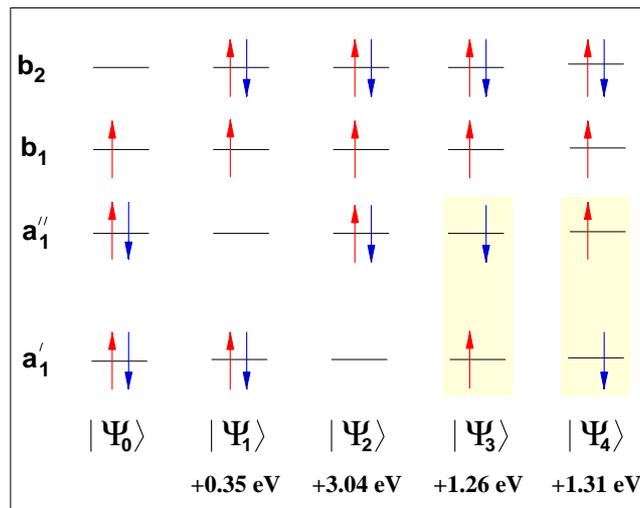
**Abbildung 6.3:** Schrittweise Aufhebung der Entartung von Einteilchenniveaus aufgrund Jahn-Teller-Verzerrungen für  $V_{\text{Si}}^-$ . Erst die  $C_{2v}$ -Symmetrie vermeidet partielle Besetzungen.

rung führt dann auf die im Experiment beobachtbare  $C_{2v}$ -Symmetrie, ändert aber nichts mehr an der Reihenfolge der Einteilchenniveaus: Die in  $D_{2d}$ -Symmetrie noch entartete  $e$ -Darstellung spaltet in zwei Niveaus  $b_1$  und  $b_2$  auf, die komplementär an jeweils zwei der Liganden der Vakanz lokalisiert sind. Da diese Niveaus nur mit einem Elektron besetzt werden können, wird zwangsläufig ein Ligandenpaar ausgezeichnet: Eine Besetzung des  $b_1$  Niveaus liefert so eine Magnetisierungsdichte, die nur an den Liganden  $a$  und  $d$  lokalisiert ist (siehe Abbildung 6.3). In einer reinen Einteilchentheorie liefert aber nur dieses ungepaarte Elektron einen Beitrag zur HFI. Die  $bc$ -Ebene sollte also für die Magnetisierungsdichte eine Knotenebene darstellen, und die isotrope HFI für alle dort befindlichen Atome verschwinden. Es stellt sich also die Frage, warum im Experiment für Kerne in der  $bc$ -Ebene dennoch nicht verschwindende isotrope Hyperfeinparameter beobachtet werden.

Man könnte zunächst folgende Erklärung in Betracht ziehen: Abweichend von allen berechneten Reihenfolgen, könnte das  $a_1''$  Niveau in Analogie zum schon diskutierten H3-Zentrum in Diamant *oberhalb* des  $b_1$  Niveaus liegen. Das dann  $a_1$ -artige ungepaarte Elektron würde aber nicht nur zu nicht verschwindenden Hyperfeinparametern in der  $bc$ -Ebene führen, sondern zu ähnlich starken Wechselwirkungen wie in der  $ad$ -Ebene. Dies steht aber ebenfalls im Gegensatz zum Experiment. Zudem ist an dieser Stelle zu bemerken, daß diese Erklärung bereits 1983 durch Lannoo ausgeschlossen wurde [139]. Eine invertierte Reihenfolge der Einteilchenniveaus würde eine extrem starke orthorombische Verzerrung erfordern. Vielmehr wurde der Einfluß von Vielteilcheneffekten für die nicht verschwindenden HFI in der  $bc$ -Ebene verantwortlich gemacht:

**1983, Lannoo:** „Die HFI in einer ausgezeichneten Ebene ( $bc$ -Ebene) ist **nur** über „Configuration Interaction“ (CI) beschreibbar.“ [139]

Zum Grundzustand  ${}^3B_1$  können bei Berücksichtigung von CI auch die angeregten Konfigurationen  $\Psi_3$  und  $\Psi_4$  beitragen (siehe Abbildung 6.4), deren ungepaartes  $a_1''$ -



**Abbildung 6.4:** Qualitative Diskussion von CI beim  ${}^3B_1$ -Grundzustand der  $V_{G1}^-$  in Silizium. Zusätzlich zu deren Besetzung in  $C_{2v}$ -Symmetrie ist auch die Gesamtenergie der *einzelnen* LSDA-Konfigurationen bezüglich  $|\Psi_0\rangle$  gegeben.

artiges Elektron zu nicht verschwindenden Hyperfeinparametern an allen Kernen führen würde.<sup>3</sup> Da deren Beimischung im Prozentbereich vermutet werden darf (siehe Gesamtenergie), ist auch die Größenordnung der Wechselwirkung in der  $bc$ -Ebene erklärbar. In den darauf folgenden Jahren wurden diese Erklärungen sowohl experimentell also auch theoretisch durch eine LDA-Rechnung [140] untermauert:

**1987, Sprenger et al.:** *ENDOR mit aufgelöster HFI von 51 (!) Nachbarschalen: Die HFI in einer ausgezeichneten  $ad$ -Ebene ist um zwei Größenordnungen größer als in der dazu orthogonalen  $bc$ -Ebene.* [141] – eine Bestätigung und eindrucksvolle Erweiterung der experimentellen Ergebnisse von Watkins et al.

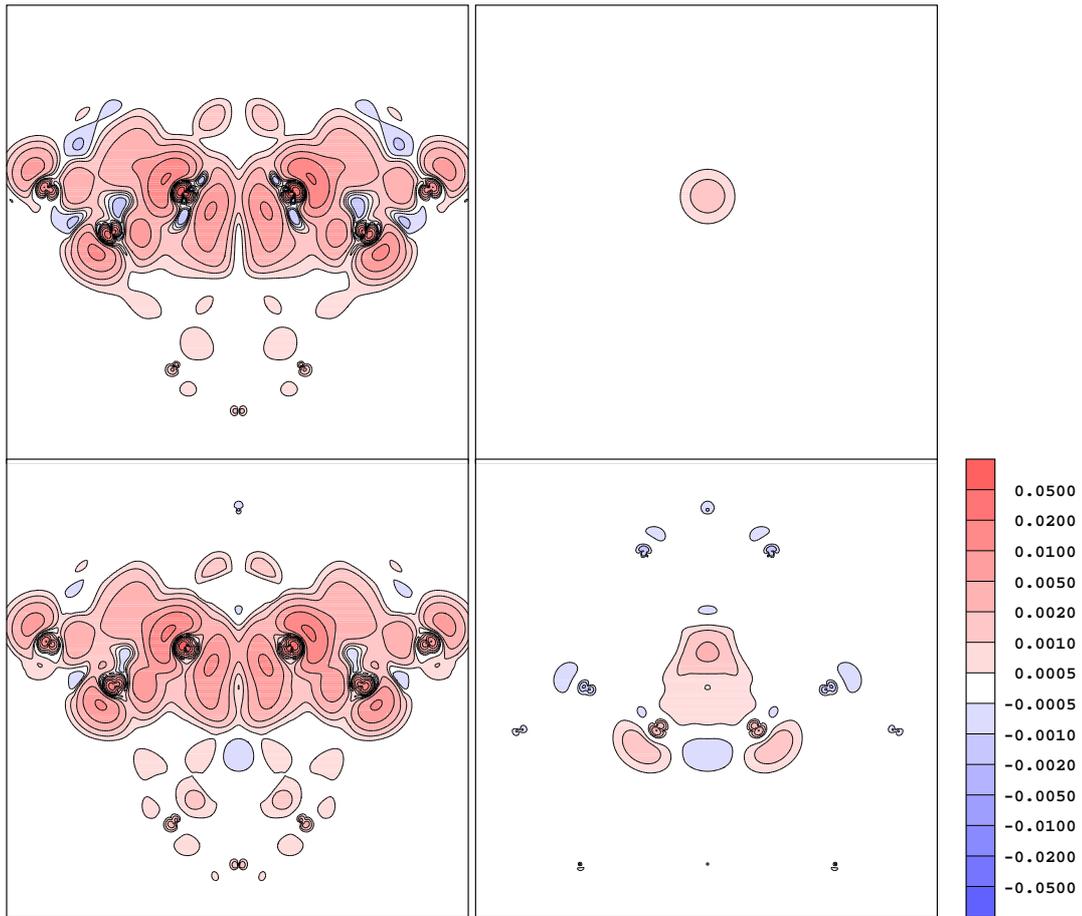
In LDA ist die Magnetisierungsdichte allein durch das mit einem ungepaarten Elektron besetzte, in der Bandlücke induzierte Niveau der  $b_1$ -Darstellung gegeben. Für die LDA-Grundzustandskonfiguration  $\Psi_0$  verschwindet die isotrope HFI in der  $bc$ -Ebene (Knotenebene der  $b_1$ -Darstellung völlig) — im Gegensatz zum Experiment, aber in Übereinstimmung mit Einteilchentheorien. LDA stellt sich also *in diesem Sinne* zur Beschreibung der Vakanz in Silizium als ungeeignete Einteilchentheorie heraus. Diese Aussage mag teilweise auf die DFT im allgemeinen übertragen worden sein, worin ein *möglicher Grund für das Fehlen einer LSDA-Rechnung* vermutet werden darf. Aber schon Sprenger et al. (1987) sahen in der Vernachlässigung der Spinpolarisation eine weitere mögliche Ursache. Eine Überprüfung dieser Vermutung stand jedoch bisher — also 15 Jahre später — noch aus.

### 6.2.1 Erster Versuch einer spinpolarisierten Rechnung: LMTO-ASA

Zunächst kann man versuchen, diese Fragestellung allein mit Hilfe des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens im Rahmen der dort verwendeten Näherungen zu behandeln (siehe Kapitel 3). Dies führt tatsächlich zur experimentell beobachteten  $C_{2v}$ -Symmetrie (3.598 Å, 3.396 Å, 3.546 Å als Ligandenabstände, siehe Tabelle 6.2). Diese ist dabei energetisch um 0.05 eV günstiger als eine  $S=3/2$  Hochspin-Konfiguration in  $T_d$ -symmetrie, bei der sich die Ligandenabstände gegenüber dem idealen Kristall um 6% verkürzt haben. In Tabelle 6.1 sind zunächst einmal (im linken Block) die berechneten Hyperfeinparameter für die unrelaxierte Defektgeometrie gegeben, wobei der elektronischen Konfiguration aber bereits eine  $C_{2v}$ -Symmetrie aufgeprägt wurde. Auf eine explizite Eintragung der kompletten Werte für im LMTO-ASA-Verfahren bestimmte Geometrie wurde dabei bewußt verzichtet, um die Darstellung nicht zu unübersichtlich zu gestalten. Dies konnte ohne Verlust an Information geschehen, da sich diese Werte nicht wesentlich von denen für die unrelaxierte Struktur unterscheiden. Das erkennt man schon an dem dort exemplarisch angegebenen Wert  $Mbc5$  für die  $^{29}\text{Si}(1, \bar{1}, \bar{1})$ -Liganden.

Schon durch bloße Konfiguration der Elektronen gemäß einer  $C_{2v}$ -Symmetrie, also unabhängig von den expliziten Atompositionen gelangt man in LSDA zu qualitativ richtigen isotropen Hyperfeinparametern — sogar in der  $bc$ -Ebene, die in LDA noch eine Knotenebene für die Magnetisierungsdichte darstellte (siehe Abbildung 6.5). Eine selbstkonsistente Lösung in LSDA liefert für die entgegengesetzten Spinrich-

<sup>3</sup>Das ungepaarte Elektron in der  $a'_1$ -Darstellung ist nur sehr schwach an den nächsten Nachbarn der Vakanz lokalisiert, und liefert HFI, die um eine Größenordnung kleiner sind als die der  $a''_1$ -Darstellung, vgl. auch die  $t_2/a_1$ -Diskussion zur Vakanz in Diamant.



**Abbildung 6.5:** DichtepLOTS der negativen Vakanz in Silizium. Oberste Reihe: LDA-„Magnetisierungsdichte“ (d.h. die durch das ungepaarte Elektron in der  $b_1$ -Darstellung induzierte Teilchendichte) in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene (links) und in der  $(110)$ -Ebene (rechts). Unterste Reihe: LSDA-Magnetisierungsdichte in der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene (links) und in der  $(110)$ -Ebene (rechts).

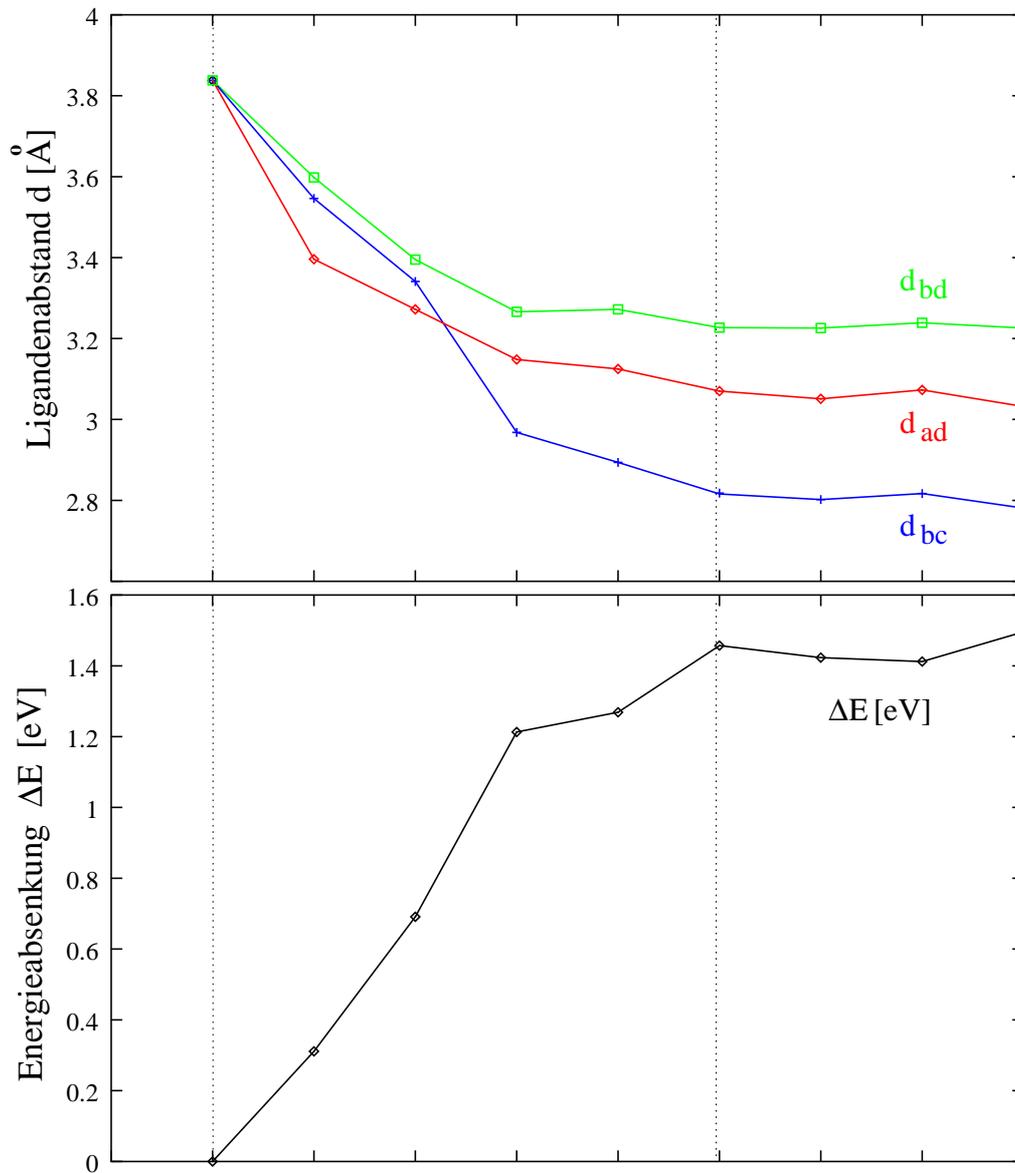
tungen aller Elektronen, also auch für die abgeschlossenen Schalen, leicht unterschiedliche Spindichten. In diesem Sinne berücksichtigt LSDA Vielteilcheneffekte, die über LDA hinausgehen. In erster Linie durch die Polarisation der Valenzbänder kommt es so zu geringen, aber nicht verschwindenden Magnetisierungsdichten in der  $bc$ -Ebene (siehe Abbildung 6.5), die dann zur HFI in der experimentell beobachteten Größenordnung führen.

Es zeigen sich aber insbesondere für die Liganden  $b$  und  $c$  ( $Mbc5$ ) qualitative Unterschiede zum Experiment (vgl. Tabelle 6.1). Insbesondere wird deren isotroper Parameter um eine Größenordnung überschätzt. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung kann darin gesehen werden, daß die geometrische Konfiguration der Liganden ( $d_{ad} > d_{bc}$ , vgl. Abbildung 6.3) noch nicht die tatsächlich auftretende ist. So ist bereits aus spinunpolarisierten Rechnungen [140] bekannt, daß die geometrische Störung durch  $V_{Si}^-$  entlang der Zick-Zack-Ketten weit ausgedehnt ist (siehe Abbildung 6.5 für die Magnetisierungsdichten). Eine Beschränkung auf eine NN-Relaxation erscheint daher unzureichend. Dies wurde bestätigt durch DFTB-

**Tabelle 6.1:** Parameter der Liganden-HFI der  $V^-$  in Silizium. Vergleich der berechneten Werte für die unrelaxierte  $V^-$  in elektronischer  $C_{2v}$ -Symmetrie gemäß Abbildung 6.3 und für eine mit Hilfe von SCC-DFTB Berechnungen ermittelte Gleichgewichtsgeometrie mit experimentellen ENDOR-Daten von Sprenger et al.[141] (für letztere wurde das Vorzeichen des Kontaktterms positiv gewählt.) Für Mbc5 in der LMTO-ASA-Verfahren relaxierten Geometrie ergeben sich die folgenden Parameter:  $a = 2.65$  MHz,  $b = -0.33$  MHz,  $b' = 0.10$  MHz.

Die Klasse der Mad umfaßt die Kerne, die in der  $ad$ -Ebene liege. Kerne in der  $bc$ -Ebene werden zur Mbc-Gruppe zusammengefaßt. Mit T werden Kerne auf der  $z$ -Achse bezeichnet. Alle übrigen werden als G-Gruppen klassifiziert.

| Schale |                             | unrelaxiert |              |             | relaxiert    |             |             | Experiment    |               |               |
|--------|-----------------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
|        |                             | a           | b            | b'          | a            | b           | b'          | a             | b             | b'            |
| Mad1   | (1,1,1)                     | -230.4      | -26.80       | -0.10       | -242.0       | -22.90      | -0.59       | 355.8456      | 22.3034       | 1.2629        |
| Mad2   | (2,2,0)                     | -21.0       | -3.50        | -0.37       | -35.1        | -7.40       | -0.08       | 50.2032       | 5.4894        | 0.6627        |
| Mad3   | (3,3,1)                     | -26.4       | -0.10        | -0.04       | -14.6        | -3.17       | -0.14       | 30.5211       | 3.6690        | 0.2911        |
| Mad?   | (1,1, $\bar{3}$ )           | 0.12        | -0.08        | -0.05       | -0.73        | -0.26       | -0.09       |               |               |               |
| Mbc1   | (1, $\bar{1}$ ,3)           | 2.24        | 0.08         | 0.08        | 1.81         | 0.14        | 0.10        | 2.1058        | 0.1763        | 0.0969        |
| Mbc2   | (2, $\bar{2}$ ,0)           | 1.08        | 0.09         | 0.04        | 0.94         | 0.12        | 0.04        | 1.9976        | 0.2043        | 0.1757        |
| Mbc3   | (2, $\bar{2}$ ,4)           | 1.02        | 0.04         | 0.03        | 0.82         | 0.05        | 0.03        | 0.8305        | 0.0674        | 0.0358        |
| Mbc4   | ( $\bar{2}$ ,2, $\bar{4}$ ) | 0.17        | -0.002       | 0.003       | 0.25         | -0.03       | 0.01        | 0.2096        | -0.0319       | 0.0078        |
| Mbc5   | (1, $\bar{1}$ , $\bar{1}$ ) | <b>2.94</b> | <b>-0.28</b> | <b>0.20</b> | <b>-0.05</b> | <b>0.61</b> | <b>0.28</b> | <b>0.2038</b> | <b>0.6805</b> | <b>0.0744</b> |
| Mbc?   | (3, $\bar{3}$ , $\bar{1}$ ) | 0.21        | -0.03        | -0.01       | 0.02         | -0.04       | 0.02        |               |               |               |
| T1     | (0,0,4)                     | 0.37        | 0.07         | 0.04        | 0.44         | 0.06        | 0.05        | 0.6662        | -0.0741       | -0.0323       |
| T2     | (0,0, $\bar{4}$ )           | 0.14        | -0.03        | -0.03       | 0.17         | -0.12       | 0.03        | 0.2827        | 0.0327        | 0.0006        |
| G?     | (0,2,2)                     | -0.70       | -1.00        | 0.08        | 0.51         | -1.78       | 0.03        |               |               |               |
| G2     | (0, $\bar{2}$ , $\bar{2}$ ) | -4.27       | -0.71        | 0.10        | -5.59        | -1.96       | 0.10        | 7.9682        | 1.5382        | 0.0830        |
| G?     | (3, $\bar{1}$ ,1)           | -1.63       | 0.11         | 0.10        | 0.32         | 0.09        | 0.02        |               |               |               |
| G6     | (3,1, $\bar{1}$ )           | 1.39        | -0.11        | 0.03        | 2.27         | 0.51        | 0.14        | 2.0213        | 0.2816        | 0.0225        |
| G3     | (1,3,3)                     | -17.18      | -2.01        | 0.13        | -4.48        | -1.10       | 0.10        | 4.8439        | 0.6081        | 0.0490        |
| G?     | (1, $\bar{3}$ , $\bar{3}$ ) | -0.46       | -0.08        | 0.01        | 0.34         | -0.19       | 0.06        |               |               |               |



|            | Ideal | NN<br>LMTO | NN<br>DFTB | 64<br>sc | 128<br>fcc | 216<br>sc | 216MP<br>sc | 250<br>fcc | 512<br>sc |
|------------|-------|------------|------------|----------|------------|-----------|-------------|------------|-----------|
| $d_{ba}$   | 3.838 | 3.598      | 3.395      | 3.266    | 3.272      | 3.227     | 3.226       | 3.239      | 3.226     |
| $d_{ad}$   | 3.838 | 3.396      | 3.272      | 3.148    | 3.125      | 3.058     | 3.051       | 3.073      | 3.032     |
| $d_{bc}$   | 3.838 | 3.546      | 3.341      | 2.968    | 2.894      | 2.816     | 2.802       | 2.817      | 2.781     |
| $\Delta E$ | 0.000 | 0.311      | 0.691      | 1.213    | 1.269      | 1.457     | 1.423       | 1.412      | 1.496     |

**Tabelle 6.2:** Berechnete Geometrie (Ligandenabstände) der negativen Vakanz in Silizium berechnet in verschiedenen vollrelaxierten Superzellen (DFTB), beschränkt auf NN-Relaxationen (LMTO-ASA und DFTB), sowie für die unrelaxierte Struktur. Eingetragen ist zudem die sich jeweils aus der Relaxation ergebende Erniedrigung der Gesamtenergie  $\Delta E$ .

*Referenzrechnungen*, bei denen eine Verstärkung der NN-Relaxation von 12% auf 18% festzustellen ist, falls nicht nur die vier Liganden, sondern alle Atome der Superzelle relaxiert werden.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses einer weit ausgedehnten Relaxation der Si-Atome entlang der Zick-Zick-Ketten auf die Hyperfeinparameter bieten sich zwei Möglichkeiten an: Im günstigsten Fall könnte man an eine Erweiterung des LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahrens auf die Relaxation aller Atome im betrachteten Störgebiet denken. Dies verursacht allerdings technische Probleme, die sich nur mit erheblichem Programmieraufwand aufgrund einer grundlegenden Erweiterung des Verfahrens beheben lassen könnten (z.B. Tight-Binding-Formulierung [142] des LMTO-ASA-Greenfunktionen-Formalismus). Praktisch würde dies die Entwicklung eines neuen Programmpakets bedeuten — was aber durchaus ein interessantes Projekt für die Zukunft darstellen würde, da damit das Verfahren auf eine breitere Klasse von Problemen angewendet werden könnte.

### 6.2.2 Zweiter Versuch einer spinpolarisierten Rechnung: DFTB + LMTO-ASA

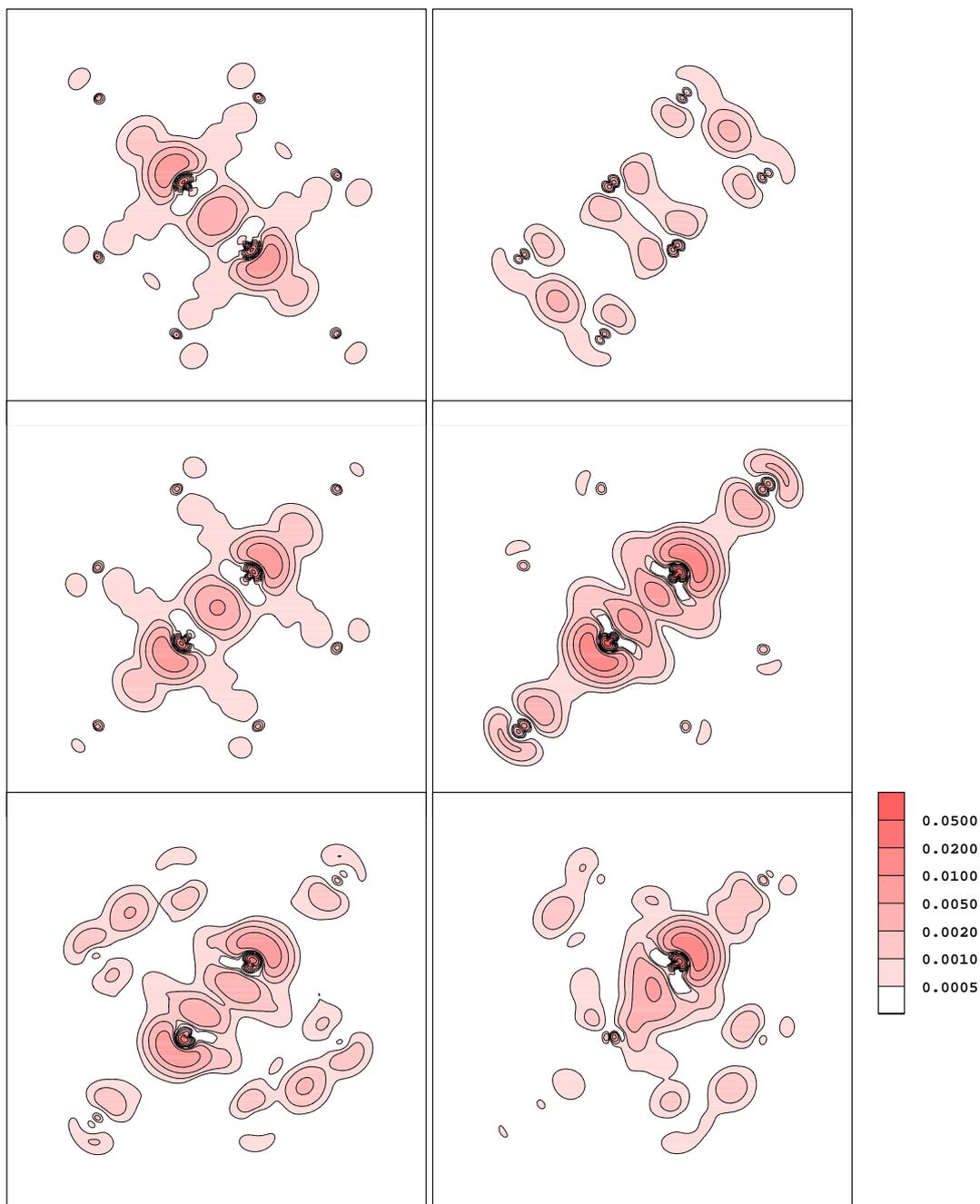
Als praktikable Alternativlösung bietet sich hier eine „Hybrid-Methode“ an: In Kapitel 4.1 wurde am Beispiel der Vakanz in SiC gezeigt, daß die Spinpolarisation nur indirekt über den sich ergebenden Vielteilchenzustand (hier:  ${}^3B_1$ ) Einfluß auf die Defektgeometrie besitzt. Dies eröffnet uns an dieser Stelle die Möglichkeit, die geometrische Anordnung der Atome aus Ergebnissen anderer Verfahren zu entnehmen, deren Berechnungen nicht unbedingt spinpolarisiert erfolgen müssen, aber die voll relaxierte Defektstruktur liefern. Es bietet sich also an, die DFTB-Referenzrechnungen nicht nur als solche zu betrachten, sondern diese Superzellenmethode zur Bestimmung der Defektgeometrie zu benutzen. In einem zweiten Schritt wird dann zu dieser *gegebenen* Defektgeometrie mit Hilfe des LMTO-ASA-Verfahrens die elektronische Struktur inklusive Spindichten und Hyperfeinparameter berechnet. Wie aus Tabelle 6.2 für  $V_{Si}$  zu entnehmen ist, kann die Änderung der Gesamtenergie gegenüber der Anordnung der Atome auf den idealen Kristallpositionen erst ab einer Superzellengröße von 216 Atomen innerhalb einer Schwankungsbreite von  $\pm 0.1$  eV als konvergent angesehen werden. In dieser Hinsicht stimmt das Konvergenzverhalten des DFTB-Verfahrens also mit dem der veröffentlichten *ab initio* Superzellenmethoden überein [136]. Im Gegensatz zu diesen Rechnungen tritt aber hier ein Problem nicht auf: Die Vorhersage der experimentell beobachteten  $C_{2v}$ -Symmetrie ist *allen* Berechnungen gemeinsam. Es zeigt sich also, daß DFTB als Tight-Binding Verfahren hier offensichtlich gegenüber *ab initio* Superzellenmethoden den Vorteil hat, das Konvergenzproblem hinsichtlich der qualitativen Defektgeometrie (bzgl. Zellgröße bzw. k-Punkt-Sampling) zu umgehen. Erklärt werden kann dies möglicherweise dadurch, daß die verwendeten Parameter nicht nur an LDA Ergebnisse angepaßt sind, sondern auch an die experimentellen Werte für Gitterkonstante und Kompressionsmodul. Somit sind hier die Voraussetzungen für eine optimale Beschreibung der geometrischen und elastischen Eigenschaften des Materials gegeben. Ziel und Anspruch des Verfahrens ist also nicht eine Wiedergabe der optimalen *ab initio* LDA-Ergebnisse, sondern die Bestimmung einer möglichst nah am Experiment liegenden Defektgeometrie.

Bei einer genaueren Analyse der Abbildung in Tabelle 6.2 zeigt sich dabei für die Defektsymmetrien schon bei Verwendung von Superzellen ab 64 Atomen auch quantitativ ein einheitliches Bild: Die Liganden  $a$  und  $d$ , an denen bekanntlich die Magnetisierungsdichte lokalisiert ist, weisen einen größeren Abstand auf als die Liganden  $b$  und  $c$  — ganz im Gegensatz zu den Rechnungen, in denen nur eine Nächste-Nachbar-Relaxation (NN-Relaxation) zugelassen wurde (also auch die mit Hilfe des erweiterten LMTO-ASA-Verfahrens bestimmte Geometrie). Eine Berücksichtigung der weitreichenden jeweils zur Vakanz gerichteten Relaxation der Atome entlang der Zick-Zack-Ketten führt dazu, daß insbesondere die Liganden  $b$  und  $c$  um ca. 10% aneinanderrücken. Verstanden werden kann dieser Effekt über eine Betrachtung der Magnetisierungsdichten, die mit Hilfe des LMTO-ASA-Verfahrens für die mit DFTB relaxierte Defektgeometrie berechnet wurde. In Abbildung 6.6 sind damit die Bindungsverhältnisse für die drei unterschiedlichen Arten von Ligandenwechselwirkung in der gegebenen  $C_{2v}$ -Symmetrie abzulesen:

Die  $a_1''$ -Darstellung führt bei beiden Ligandenpaaren zu einer Anhäufung der Ladung in einem zusammenhängenden Gebiet zwischen den Liganden. Eine anziehende, die Bindung verkürzende Wirkung ist die Folge. Unterschiede bestehen dagegen in der Verteilung der  $b_1$ -artigen Spindichte, die maßgeblich durch die (110)-Knotenebene geprägt wird: Die Liganden  $b$  und  $c$  liegen innerhalb dieser Ebene, was dazu führt, daß zwischen diesen Liganden kaum  $b_1$ -Ladung induziert wird. Eine Besetzung dieser Darstellung hat also keinerlei Einfluß auf die Bindung der Liganden  $b$  und  $c$ . Dagegen verläuft die (110)-Knotenebene als Spiegelebene zwischen den Liganden  $a$  und  $d$ . Eine getrennte Anhäufung von Ladungsdichte auf beiden Seiten der (110)-Ebene ist die Folge. Dies stellt aber gerade den Prototyp einer antibindenden Ladungsverteilung dar, so daß die Liganden  $a$  und  $d$  eine zusätzliche Abstoßung erfahren und so einen größeren Abstand voneinander haben als dies bei den Liganden  $b$  und  $c$  der Fall ist.

Bei den „gemischten“ Bindungen, also bei Bindungen zwischen inäquivalenten Liganden ( $b-d$ ,  $c-d$ ,  $a-b$ , sowie  $a-c$ ), tauschen die Darstellungen  $a_1''$  und  $b_1$  gegenüber den bisherigen Überlegungen die Rollen: Eine Besetzung der  $a_1''$ -Darstellung wirkt antibindend, wohingegen die  $b_1$ -Darstellung eine bindende Ladungsverteilung zur Folge hat (siehe untere Reihe in Abbildung 6.6). Da aber im Grundzustand das  $a_1''$ -Orbital doppelt besetzt ist, gewinnt die hierdurch verursachte Abstoßung an Bedeutung, so daß der Ligandenabstand zwischen inäquivalenten Liganden insgesamt am größten ist. Insgesamt ergibt sich also qualitativ tatsächlich die Geometrie, die sich in Tabelle 6.2 als die konvergierte herausgestellt hat:  $d_{bc} < d_{ad} < d_{bd}$ .

Betrachtet man in Tabelle 6.1 die Hyperfeinparameter, die sich für die soeben diskutierte Defektgeometrie ergeben, so beobachtet man für die Atome in der  $ad$ -Ebene folgendes: Die isotrope HFI wird im Vergleich mit dem Experiment systematisch zu klein vorhergesagt, d.h. die Werte scheinen jeweils um einen Faktor 1.5 gegenüber den experimentellen Daten reduziert zu sein. Dies korrespondiert mit dem ungewöhnlichen Abfall des Fermi-Kontaktterms für starke nach innen gerichtete Ligandenrelaxation im Falle des positiven Ladungszustands. Der Grund dafür könnte darin liegen, daß die verwendete *Nächste-Nachbar-Näherung* bei einer so stark nach innen gerichteten Relaxation nicht ausreicht. Alle Liganden bewegen sich um rund 20% auf die Vakanz zu. Damit verkürzt sich aber auch der Abstand der Liganden untereinander (siehe Tabelle 6.2), so daß eine Berücksichtigung der dadurch her-



**Abbildung 6.6:** Spindichte von  $V_{Si}^-$  in Silizium: Neben  $a_1'$ -Zuständen (links) sind jeweils auf der rechten Seite  $b_1$ -Zustände abgebildet: Die  $bc$ -Liganden (oben) und  $ad$ -Liganden (mitte) sind jeweils durch einen Schnitt parallel zur (001)-Ebene erfaßt. Als Repräsentant der vier gemischten Bindungen ist zusätzlich ein Schnitt parallel zur (100)-Ebene geplottet, in dem die Liganden  $b$  und  $c$  zu finden sind (unten).

vorgerufenen Änderung der Strukturkonstanten notwendig sein könnte. Eine abschließende Bewertung dieser Beobachtung wird eventuell in Zukunft durch eine entsprechende Erweiterung des Verfahrens möglich sein (siehe Ausblick).

Im Gegensatz zur isotropen HFI befinden sich die Parameter  $b$  für den axialen Anteil der anisotropen HFI in dieser  $ad$ -Ebene in einer außergewöhnlich guten Über-

einstimmung mit dem Experiment. Betrachtet man desweiteren die Hyperfeinparameter in der kritischen LDA-Knotenebene der Liganden  $b$  und  $c$ , so befinden sich diese (insbesondere die isotropen Werte) in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment als dies in der  $ad$ -Ebene der Fall war. Beachtet man die geringe Größenordnung der Werte in dieser Ebene, so erscheint dies noch umso erstaunlicher. Man gelangt also zu folgendem Fazit:

Die Hybridmethode ist unter Verwendung der LSDA in der Lage, die isotropen und die anisotropen Hyperfeinparameter an den Liganden  $b$  und  $c$  der  $V_{\text{Si}}^-$  auch *quantitativ* richtig zu beschreiben — *also bereits ohne Konfigurationswechselwirkung (CI)* [143]. Insgesamt bestätigt sich die am Ende von Kapitel 5.2 geäußerte Vermutung, daß die Spindichte eines CI-behafteten Zustands bereits mit einer einzigen Konfiguration in LSDA *zufriedenstellend* beschrieben werden kann, falls diese bereits die richtige Vielteilchensymmetrie aufweist. „Zufriedenstellend“ bedeutet dabei, daß sich Erwartungswerte für charakteristischen Eigenschaften des betrachteten Systems (wie z.B. der Hyperfeinwechselwirkung, Schwingungsspektren [134]) in ausreichend guter Übereinstimmung mit dem Experiment befinden, so daß anhand dieser Ergebnisse eine abschließende Modellbildung möglich wird. Eine korrekte Berechnung der Gesamtenergie (und damit auch von Anregungsenergien) würde aber natürlich eine Berücksichtigung der CI zwingend erforderlich machen.

Die erfolgreiche Anwendung der *Hybridmethode* DFTB+LMTO-ASA auf das „High End“-Problem  $V_{\text{Si}}^-$  bedeutet aber auch, daß schon jetzt eine effiziente Methode zur Berechnung von Hyperfeinwerten komplexer Defektstrukturen zur Verfügung steht: Bei Strukturen, die die Symmetrie aufgrund starker Verzerrungen auf ein Minimum reduzieren oder bei denen dies zumindest möglich erscheint, kann DFTB dazu genutzt werden, die Gleichgewichtsgeometrie zu bestimmen. Für diese gegebene relaxierte Defektgeometrie können dann die *isotropen* und *anisotropen* Hyperfeinparameter über das in dieser Arbeit vorgestellte erweiterte LMTO-ASA-Greenfunktionen Verfahren ermittelt werden. Ein solches Vorgehen wurde in Verbindung mit detaillierten experimentellen Arbeiten bereits erfolgreich zur Identifizierung von Defektstrukturen genutzt: So konnte beispielsweise das sog. P6/P7-Zentrum in 6H-SiC einem Kohlenstoff Vakanz-Antisite Paar zugeordnet werden [144, 145] <sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Genauer: Über die in MCDA-EPR aufgelöste HFI eines ausgezeichneten  $^{13}\text{C}$ -Kerns erfolgte die Zuordnung zum photoangeregten  $^3\text{A}_2$  Spintriplett-Zustand des zweifach positiv geladenen Paares  $(\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}})^{2+}$ .

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das LMTO-ASA-Greenfunktionen-Verfahren zur Berechnung von tiefen Defekten in Halbleitern verwendet. Es wurde dabei so erweitert, daß nun über die Minimierung der Gesamtenergie eine *ab initio*-Vorhersage von defektinduzierten Gitterrelaxationen möglich ist. Dies gelang unter Beibehaltung der sog. *Atomic Spheres Approximation* (ASA), was bislang in der Literatur bezweifelt wurde (siehe Kapitel 3). Der erste Teil dieser Arbeit bestand daher zwangsläufig aus Referenzrechnungen, insbesondere an isolierten Vakanzen in SiC sowie Diamant (siehe Kapitel 4 und 5.1). Dabei erwies sich das erweiterte Verfahren als in der Lage, sowohl symmetrienerhaltende Ligandenrelaxationen als auch symmetrierniedrigende Jahn-Teller-Verzerrungen in Übereinstimmung mit anderen theoretischen *state of the art* -Verfahren vorherzusagen.

Die so ermittelten Defektgeometrien können über die Hyperfeinwechselwirkung paramagnetischer Defekte mit Hilfe experimenteller Daten überprüft werden: Sind zuvor für unrelaxierte Strukturen an den Liganden-Hyperfeinaufspaltungen noch deutliche Diskrepanzen über 30% zwischen Theorie und Experiment beobachtbar, so verschwinden diese für die selbstkonsistent ermittelten Gleichgewichtsgeometrien nahezu vollständig. Die Abhängigkeit der numerisch ermittelten Hyperfeinparameter von der Ligandenrelaxation konnte dabei mit einem erweiterten Hybridisierungsmodell (Kapitel 4.2) qualitativ erklärt und verstanden werden.

So erwies sich in Diamant eine bisher in der Literatur übliche Zuordnung von Hyperfeinparametern substitutioneller Defekte zu den übernächsten Nachbarn eindeutig als falsch: Die im Experiment beobachtbaren Hyperfeinaufspaltungen sind vielmehr den *fünfnächsten* Nachbarn zuzuordnen (siehe Kapitel 5.1).

Im zweiten Themenkomplex dieser Arbeit wurde das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren dazu verwendet, Anregungsenergien und Hyperfeinparameter auch angeregter Zustände von Farbzentren in Diamant (verschiedene Stickstoff-Vakanzen-Komplexe, siehe Kapitel 5.2) im Rahmen der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA) der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu berechnen.

Die Hyperfeinparameter werden dabei unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsgeometrien in einer Genauigkeit berechnet, die der im Falle von Grundzuständen in nichts nachsteht. Die berechneten Nullphononenlinien (ZPL) befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn beide Zustände bereits mit nur einer

LSDA-Konfiguration beschreibbar sind. So konnte der *Anregungsmechanismus* der neutralen Vakanz in Diamant *quantitativ* erklärt werden.

Bei einigen Grundzuständen (der neutralen Vakanz sowie bei den H3- und H4-Zentren) ist eine solche Beschreibung allerdings nicht möglich. Dabei auftretende *Konfigurationswechselwirkungen* (CI) gehen über den Rahmen der LSDA hinaus. Eine korrekte Berechnung der Gesamtenergie (und damit von Anregungsenergien) in LSDA ist in diesen Fällen im allgemeinen nicht mehr möglich — die Abweichungen vom Experiment liegen im eV-Bereich. Allerdings werden Hyperfeinwerte bereits dann mit *einer* Konfiguration in LSDA in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben, wenn diese Konfiguration die richtige Vielteilchensymmetrie aufweist. Dies zeigt sich insbesondere bei den W16/W15-Spektren der H3-/H4-Zentren, aber auch am klassischen Beispiel der negativen Vakanz in Silizium (siehe Kapitel 6). Bei diesem Defekt war allerdings eine über die nächsten Nachbarn hinausgehende Gitterverzerrung zu berücksichtigen. Dazu benutzten wir ein kombiniertes Verfahren: Die Gleichgewichtsgeometrie wurde mit Hilfe einer etablierten Superzellenmethode (SCC-DFTB) bestimmt. Danach wurde das erweiterte LMTO-ASA-Verfahren dazu verwendet, die Hyperfeinparameter zu dieser gegebenen Geometrie zu berechnen: Unter Verwendung der LSDA werden die isotropen und die anisotropen Hyperfeinparameter einer ganzen Reihe von Ligandenschalen *quantitativ* richtig beschreiben.

Insgesamt stehen schon jetzt effiziente Methoden zur Verfügung, den *Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte* zu untersuchen. In Kürze ist an die Behandlung der DFT in „LSDA+U“-Näherung gedacht, um das Problem der in LDA unterschätzten Bandlücke zu beheben, und insbesondere auch stark lokalisierte *f*-Elektronenzustände von Seltenerdmetallen wie Erbium beschreiben zu können. Desweiteren erscheint die Entwicklung einer *tight binding*-Version des Verfahrens sinnvoll: Bisher wurden sog. *ab initio*-TB-LMTO-Verfahren [142] im Zusammenhang mit Superzellenmethoden verwendet. Ein TB-LMTO-ASA-Greenfunktionen Verfahren würde es aber aufgrund der Effizienz einer *tight binding*-Behandlung ermöglichen, auch größere Systeme zu beschreiben. Eine solche Vergrößerung der beschreibbaren Systeme stellt sicherlich den Schlüssel zu einer erfolgreichen Weiterentwicklung des Verfahrens in der Zukunft dar.

# Der allgemeine KKR-MTO-Formalismus

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen wird in dieser Arbeit das LMTO-ASA-Verfahren benutzt. Oftmals wird in der Literatur von den *siamesischen Zwillingen* KKR-Formalismus und LMTO-Formalismus gesprochen [41]. Hier wird gezeigt, daß diese Bezeichnung durchaus gerechtfertigt ist: Zunächst wird soweit wie möglich eine einheitliche Beschreibung für beide Verfahren gewählt. Unterschiede, die hauptsächlich durch zusätzliche Näherungen des LMTO-ASA-Verfahrens gegeben sind, werden ausgehend von diesem allgemeinen Formalismus dargelegt.

Die Behandlung dieses Problems geht auf Korringa und Kohn, sowie Rostocker zurück und ist deshalb auch als *KKR-Formalismus* bekannt [146, 147]. Die beiden Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Behandlung der kinetischen Energie  $\kappa^2$  freier Elektronen. Wie man sehen wird, schließt dabei der allgemeine KKR-Formalismus sowohl den Fall eines beliebigen, energieabhängigen  $\kappa^2(E)$ , sowie im Grenzübergang  $\kappa^2 \rightarrow 0$  den LMTO-ASA-Formalismus ein. Dabei zeigt es sich, daß der KKR-Formalismus ein Optimum an physikalischer Durchschaubarkeit liefert, wohingegen der Übergang zum LMTO-ASA-Verfahren eine effiziente numerische Umsetzung ermöglicht.

## A.1 Einführung der KKR-Muffin-Tin-Orbitale

Es werden nun zunächst die sogenannten Muffin-Tin-Orbitale (MTO) eingeführt. Ausgangspunkt sind die allgemeinen Lösungen der Schrödingergleichung, die sich aus den Lösungen der einzelnen Zellen, also den LMTO-Basisfunktionen oder Partialwellen, zusammensetzen:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{R,L} B_{RL} \phi_{RL}(\mathbf{r}_R) \Theta_{\mathcal{Z}_R}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

Die sich über den gesamten Raum erstreckenden MTO werden eingeführt, um Anpassungsproblemen (Stetigkeit und stetige Differenzierbarkeit) der Lösungen am Rand der Zellen  $\mathcal{Z}_R$  aus dem Weg zu gehen. Die  $\chi_{RL}(\mathbf{r}_R)$  sollen dabei mit beibehal-

tenen Entwicklungskoeffizienten  $B_{RL}$  wieder die allgemeinen Lösungen ergeben:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{R,L} B_{RL} \chi_{RL}(\mathbf{r}_R) \quad (\text{A.2})$$

Ziel ist es zunächst, die MTO mit Hilfe der schon bekannten *Greenschen Funktion freier Elektronen* auszudrücken - schließlich sollen die Elektronen außerhalb der Muffin-Tin-Kugeln als freie Teilchen beschreibbar sein. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist dabei die Schrödingergleichung für die allgemeine Lösung  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} [-\Delta + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + E] \Psi(\mathbf{r}) &= 0 \\ [\kappa^2 + \Delta - \underbrace{(v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \kappa^2 - E)}_{:= \Delta V(\mathbf{r})}] \Psi(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

In Ortsdarstellung ergibt sich die gesuchte Lösung über eine homogene *Lippmann-Schwinger-Gleichung*, also über folgende Integralgleichung:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) \Delta V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)$  durch die Greensche Funktion freier Elektronen (C.17) gegeben. Eine explizite Lösung einer solchen Integralgleichung ist im allgemeinen recht kompliziert. Dies ist an dieser Stelle allerdings gar nicht nötig, denn hier sind zwei Entwicklungen nach verschiedenen Funktionen — den MTO  $\chi_{RL}(\mathbf{r}_R)$  bzw. den Partialwellen  $\phi_{RL}(\mathbf{r}_R)$  — gegeben. Setzt man in (A.4) auf der linken Seite (A.2) und auf der rechten (A.1) ein, so erhält man einen Zusammenhang zwischen den MTO und den Partialwellen.

$$\begin{aligned} \sum_{RL} B_{RL} \chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) &= \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) \Delta V(\mathbf{r}') \sum_{RL} B_{RL} \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) \Theta_{\mathcal{Z}_R}(\mathbf{r}') d^3 r' \\ &= \sum_{RL} B_{RL} \int_{\mathcal{Z}_R} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) \Delta V(\mathbf{r}') \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) d^3 r' \end{aligned}$$

Nutzt man nun die Schrödingergleichung in der Form (A.3) so liefert ein anschließender Koeffizientenvergleich:

$$\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) = + \int_{\mathcal{Z}_R} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) [\kappa^2 + \Delta'] \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) d^3 r'$$

Wegen  $[\kappa^2 + \Delta'] \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) = 0$  für den Außenraum der Zellen ( $\mathcal{Z}_R \setminus \mathcal{S}_R$ ) reduziert sich die Integration über die Zelle  $\mathcal{Z}_R$  auf das Kugelvolumen  $\mathcal{S}_R$ . Man erhält also ohne weitere Näherung<sup>1</sup> als Bestimmungsgleichung für die MTO:

$$\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) = \int_{\mathcal{S}_R} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) [\kappa^2 + \Delta'] \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) d^3 r' \quad (\text{A.5})$$

Sind also die Lösungen  $\phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R)$  der einzelnen Zellen gegeben, so sind die Muffin-Tin-Orbitale nach (A.5) tatsächlich *eindeutig* bestimmt. Dieser Zusammenhang kann

<sup>1</sup>Achtung: Die ASA wird hierzu NICHT benötigt.

über die 2. Greensche Identität noch weiter vereinfacht werden. Benutzt man die Entwicklung der Greenschen Funktion freier Elektronen nach Kugelflächenfunktionen (C.17), so ergibt sich dann insgesamt:<sup>2</sup>

$$\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) = \begin{cases} \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) - \frac{2}{a} J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_L, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} & , r_R \leq s_R \\ -\frac{2}{a} K_L(\mathbf{r}_R) W\{J_L, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} & , r_R \geq s_R \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

<sup>2</sup>Zunächst liefert dabei eine Anwendung der 2. Greenschen Identität auf (A.5):

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) &= \int_{S_R} \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) \underbrace{[\kappa^2 + \Delta'] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)}_{= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d^3 r' \\ &\quad + \int_{\partial S_R} \left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) \frac{\partial \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R)}{\partial r'_R} - \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)}{\partial r'_R} \right\} dA' \\ &= \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) \Theta\left(\frac{r_R}{s_R}\right) + \int_{\partial S_R} \left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) \frac{\partial \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R)}{\partial r'_R} - \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)}{\partial r'_R} \right\} dA' \end{aligned}$$

Der erste Schritt, also das Anwenden der 2. Greenschen Identität, beinhaltet die Schwierigkeit, daß  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)$  für  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  singulär wird. Falls  $r_R < s_R$  ist,  $\mathbf{r}_R$  also im Integrationsgebiet liegt, muß dieses in zwei Gebiete  $r'_R < r_R$  und  $r'_R > r_R$  aufgespalten werden. Wird auf beide Teilgebiete die 2. Greensche Identität getrennt angewandt, so erhält man zwei zusätzliche Oberflächenintegrale, die sich jedoch wegen der Symmetrie der Greenschen Funktion in  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  und wegen der entgegengesetzten Normalenrichtung kompensieren.

Es liegt nun nahe, für  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2)$  die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen aus Anhang C einzusetzen, und zwar mit Hilfe der dort definierten umnormierten Bessel- und Hankelfunktionen (C.17):

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) = -\frac{2}{a} \sum_L J_L(r^<) K_L(r^>)$$

Wie man sofort sieht, sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden:

1.  $r_R < s_R$  (Innenraum der Sphäre):

Im Integrationsgebiet (auf der Kugeloberfläche) gilt  $r'_R = s_R$  und deshalb  $r_R < r'_R = s_R$ . Folglich ist in der Entwicklung  $r^> = r'_R$  und  $r^< = r_R$  zu setzen:

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) &= \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) - \frac{2}{a} \sum_L J_L(\mathbf{r}_R) \int_{\partial S_R} \left\{ K_L(r') \frac{\partial \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R)}{\partial r'_R} - \phi_{RL}(E, \mathbf{r}'_R) \frac{\partial K_L(r')}{\partial r'_R} \right\} dA' \\ &= \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) - \frac{2}{a} \sum_L J_L(\mathbf{r}_R) s_R^2 \left\{ K_L(s_R) \frac{\partial \phi_{RL}(E, s_R)}{\partial r'_R} - \phi_{RL}(E, s_R) \frac{\partial K_L(s_R)}{\partial r'_R} \right\} \\ &\quad \cdot \underbrace{\int_{\Omega} Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_R) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_R) d\Omega'}_{= \delta_{L'L}} \end{aligned}$$

$\{\dots\}$  kann auch als Wronskideterminante geschrieben werden:

$$\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) = \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) - \frac{2}{a} J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_L, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} \quad \text{für } r_R < s_R$$

2.  $r_R > s_R$  (Außenraum der Sphäre): Hier gilt  $r_R > r'_R = s_R$  und eine analoge Rechnung ergibt

$$\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R) = -\frac{2}{a} K_L(\mathbf{r}_R) W\{J_L, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} \quad \text{für } r_R > s_R$$

Die  $\chi_{RL}(\kappa^2, E; \mathbf{r}_R)$  sind nach Konstruktion stetig und differenzierbar für alle  $\mathbf{r}_R$ . Dies gilt nicht nur an den Grenzflächen der Voronoi-Zellen  $\mathcal{Z}_R$ , sondern *insbesondere* auch am Übergang zum konstanten MT-Potential, also *am Rand der MT-Kugeln*. Faßt man dies zusammen, so ergibt sich damit der gesuchte Zusammenhang.

## A.2 Von der Kompensationsbedingung zur Säkulargleichung

Die soeben konstruierten unendlich ausgedehnten Muffin-Tin-Orbitale (MTO) sollen nun aber als Linearkombination die allgemeine Lösung des Systems beschreiben. Zudem soll dies mit den gleichen Koeffizienten  $B_{RL}$  geschehen, die sich bei einer Darstellung der allgemeinen Lösung mit Hilfe der auf jeweils eine Zelle  $\mathcal{Z}_R$  beschränkten Partialwellen ergeben. Diese Forderung liefert für das Innere einer Zelle ( $\mathbf{r} \in \mathcal{Z}_R$ ):

$$\begin{aligned} \sum_L \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) B_{RL} &= \sum_{R', L'} \chi_{R'L'}(E, \mathbf{r}_{R'}) B_{R'L'} \\ &= \sum_{\substack{R', L' \\ R' \neq R}} \chi_{R'L'}(E, \mathbf{r}_{R'}) B_{R'L'} + \sum_L \chi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) B_{RL} \\ &\stackrel{(A.6)}{=} \sum_{\substack{R', L' \\ R' \neq R}} \chi_{R'L'}(E, \mathbf{r}_{R'}) B_{R'L'} + \sum_L \left\{ \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{a} J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_I, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} \right\} B_{RL} \end{aligned}$$

Nach Subtraktion von  $\sum_L \phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R) B_{RL}$  ergibt sich:

$$0 = \sum_{\substack{R', L' \\ R' \neq R}} \chi_{R'L'}(E, \mathbf{r}_{R'}) B_{R'L'} - \sum_L \frac{2}{a} J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_I, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} B_{RL}$$

Damit die Linearkombination der MTO wieder die ursprüngliche allgemeine Lösung (A.1) ergibt, müssen sich also im Inneren einer Zelle  $\mathcal{Z}_R$  die Ausläufer der *anderen* MTO mit dem über die Partialwellen  $\phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R)$  hinausgehenden Korrekturterm des dort zentrierten MTO kompensieren (*Kompensationsbedingung*). Einsetzen der expliziten Form dieser Ausläufer und Multiplikation der Gleichung mit  $-\frac{a}{2}$  liefert dann:

$$\sum_{\substack{R', L' \\ R' \neq R}} K_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) W\{J_{L'}, \phi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} B_{R'L'} + \sum_L J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_I, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} B_{RL} = 0$$

Einsetzen einer *Mehrzentrenentwicklung* nach (A.12) im nächsten Abschnitt,

$K_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) = -\sum_L J_L(\mathbf{r}_R) S_{RL, R'L'}$ , liefert:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{R', L' \\ R' \neq R}} \left\{ -\sum_L J_L(\mathbf{r}_R) S_{RL, R'L'} W\{J_{L'}, \phi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} B_{R'L'} \right. \\ \left. + \sum_L J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_I, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} B_{RL} \right\} = 0 \end{aligned}$$

Mit  $S_{RL, RL} = 0$  und nach Erweiterung um eine  $(R', L')$ -Summation ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sum_{R', L'} \sum_L \left\{ J_L(\mathbf{r}_R) W\{K_I, \phi_{RL}(E)\}|_{s_R} \delta_{RR'} \delta_{LL'} \right. \\ \left. - J_L(\mathbf{r}_R) S_{RL, R'L'} W\{J_{L'}, \phi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} \right\} B_{R'L'} = 0 \end{aligned}$$

$$\sum_L J_L(\mathbf{r}_R) \sum_{R',L'} \left\{ \frac{W\{K_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}}{W\{J_{L'}, \varphi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}}} \delta_{RR'} \delta_{LL'} - S_{RL,R'L'} \right\} W\{J_{L'}, \varphi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} B_{R'L'} = 0$$

Da dies allgemein, d.h. für alle  $\mathbf{r}_R$  gelten muß, folgt:

$$\sum_{R',L'} \left\{ \frac{W\{K_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}}{W\{J_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}} \delta_{RR'} \delta_{LL'} - S_{RL,R'L'} \right\} W\{J_{L'}, \varphi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} B_{R'L'} = 0$$

$$\sum_{R',L'} \{P_{RL}(E) \delta_{RR'} \delta_{LL'} - S_{RL,R'L'}\} W\{J_{L'}, \varphi_{R'L'}(E)\}|_{s_{R'}} B_{R'L'} = 0 \quad (\text{A.7})$$

Im letzten Schritt wurde die Potentialfunktion  $P_{RL}(E)$  eingeführt:

$$P_{RL}(E) = \frac{W\{K_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}}{W\{J_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}} \quad (\text{A.8})$$

Es bietet sich an, zunächst auf die Eigenschaften von  $P_{RL}(E)$  einzugehen. Für konstantes  $\kappa^2$  sind  $J_L(r)$  und  $K_L(r)$  gemäß (C.16) von  $E$  unabhängig. Die Bildung der Energieableitung der Potentialfunktion  $P_{RL}(E)$  vereinfacht sich damit:

$$\begin{aligned} \dot{P}_{RL}(E) &= \frac{d P_{RL}(E)}{d E} \\ &= \frac{W\{K_L, \dot{\varphi}_{RL}(E)\} W\{J_L, \varphi_{RL}(E)\} - W\{K_L, \varphi_{RL}(E)\} W\{J_L, \dot{\varphi}_{RL}(E)\}}{W^2\{J_L, \varphi_{RL}(E)\}} \Big|_{s_R} \\ &= \frac{W\{\varphi_{RL}(E), \dot{\varphi}_{RL}(E)\} W\{J_L, K_L\}}{W^2\{J_L, \varphi_{RL}(E)\}} \Big|_{s_R} \quad \text{für } \kappa^2 \text{ konstant} \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurden dabei lediglich die Wronskideterminanten ausgeschrieben und anschließend ausmultipliziert. Faßt man neu zusammen, ergeben sich die beiden Wronskideterminanten im Zähler. Berücksichtigt man noch  $W\{J_L, K_L\} = \frac{a}{2}$  und  $W\{\varphi_{RL}(E), \dot{\varphi}_{RL}(E)\} = 1$ , so erhält man insgesamt:

$$\dot{P}_{RL}(E) = \frac{a}{2} \frac{1}{W^2\{J_L, \varphi_{RL}(E)\}|_{s_R}} \quad \text{für } \kappa^2 \text{ konstant.} \quad (\text{A.9})$$

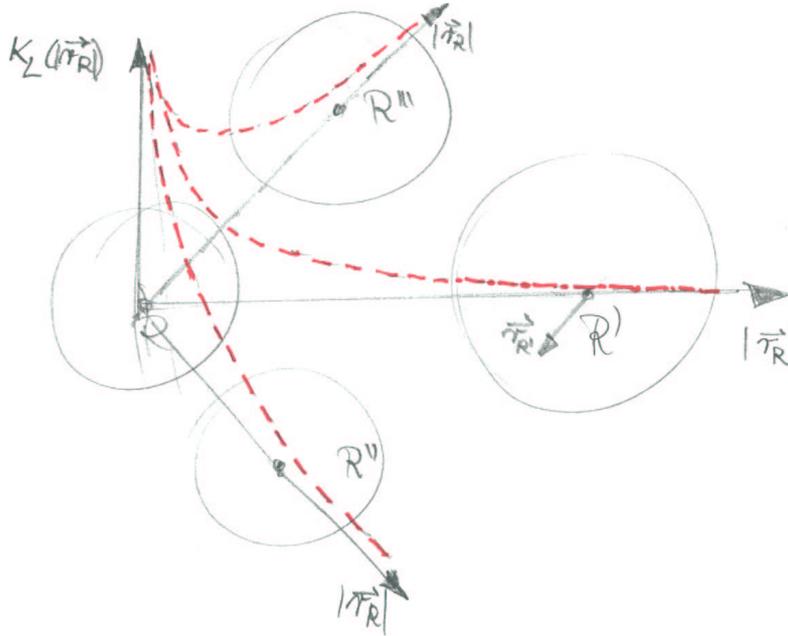
Da im allgemeinen KKR-Formalismus sowohl  $J_L$  als auch  $K_L$  über  $\kappa$  von der Energie  $E$  abhängen, kann  $\dot{P}_{RI}(E)$  nicht mehr als Energieableitung angesehen werden. Da aber eine einheitliche Schreibweise für  $\kappa^2$  konstant und  $\kappa^2 = \kappa^2(E)$  gesucht ist, betrachtet man  $\dot{P}_{RI}(E)$  nicht als Energieableitung, sondern als *formale* Abkürzung:

$$\dot{P}_{RI}(E) := \frac{a}{2} \frac{1}{W^2\{J_L, \varphi_{RI}(E)\}|_{s_R}} \quad (\text{A.10})$$

Damit folgt nun endlich die sogenannte *KKR-MTO-Säkulargleichung*:

$$\sum_{R',L'} [P_{RL}(E) \delta_{RR'} \delta_{LL'} - S_{RL,R'L'}] [\dot{P}_{R'L'}(E)]^{-\frac{1}{2}} B_{R'L'} = 0 \quad (\text{A.11})$$

### A.3 Mehrzentrenentwicklung der Muffin-Tin-Orbitale:



**Abbildung A.1:** Skizze zur Veranschaulichung der Mehrzentrenentwicklung. Die gestrichelten Linien repräsentieren das am Ort  $\mathbf{R}$  zentrierte MTO. Dessen Ausläufer besitzen in den anderen Zellen natürlich keine Singularitäten mehr und können dort in reguläre Funktionen entwickelt werden.

Um die Ausläufer ( $r_R > s_R$ ) eines um  $\mathbf{R}$  zentrierten Muffin-Tin Orbitals innerhalb einer Zelle  $\mathcal{Z}_{R'}$  um deren Zentrum  $\mathbf{R}'$  zu entwickeln (siehe Abbildung A.1), benutzt man folgende Entwicklung:

$$K_L(\mathbf{r}_R) = - \sum_{L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{R'}) S_{R'L',RL} \quad \text{für } r_{R'} \leq s_{R'}$$

mit  $S_{R'L',RL} := (-1)^{l+1} 8\pi \sum_{L''} (2ika)^{l+l'-l''} \frac{l!l'!(2l'')!}{(2l)!(2l')!l''!} C_{LL'L''} K_{L''}^*(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$

und  $C_{LL'L''} := \int_{\Omega} Y_L(\hat{r}) Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) d\Omega$

(A.12)

Diese Entwicklung wird zum Beispiel in [148] gruppentheoretisch hergeleitet. Es ist allerdings auch eine anschaulichere Beweisführung über die Entwicklung von Ebenen Wellen nach Kugelflächenfunktionen möglich. Diese soll im folgenden kurz skizziert werden. Im Mittelpunkt des Beweises steht dabei die Entwicklung ebener Wellen nach Kugelflächenfunktionen [149]:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_L i^l j_L(\kappa r) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) = 4\pi \sum_L i^l j_L(\kappa r) Y_L(\hat{r}) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) \quad (\text{A.13})$$

Diese Entwicklung wird nun für alle Exponentialfunktionen in der folgenden Gleichung eingesetzt:

$$e^{ik \cdot \mathbf{r}} = e^{ik \cdot \mathbf{r}'} \cdot e^{ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = e^{ik \cdot \mathbf{r}'} \cdot (e^{ik \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})})^*$$

$$\sum_{L'''} i^{l'''} j_{L'''}(\mathbf{r}) Y_{L'''}^*(\hat{\mathbf{k}}) = 4\pi \sum_{L'} i^{l'} j_{L'}(\mathbf{r}') Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{k}}) \sum_{L''} i^{-l''} j_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{k}})$$

Multiplikation mit  $Y_L(\hat{\mathbf{k}})$  und anschließende Winkelintegration liefert dann wegen der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen:

$$i^l j_L(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{L', L''} i^{l' - l''} j_{L'}(\mathbf{r}') \underbrace{\int Y_L(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{k}}) d\Omega_{\mathbf{k}}}_{=: C_{LL'L''}} j_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

$$j_L(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{L', L''} i^{-l + l' - l''} j_{L'}(\mathbf{r}') C_{LL'L''} j_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

Eine völlig analoge Mehrzentrenentwicklung nach Besselfunktionen  $j_{L'}(\mathbf{r}')$  läßt sich auch für  $n_L(\mathbf{r})$  zeigen [149]. Somit gilt dies auch für beliebige Linearkombinationen, also auch für die Hankelfunktionen  $i\kappa h_L^{(2)}(\mathbf{r})$  sowie insbesondere für die unnormierten Hankelfunktionen in der Form  $K_L(\mathbf{r})/f_l$ :

$$K_L(\mathbf{r})/f_l = 4\pi \sum_{L', L''} i^{-l + l' - l''} j_{L'}(\mathbf{r}') C_{LL'L''} K_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r})/f_{l''}$$

Insgesamt ergibt sich nach kompletter Umnormierung,

$$K_L(\mathbf{r}) = \sum_{L'} J_L(\mathbf{r}') 8\pi \sum_{L''} i^{-l + l' - l''} f_l f_{l'} / f_{l''} C_{LL'L''} K_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

sowie nach explizitem Einsetzen von  $f_l = \frac{(2l)!}{2^l l!} (\kappa a)^{-l}$  unmittelbar:

$$K_L(\mathbf{r}) = \sum_{L'} J_L(\mathbf{r}') (-1)^l 8\pi \sum_{L''} (2i\kappa a)^{l + l' - l''} \frac{l! l'! (2l'')!}{(2l)! (2l')! l''!} C_{LL'L''} K_{L''}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (\text{A.14})$$

Eine Ersetzung von  $\mathbf{r}$  durch  $\mathbf{r}_R = \mathbf{r} - \mathbf{R}$  sowie von  $\mathbf{r}'$  durch  $\mathbf{r}_{R'} = \mathbf{r} - \mathbf{R}'$  führt schließlich auf die gesuchte Mehrzentrenentwicklung inklusive der Strukturkonstanten.

## A.4 Der ASA-Formalismus im $(\kappa^2 \rightarrow 0)$ -Limes

Zur ASA gehört immer die Festlegung, daß  $\kappa^2$  konstant ist. Im speziellen LMTO-ASA Formalismus nach Andersen wird aber noch der  $(\kappa^2 \rightarrow 0)$ -Limes gewählt. Die unnormierten sphärischen Funktionen und ihre Ableitungen nehmen dann eine besonders einfache Form an:

$$J_l(r_R) \xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r_R}{a}\right)^l \quad K_l(r_R) \xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} \left(\frac{r_R}{a}\right)^{-l-1} \quad (\text{A.15})$$

Die in der Definition der *Potentialfunktion* vorkommenden Wronskideterminanten lauten dann unter Verwendung der logarithmischen Ableitung  $D_{RL}(E) = s_{MT} \frac{\varphi'_{RL}(E, s_{MT})}{\varphi_{RL}(E, s_{MT})}$ :

$$\begin{aligned} s_R^{-2} W\{K_l, \varphi_{RL}\}|_{s_R} &= [K_l(r_R) \varphi'_{RL}(r_R) - K_l'(r_R) \varphi_{RL}(r_R)]_{s_R} \\ &\xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} \left(\frac{a}{s_R}\right)^{l+1} \left(\varphi'_{RL}(s_R) + (l+1) \frac{1}{s_R} \varphi_{RL}(s_R)\right) \\ &= \left(\frac{a}{s_R}\right)^{l+1} \varphi_{RL}(s_R) \frac{1}{s_R} (D_{RL}(E) + l + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} s_R^{-2} W\{J_l, \varphi_{RL}\}|_{s_R} &= [J_l(r_R) \varphi'_{RL}(r_R) - J_l'(r_R) \varphi_{RL}(r_R)]_{s_R} \\ &\xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{s_R}{a}\right)^l \varphi_{RL}(s_R) \frac{1}{s_R} (D_{RL}(E) - l) \end{aligned}$$

Setzt man die beiden letzten Resultate in Definition (A.8) ein, so erhält man als Potentialfunktion im  $(\kappa^2 \rightarrow 0)$ -Limes:

$$P_{RL}(E) \xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} 2(2l+1) \frac{D_{RL}(E) + l + 1}{D_{RL}(E) - l} \left(\frac{a}{s_R}\right)^{2l+1} \quad (\text{A.16})$$

Ausgangspunkt ist die Definition der Strukturmatrix (A.12):

$$S_{R'L',RL} = (-1)^{l+l'} 8\pi \sum_{L''} (2i\kappa a)^{l+l'-l''} \frac{l!l'!(2l'')!}{(2l)!(2l')!l''!} C_{LL'L''} K_{L''}^* \underbrace{(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}_{:= \mathbf{d}_{RR'}} \quad (\text{A.17})$$

Da für  $K_{L''}$  der erste Term der Entwicklung für  $\kappa r \ll 1$  nicht von  $\kappa$  abhängig ist, kommen im  $(\kappa^2 \rightarrow 0)$ -Limes wegen  $\kappa^{l+l'-l''}$  nichtverschwindende Beiträge nur für  $l'' = l + l'$  vor. Man erhält damit als Strukturmatrix im  $(\kappa^2 \rightarrow 0)$ -Limes:

$$S_{R'L',RL} \xrightarrow{(\kappa^2 \rightarrow 0)} (-1)^{l+l'} 8\pi \frac{l!l'!(2l+2l')!}{(2l)!(2l')!(l+l')!} \left(\frac{a}{d_{RR'}}\right)^{l+l'+1} \sum_{m''} C_{LL'L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{d}}_{RR'}) \quad (\text{A.18})$$

**Bemerkung:** Die Herleitung der Mehrzentrenentwicklung im vorherigen Kapitel über die entsprechende Darstellung der ebenen Wellen macht deutlich, daß eine Bestimmung der Strukturkonstanten rein im MTO-ASA-Formalismus (also nach bereits durchgeführtem Grenzübergang  $\kappa^2 \rightarrow 0$ ) nicht möglich ist!

Wie man sieht, hängen die Strukturkonstanten *nicht* von der Gitterkonstanten oder dem Potential ab, sondern nur von der geometrischen Struktur des Gitters und der Basis<sup>3</sup>. Deshalb werden sie auch als *kanonische* Strukturkonstanten bezeichnet. Für  $\kappa^2 = \kappa^2(E)$ , also für den KKR-Formalismus, sind die Strukturkonstanten gemäß (A.17) nur bedingt kanonisch, da sie über  $\kappa$  noch von der Energie abhängen!

<sup>3</sup> Die Abhängigkeit von  $a$  ist unwesentlich, da  $a$  einmal festgelegt wird, und damit konstant ist.

## Gesamtenergien im LMTO-Formalismus

Ausgangspunkt für die Berechnung der Gesamtenergie eines im LMTO-Verfahren beschriebenen Vielteilchensystems ist der Ausdruck für die Gesamtenergie (2.5), der sich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ergeben hat. Dabei muß allerdings die Wechselwirkungsenergie der Atomkerne des Systems untereinander hinzugefügt werden:

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = T_0[n] + E_{xc}[n] + \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + \sum'_{R,R'} \frac{Z_R Z_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}$$

Nach Einsetzen der Summe der Kernpotentiale als externes Potential führt man die Projektion der Teilchendichte auf die Voronoi-Zellen durch, d.h. es wird nach den Teilchendichten der entsprechenden Elektronen in den einzelnen Zellen entwickelt.

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = T_0[n] + E_{xc}[n] + \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) \left[ \frac{1}{2} v_R(\mathbf{r}_R) - \frac{2 Z_R}{r_R} \right] d^3r_R + \sum'_{R,R'} W_{RR'}$$

Dadurch ergibt sich eine natürliche Aufspaltung der Anteile der Coulomb- Wechselwirkung in solche innerhalb der jeweiligen Zellen (siehe einfache Summe über die Zellen) und in Anteile verschiedener Zellen untereinander, die zunächst unter Vernachlässigung der Kernladungen durch die Doppelsumme

$$\begin{aligned} \sum'_{R,R'} W_{RR'} &= \sum'_{R,R'} \int_{Z_{R'}} \int_{Z_R} \frac{n_{R'}(\mathbf{r}_{R'}) n_R(\mathbf{r}'_R)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}|} d^3r'_R d^3r_R \\ &= \sum'_{R,R'} \int_{Z_{R'}} n_{R'}(\mathbf{r}_{R'}) \underbrace{\int_{Z_R} \frac{n_R(\mathbf{r}'_R)}{|\mathbf{r}_R - \mathbf{r}'_R|} d^3r'_R}_{=:\frac{1}{2}v_{R'}(\mathbf{r}_{R'})} d^3r_{R'} \end{aligned}$$

beschrieben werden. Die in dieser Doppelsumme verbliebenen Zweizentrenintegrale sind dann trotz Kenntnis der projizierten Teilchendichten nur unter hohem Aufwand zu berechnen. Hier erlaubt es aber eine *Multipolentwicklung*  $n$ -ter Ordnung die Genauigkeit optimal an die Erfordernisse anzupassen:

Da man sich für das Potential  $v_{R'}(\mathbf{r}_{R'})$  außerhalb der Ladungsverteilung der Zelle  $Z_R$  interessiert, ergibt sich  $r_{<} = r'_{R'}$  sowie  $r_{>} = r_R$  und somit als Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_R - \mathbf{r}'_{R'}|} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta', \varphi') Y_l^m(\theta, \varphi) \\ &= \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r'_R{}^l}{r_R^{l+1}} Y_L^*(\hat{r}'_R) Y_L(\hat{r}_R) \end{aligned}$$

Setzt man dies ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sum'_{R,R'} W_{RR'} &= \sum'_{R,R'} \int_{Z_{R'}} n_{R'}(\mathbf{r}_{R'}) \sum_L \underbrace{\frac{4\pi}{2l+1} \int_{Z_R} Y_L^*(\hat{r}'_R) r'_R{}^l n_R(\mathbf{r}'_R) d^3 r'_R}_{=: \sqrt{4\pi} Q_{RL}} \frac{Y_L(\hat{r}_R)}{r_R^{l+1}} d^3 r_{R'} \\ &= \sum_{RL,R'} Q_{RL} \int_{Z_{R'}} n_{R'}(\mathbf{r}_{R'}) \left[ - \sum_{L'} S_{RL,R'L'} \frac{\sqrt{4\pi}}{2(2l'+1)} (\mathbf{r}_{R'})^{l'} Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \right] d^3 r_{R'} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{RL,R'L'} Q_{RL} S_{RL,R'L'} \underbrace{\frac{\sqrt{4\pi}}{2l'+1} \int_{Z_R} n_{R'}(\mathbf{r}_{R'}) (\mathbf{r}_{R'})^{l'} Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) d^3 r_{R'}}_{= Q_{R'L'}} \end{aligned}$$

$$\sum'_{R,R'} W_{RR'} = -\frac{1}{2} \sum_{RL,R'L'} Q_{RL} S_{RL,R'L'} Q_{R'L'} \quad (\text{B.1})$$

Dabei geht entscheidend die im vorherigen Anhang hergeleitete Mehrzentrentwicklung von  $\frac{Y_L(\hat{r}_R)}{r_R^{l+1}}$  ein, die sich im ( $\kappa^2 \rightarrow 0$ )-Limes des KKR-Formalismus ergab. Die Matrix  $S_{RL,R'L'}$ , die an dieser Stelle die Madelung-Matrix in der Multipolentwicklung der Coulomb-Wechselwirkung beschreibt, entspricht also genau der Matrix der ASA-Strukturkonstanten. Somit besitzen diese Strukturkonstanten auch eine anschauliche physikalische Bedeutung.

Die bisher vernachlässigte Wechselwirkung der Kernladungen untereinander und mit den Elektronendichten der anderen Zellen kann ganz einfach dadurch berücksichtigt werden, daß die Kernladung  $-Z_R$  zum  $Q_{R0}$ -Term hinzugefügt wird:

$$Q_{RL} = -Z_R \delta_{L0} + \frac{\sqrt{4\pi}}{2l+1} \int_{Z_R} Y_L^*(\hat{r}_R) r_R^l n_R(\mathbf{r}_R) d^3 r_R \quad (\text{B.2})$$

Auch die radialsymmetrische Teichendichte der Rumpfelektronen wird im vorliegenden Fall selbstkonsistent behandelt — es werden hier also keine atomaren Dichten angenommen. Daher berechnet sich die *kinetische Energie aller Elektronen* über die Differenz aus Gesamtenergie und potentieller Energie der Elektronen:

$$T_0[n(\mathbf{r})] = \underbrace{\int_{E_F} E \mathcal{N}(E) dE}_{\text{Gesamtenergie}} - \underbrace{\sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) v_{\text{eff},R}(\mathbf{r}_R) d^3 r_R}_{\text{potentielle Energie}} \quad (\text{B.3})$$

Hierbei ist  $v_{\text{eff},R}(\mathbf{r}_R)$  das effektive Ein-Elektronen-Potential in der Schrödinger-Gleichung zur Zelle um  $\mathbf{R}$  (also die potentielle Energie). Jetzt wird noch das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie durch ein Integral über einen Integralkern  $\varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$  ausgedrückt. In der lokalen Dichtenäherung (LDA) hängt dieser nur noch lokal von  $n(\mathbf{r})$  ab:

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) d^3r = \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) \varepsilon_{\text{xc},R}(n(\mathbf{r}_R)) d^3r_R \quad (\text{B.4})$$

Insgesamt lautet der Ausdruck für die Gesamtenergie des Systems:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[n(\mathbf{r})] &= \int_{\tilde{E}_F} E \mathcal{N}(E) dE - \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) v_{\text{eff},R}(\mathbf{r}_R) d^3r_R \\ &+ \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}_R)) d^3r_R \\ &+ \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) \left[ \frac{1}{2} v_R(\mathbf{r}_R) - \frac{2 Z_R}{r_R} \right] d^3r_R - \frac{1}{2} \sum_{RL,R'L'} Q_{RL} S_{RL,R'L'} Q_{R'L'} \end{aligned}$$

oder zusammengefaßt:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[n(\mathbf{r})] &= \sum_R \int_{Z_R} n_R(\mathbf{r}_R) \left[ \varepsilon_{\text{xc},R}(n(\mathbf{r}_R)) - v_{\text{xc},R}(\mathbf{r}_R) - \frac{1}{2} v_R(\mathbf{r}_R) \right] d^3r_R \\ &+ \int_{\tilde{E}_F} E \mathcal{N}(E) dE - \frac{1}{2} \sum_{RL,R'L'} Q_{RL} S_{RL,R'L'} Q_{R'L'} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Dabei sind die Multipole  $Q_{RL}$  über (B.2) definiert. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten *ab initio*-Gesamtenergierechnungen wurde zusätzlich noch auf die sogenannte *Punktdipolnäherung* zurückgegriffen, d.h. in der Multipolentwicklung werden nur die Terme für  $L=0$  berücksichtigt. Damit reduziert sich das Problem auf die elektrostatische Wechselwirkung von Punktladungen  $q_R = Q_{R0} = -Z_R + \int_{Z_R} n(\mathbf{r}) d^3r$ ,

die an den jeweiligen Zellenmittelpunkten lokalisiert sind. Falls die Zellmittelpunkte *näherungsweise* den Ladungsschwerpunkten entsprechen, sollte diese Näherung tatsächlich eine hinreichende Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung der Voronoi-Zellen untereinander erlauben. Dann vereinfacht sich die Multipolentwicklung zu:

$$-\frac{1}{2} \sum_{RL,R'L'} Q_{RL} S_{RL,R'L'} Q_{R'L'} \approx \sum_{R,R'}' \frac{q_R q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} = \frac{1}{2} \sum_R q_R V_{\text{Mad},R} \quad (\text{B.6})$$

Dabei wurde an dieser Stelle das Madelung-Potential in der Zelle um  $\mathbf{R}$  definiert:

$$V_{\text{Mad},R} = \sum_{R'}' \frac{2q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (\text{B.7})$$

Es beschreibt den Einfluß der Ladungen mit Nettoladungszahl  $q_{R'}$  in den umgebenden Kugeln  $R'$  auf die Ladungsverteilung in der Zelle um  $R$ .

### B.0.1 Madelung-Analyse der Coulomb-Wechselwirkung

Im allgemeinen besitzen die soeben beschriebenen Coulomb-Summen keine gleichmäßige Konvergenz. Daher muß bei deren Berechnung erheblicher Aufwand betrieben werden. Üblicherweise wird bei periodischen Anordnungen dazu die Ewald-Summentechnik benutzt [58]. Aufgrund der Behandlung des Defektproblems im Ortsraum ist aber nur die defektinduzierte Änderung gegenüber der ungestörten, idealen Struktur relevant. Wie wir im folgenden sehen werden, wird durch eine solche Differenzbildung eine gleichmäßige Konvergenz herbeigeführt. Eine solche *Madelung-Analyse* führt dann auf folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned}
\Delta V_{\text{Mad};R} &= \sum_{R'} \frac{2q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \sum_{R'} \frac{2q_{R'}^0}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'_0|} \\
&= \sum_{R' \in V_0} M_{R_0 R'_0} \Delta q_{R'} + \underbrace{\sum_{R'} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] q_{R'}}_{=:\Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}}} \\
\Delta E_{\text{Mad}} &= \sum_{R,R'} \frac{q_R q_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \sum_{R,R'} \frac{q_R^0 q_{R'}^0}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}'_0|} \\
&= \sum_{R \in V_0} \Delta q_R V_{\text{Mad};R}^0 + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} \Delta q_{R'} M_{R_0 R'_0} \Delta q_R + \underbrace{\sum_R \frac{1}{2} q_R \Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}}}_{=:\Delta E_{\text{Mad}}^{\text{relax}}}
\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung der Darstellung wurde dabei die Abkürzung  $M_{RR'} = 2/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$  eingeführt. Die *endlichen* Summen über das Störgebiet stellen prinzipiell kein Problem dar. Die verbleibenden Summen über den unendlich ausgedehnten Kristall ( $\sum^\infty$ ) müssen über Ewald-Summationen berechnet werden. Da aber nach der Gitterrelaxation die Atompositionen kein periodisches Gitter mehr ergeben, kann dies nicht auf direktem Wege geschehen. Zuvor ist eine Zerlegung in Teilsummen erforderlich:

$$\begin{aligned}
\Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}} &= \sum_{R'} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] q_{R'} \\
&= \sum_{R \in V_0} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] \Delta q_{R'} + \sum_{R'} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] q_{R'}^0 \\
&= \sum_{R' \in V_0} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] \Delta q_{R'} + \sum_{R' \in V_0} [M_{RR'} - M_{R_0 R'_0}] q_{R'}^0 \\
&+ \underbrace{\sum_{R'} [M_{RR'_0} - M_{R_0 R'_0}] q_{R'}^0}_{=:\Delta V_R^{\text{relax},0}=0 \text{ falls } R \notin V_0}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Die verbleibende letzte Summe über den unendlichen Kristall kann dabei als Potential am Ort  $\mathbf{R}$  angesehen werden, das durch eine *periodische* Anordnung von Atomen  $\{\mathbf{R}'\}$  verursacht wird. Es kann somit mittels Ewald-Summentchnik berechnet werden. Im Gegensatz zu einer alleinigen Summe über den ersten Term besitzt die hier vorliegende Summation über die Differenz eine *gleichmäßige Konvergenz*. Die Summe kann daher allein durch eine Berücksichtigung der näheren Umgebung  $V_R^{\text{short}}$  (beinhaltet ca. 400 Atome innerhalb einer Kugel um  $\mathbf{R}$ ) in ausreichender Genauigkeit bestimmt werden:

$$\Delta V_R^{\text{relax},0} = \sum_{R' \in V_R^{\text{short}}} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 \quad (\text{B.9})$$

Analoge Betrachtungen führen nach längerer Rechnung auf folgenden Ausdruck für die Madelung-Energie  $\Delta E_{\text{Mad}}$ , bei dem unter Verwendung von (B.9) ebenfalls nur endliche Summen über das Störgebiet durchzuführen sind:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Mad}}^{\text{relax}} &= \sum_R \frac{1}{2} q_R \Delta V_{\text{Mad};R}^{\text{relax}} \\ &= \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] \Delta q_{R'} + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0 \\ &\quad + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{RR'} - 2M_{RR'_0} + M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R \in V_0} q_R \Delta V_R^{\text{relax},0} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

**Beweis:** Man ersetzt zunächst  $q_R$  durch  $q_R^0 + \Delta q_R$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Mad}}^{\text{relax}} &= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'} \\ &= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R,R'} \frac{1}{2} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] \Delta q_{R'} \\ &\quad + \sum_{R,R'} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 \\ &= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] \Delta q_{R'} \\ &\quad + \sum_{R \in V_0} \Delta q_R \left\{ \underbrace{\sum_{R'} \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0}_{=0 \text{ falls } R' \notin V_0} + \underbrace{\sum_{R'} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0}_{=\Delta V_R^{\text{relax},0}} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E_{\text{Mad}}^{\text{relax}} &= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] \Delta q_{R'} \\
&+ \sum_{R,R' \in V_0} \Delta q_R \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R \in V_0} \Delta q_R \Delta V_R^{\text{relax},0}
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Die verbleibende Doppelsumme  $\Delta E^{\text{relax},0}$  über den unendlichen Kristall ist offensichtlich unabhängig von der Art der Störstelle (nur von den idealen  $q_R^0$  abhängig). Da im Falle der relaxierten Atompositionen  $\{\mathbf{R}\}$  keine Gitterperiodizität mehr vorliegt, sind auch an dieser Stelle noch zusätzliche Betrachtungen notwendig:

$$\begin{aligned}
\Delta E^{\text{relax},0} &= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{RR'} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 \\
&= \sum_{R,R'} \frac{1}{2} q_R^0 \underbrace{\left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right]}_{=0 \text{ falls } R' \notin V_0} q_{R'}^0 + \sum_R \frac{1}{2} q_R^0 \underbrace{\sum_{R'} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0}_{=\Delta V_R^{\text{relax},0}} \\
&= \sum_R \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \in V_0} \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \Delta V_R^{\text{relax},0} \\
&= \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \in V_0} \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0 \\
&+ \underbrace{\sum_{\substack{R \notin V_0 \\ \Rightarrow R=R_0}} \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \in V_0} \left[ M_{RR'} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0}_{\Rightarrow R=R_0} + \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \Delta V_R^{\text{relax},0}
\end{aligned}$$

Der Term oberhalb der geschweiften Klammer läßt sich noch auf folgende Art auf Summationen zurückführen, die sich auf das eigentliche Störgebiet  $V_0$  beschränken:

$$\begin{aligned}
&= \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \notin V_0} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 \\
&= \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \underbrace{\sum_{R'} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0}_{=\Delta V_R^{\text{relax},0}} - \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \in V_0} \left[ M_{RR'_0} - M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 \\
&= \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \Delta V_R^{\text{relax},0} + \sum_{R,R' \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \left[ M_{R_0R'_0} - M_{RR'_0} \right] q_{R'}^0
\end{aligned}$$

Faßt man dies zusammen, so ergibt sich für die verbleibende Doppelsumme:

$$\Delta E^{\text{relax},0} = \sum_{R \in V_0} \frac{1}{2} q_R^0 \sum_{R' \in V_0} \left[ M_{RR'} - 2M_{RR'_0} + M_{R_0R'_0} \right] q_{R'}^0 + \sum_{R \in V_0} q_R^0 \Delta V_R^{\text{relax},0}$$

Durch Einsetzen von  $\Delta E^{\text{relax},0}$  in den Ausdruck (B.11) ergibt sich dann insgesamt der zu beweisende Zusammenhang.

# Greensche Funktionen

## C.1 Definition und Informationsgehalt

Das Konzept der Einteilchen-Greenfunktionen hat sich in vielen Bereichen der Physik (Quantenmechanik, Elektrodynamik) als äußerst tragfähig erwiesen [150]: Auch in der numerischen Umsetzung des LMTO-ASA-Verfahrens spielen die Greenfunktionen eine entscheidende Rolle. Aber nicht nur das, die Greensche Funktion freier Elektronen ist das entscheidende Werkzeug beim Aufbau des allgemeinen KKR-MTO-Formalismus: Die Greensche Funktion zu einer Einteilchengleichung der Form

$$H\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \tag{C.1}$$

wird über die folgende Definition festgelegt:

$$[z - H]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) := \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad z \in \mathcal{C} \tag{C.2}$$

Die Berechnung von  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  kann dabei immer über folgende Vorschrift erfolgen, falls das Eigenwertspektrum des Hamiltonoperators samt zugehöriger Eigenfunktionen bekannt ist. Über die Vollständigkeitsrelation

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') \tag{C.3}$$

ergibt sich schließlich wegen (C.1):

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - E_n} \tag{C.4}$$

Dabei zeigt es sich, daß eine eindeutige Definition der Greenschen Funktion nicht möglich ist. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß der Hamiltonoperator  $H$  ein reelles Eigenwertspektrum besitzt. Daher liegen die Singularitäten von  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  gerade auf der reellen Achse. Somit ist die Anwendung des Residuensatzes nicht ohne weiteres möglich. Ein Ausweg besteht im Verschieben der Pole ins Komplexe bzw. äquivalent hierzu einer Anpassung der Integrationswege, wobei dieses allerdings nicht auf eindeutige Weise geschehen kann: Die Singularitäten können in den

oberen oder in die unteren Halbraum der komplexen Energieebene verschoben werden. Man definiert daher wahlweise als reelle Greensche Funktion:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) := \lim_{\epsilon \rightarrow +0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E \mp i\epsilon) \quad (\text{C.5})$$

Für freie Elektronen ( $H=\Delta$ , atomare Einheiten) liefert eine Anwendung des Residuensatzes auf diese Weise: Hier soll nun als Beispiel die Greensche Funktion freier Elektronen analytisch berechnet werden. Zu dieser Gleichung gehört das vollständige System von Eigenfunktionen mit den entsprechenden Eigenwerten:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad E_k = k^2 \quad (\text{C.6})$$

Es handelt sich also um ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Damit lautet die zugehörige Greensche Funktion:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \int \frac{\phi_k(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}')}{z - E_k} d^3k = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{z - k^2} d^3k \quad (\text{C.7})$$

Zusammenfassend läßt sich also schreiben:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) = -\frac{e^{\pm i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad \text{für} \quad \pm \text{Im}\{\kappa\} > 0 \quad (\text{C.8})$$

Mit Hilfe von (C.5) und der Diracschen Integralkernidentität

$$\lim_{\substack{y \rightarrow 0 \\ y > 0}} \frac{1}{x \pm iy} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (\text{C.9})$$

erhält man dann die Beziehung:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{P} \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n} \mp i\pi \sum_n \delta(E - E_n) \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') \quad (\text{C.10})$$

Betrachtet man also speziell  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , so ergibt sich hieraus für den Imaginärteil der Greenschen Funktion:

$$\text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} = \mp \pi \underbrace{\sum_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n)}_{=:\rho(\mathbf{r}, E)} \quad (\text{C.11})$$

Die Größe auf der rechten Seite – und damit auch der Imaginärteil der Greenschen Funktion – läßt sich bis auf einen Vorfaktor als ortsabhängige Zustandsdichte  $\rho(\mathbf{r}, E)$  identifizieren. Aus ihr lassen sich nun alle wesentlichen Informationen über das betrachtete System gewinnen:

- Durch Integration im Ortsraum erhält man die Größe  $\mathcal{N}(E)$  als Zustandsdichte<sup>1</sup> zur Energie  $E$ .

$$\mathcal{N}(E) = \sum_n \delta(E - E_n) = \mp \frac{1}{\pi} \int \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} d^3r \quad (\text{C.12})$$

Berücksichtigt man das volle Energiespektrum, so gibt die Größe  $\mathcal{N}(E)$  also die Anzahl der Zustände im Intervall  $[E, E + dE]$  an.

<sup>1</sup>engl.: Density Of States (DOS)

- Durch Integration über die Energie kann analog die *Einteilchendichte*  $n(\mathbf{r})$  im Ortsraum bestimmt werden:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 = \mp \frac{1}{\pi} \int_{\gamma_1} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} dE \quad (\text{C.13})$$

Die Greensche Funktion enthält alle relevanten Informationen über das betrachtete System. Insbesondere ergibt sich durch Imaginärteilbildung und Integration über die Energie (s.o.) die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ , die dann als entscheidende Größe in die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einfließt.

Dabei ist unmittelbar nach Gleichung (10) klar, daß im allgemeinen zur Berechnung der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  eine Energieintegration über Deltafunktionen nötig ist. Diese ist aber numerisch nur sehr schwer bzw. nur näherungsweise darstellbar (verschwindende Linienbreite!). Deshalb bietet es sich an, Sätze aus der Funktionentheorie zu benutzen: Im Gegensatz zur Greenschen Funktion selbst, ist deren Imaginärteil per Definition eine *holomorphe* Funktion. Nach stetiger Fortsetzung ins Komplexe ergibt sich daher:

$$\oint_{\gamma_1 + \gamma_2} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} dE = 0$$

$$\int_{\gamma_1} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} dE = - \int_{\gamma_2} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} dE$$

Damit ergibt sich als Alternative:

$$n(\mathbf{r}) = \pm \frac{1}{\pi} \int_{\gamma_2} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)\} dE \quad (\text{C.14})$$

Damit scheint – außer einer Berechnung der Teilchendichte im wahrsten Sinne des Wortes auf Umwegen – zunächst noch nicht allzuviel gewonnen. Eine genauere Betrachtung der Plemelj'schen Formel führt uns aber zu einem wesentlichen Vorteil dieser Vorgehensweise: Diese Formel kann folgendermaßen „anschaulich“ hergeleitet werden:

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = \lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{x \mp iy}{x^2 + y^2} = \lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{x}{x^2 + y^2} \mp i \lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{y}{x^2 + y^2} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$$

Bildet man statt  $y \rightarrow 0^+$  den Grenzwert für  $y \rightarrow y_0$ , mit  $y_0 \neq 0$ , so ergibt sich für den Imaginärteil:

$$\lim_{y \rightarrow y_0} \frac{y}{x^2 + y^2} = \frac{y_0}{x^2 + y_0^2}$$

Dies ist die Form einer *Lorentz-Kurve*, wobei die Halbwertsbreite  $2y_0$  beträgt<sup>2</sup>. Bei der Berechnung der jeweiligen Zustandsdichten über den Integrationsweg  $\gamma_2$  entfernt man sich aber – wenn auch nur minimal – von der reellen Achse. Dies führt aber nach dem soeben gesagten dazu, daß man von der  $\delta$ -Distribution zu einem Lorentzprofil mit einer endlichen Linienbreite übergeht. Dies vereinfacht die numerischen Berechnungen entscheidend ohne an *Exaktheit* zu verlieren.

<sup>2</sup>Lorentzprofil eines harm. Oszillator[151]:  $L(\omega) = \text{const} \cdot \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}$  mit  $\Gamma$  als Halbwertsbreite.

## C.2 Entwicklung von $G^0$ nach Kugelflächenfunktionen — Unormierte sphärische Besselfunktionen

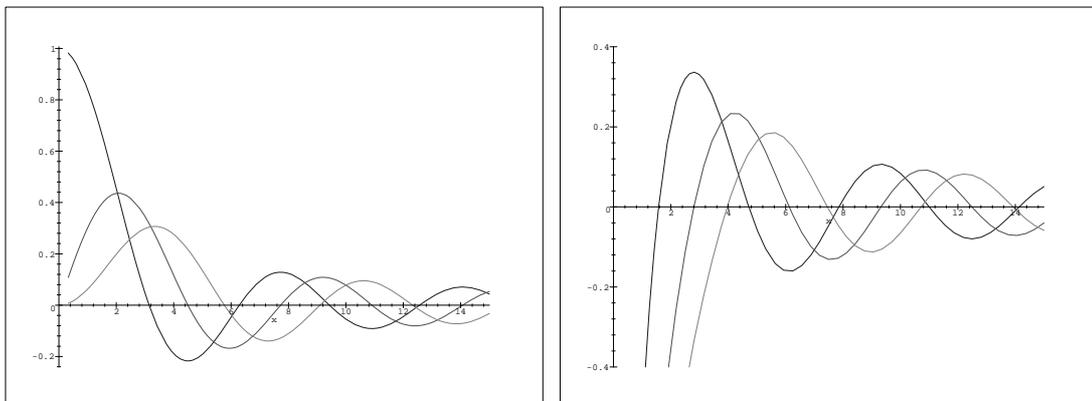
Oftmals ist es sinnvoll, ein Problem mit angepaßten Koordinaten, z.B. Kugelkoordinaten, zu beschreiben, um eventuell vorgegebene Randbedingungen besser berücksichtigen zu können. Damit ist es aber auch sinnvoll, die Greensche Funktion nach Funktionen zu entwickeln die dieser Symmetrie entsprechen. Im Falle von Kugelkoordinaten bieten sich dabei natürlich insbesondere die Kugelflächenfunktionen an. Für die Greensche Funktion freier Elektronen ergibt sich dann [149]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} j_l(\kappa r^{<}) i\kappa h_l^{(2)}(\kappa r^{>}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{C.15})$$

$j_l$  bezeichnet dabei die sphärischen Besselfunktionen und  $h_l^{(2)} = j_l - i \cdot n_l$  stellt eine komplexe Linearkombination eben dieser Besselfunktionen und den sphärischen Neumannfunktionen dar. All diese Funktionen sind Lösungen der *Helmholtzgleichung*, also der Schrödingergleichung freier Elektronen in Kugelkoordinaten. Die sphärischen Besselfunktionen  $j_l$  sind dabei offensichtlich reguläre Funktionen, während die Neumannfunktionen  $n_l$  im Ursprung divergieren (siehe Abbildung C.1). Die Hankelfunktionen  $h_l^{(2)}$  zeigen dort dasselbe singuläre Verhalten wie  $n_l$ , da diese eine Linearkombination einer regulären und einer singulären Lösung sind.

### Unormierung der sphärischen Besselfunktionen

An dieser Stelle werden unnormierte sphärische Funktionen  $J_l(r)$  und  $K_l(r)$  eingeführt. Ziel ist es, die Größen möglichst einfach und vor allem dimensionslos darzustellen, um eine Programmierung der entsprechenden Ausdrücke zu vereinfachen. Zudem ist (C.16) so gewählt, daß die Einführung der unnormierten Funktionen auf eine formal einheitliche Schreibweise führt und die Entwicklung für  $\kappa r \ll 1$  von  $\kappa$  unabhängig ist. Dabei reicht es aus, die Asymptotik der Funktionen zu untersuchen. Man gelangt dabei zu folgender



**Abbildung C.1:** Skizze der sphärischen Besselfunktionen  $j_0, j_1$  und  $j_2$  (links) und der sphärischen Neumannfunktionen  $n_0, n_1$  und  $n_2$  (rechts).

**Definition:** (Umnormierte sphärische Bessel- und Hankelfunktionen)

$$\begin{aligned}
 J_l(r) &:= \frac{1}{2} \left[ \frac{(2l)!}{2^l l!} (\kappa a)^{-l} \right] j_l(\kappa r) \approx \frac{1}{2(2l+1)} \left( \frac{r}{a} \right)^l \\
 K_l(r) &:= -a \left[ \frac{(2l)!}{2^l l!} (\kappa a)^{-l} \right]^{-1} i\kappa h_l^{(2)}(\kappa r) \approx \left( \frac{r}{a} \right)^{-l-1} \\
 J_L(\mathbf{r}) &:= J_l(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \wedge \quad K_L(\mathbf{r}) := K_l(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})
 \end{aligned} \tag{C.16}$$

Setzt man dies in die übliche Entwicklung (C.15) ein, so erhält man insgesamt für die Entwicklung der Greenschen Funktion freier Elektronen nach Kugelflächenfunktionen:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa^2) = -\frac{e^{-i\kappa|r-r'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = -\frac{2}{a} \sum_L J_L(\mathbf{r}^<) K_L(\mathbf{r}^>) \tag{C.17}$$

# Quantenmechanik in endlichen Volumina

Ganz entscheidend für den MTO-Formalismus ist die Normierung der Partialwellen  $\Phi_{RL}(E, \mathbf{r}_R)$  innerhalb der jeweiligen Muffin-Tin Kugel  $\mathcal{S}_R$  auf 1, also die Definition des Skalarprodukts auf einem beschränkten Gebiet:

- $\langle \cdot | \cdot \rangle_{\mathcal{S}}$  ist das gewöhnliche quantenmechanische Skalarprodukt, jedoch mit der Einschränkung, daß dabei nur über eine Kugel  $\mathcal{S}$  (Radius  $s$ ) integriert wird.

Dies hat weitreichende Konsequenzen, die im folgenden kurz skizziert werden.

## D.1 Energieabhängigkeit der Basisfunktionen

Eine Normierung auf ein endliches Volumen bedeutet *weniger* als die sonst übliche Normierung auf ein unendliches Volumen. Letzteres beinhaltet nämlich intrinsisch den Abfall der Wellenfunktion auf Null im Unendlichen, also eine fest vorgegebene Randbedingung. Im Falle von  $\langle \cdot | \cdot \rangle_{\mathcal{S}}$  ist eine solche Randbedingung zunächst nicht gegeben, das Problem ist somit unterbestimmt: Mit anderen Worten, zu jedem komplexen Wert  $E$  existiert mindestens eine Basisfunktion  $\Phi_L(E, \mathbf{r})$ , die die Schrödingergleichung löst. Das „Eigenwertspektrum“ ist somit nicht nur *kontinuierlich*, sondern auch komplexwertig. Die Energie  $E$  muß also als Parameter mit in die Basisfunktionen aufgenommen werden. Das sonst in der Quantenmechanik so vertraute diskrete Spektrum ist also lediglich auf die Forderung nach Normierbarkeit auf einem unendlichen Volumen zurückzuführen.

## D.2 (Nicht-)Hermitizität des Hamilton-Operators

$\phi_a(\mathbf{r})$  und  $\phi_b(\mathbf{r})$  seien beides Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung.  $Y_{L_a}(\hat{r})$  und  $Y_{L_b}(\hat{r})$  seien die zugehörigen Winkelanteile. Es gilt zunächst mittels zwei-

ter Greenscher Identität

$$\langle \phi_a | \Delta \phi_b \rangle_{\mathcal{S}} - \langle \phi_b | \Delta \phi_a \rangle_{\mathcal{S}} = \int_{\partial \mathcal{S}} \{ \phi_a(\mathbf{r}) \nabla \phi_b(\mathbf{r}) - \phi_b(\mathbf{r}) \nabla \phi_a(\mathbf{r}) \} \cdot d\mathbf{A}$$

und nach Aufspaltung in Radial- und Winkelanteil schließlich

$$\begin{aligned} \langle \phi_a | \Delta \phi_b \rangle_{\mathcal{S}} &= \langle \phi_b | \Delta \phi_a \rangle_{\mathcal{S}} \\ &+ \left\{ \varphi_a(r) \frac{\partial \varphi_b(r)}{\partial r} - \varphi_b(r) \frac{\partial \varphi_a(r)}{\partial r} \right\} \Big|_{r=s} \underbrace{s^2 \int Y_{L_a}^*(\hat{r}) Y_{L_b}(\hat{r}) d\Omega}_{= \delta_{L_a, L_b}} \\ &= \langle \phi_b | \Delta \phi_a \rangle_{\mathcal{S}} + s^2 \left\{ \varphi_a(r) \frac{\partial \varphi_b(r)}{\partial r} - \varphi_b(r) \frac{\partial \varphi_a(r)}{\partial r} \right\} \Big|_{r=s} \delta_{L_a, L_b} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

Der Ausdruck in den geschweiften Klammern wird als Wronski-Determinante bezeichnet.

$$\langle \phi_a | \Delta \phi_b \rangle_{\mathcal{S}} = \langle \phi_b | \Delta \phi_a \rangle_{\mathcal{S}} + W\{\varphi_a, \varphi_b\}|_s \delta_{L_a, L_b} \quad (\text{D.2})$$

Der Laplace-Operator  $\Delta$  ist also bezüglich des gewählten Skalarproduktes *nicht hermitesch*. Diese Nichhermitizität ist eine *direkte* Folge der Beschränkung des Skalarproduktes auf das endliche Gebiet  $\mathcal{S}$ . Die Wronski-Determinante  $W\{\varphi_a, \varphi_b\}|_s$  stellt gewissermaßen ein Maß für die Abweichung von der Hermitizität dar und spielt im allgemeinen KKR-MTO-Formalismus eine ganz entscheidende Rolle.

### D.3 Reellwertigkeit von Eigenfunktionen

Die beobachtete Nichthermitizität hat weitreichende Konsequenzen. Die Quantenmechanik beruht grundlegend auf der Hermitizität der Operatoren, die die Observablen beschreiben. Beispielsweise ist der Hamiltonoperator  $H$  hermitesch und außerdem ein Operator der reelle Funktionen auf reelle abbildet. Deshalb können die Innenraumlösungen reell gewählt werden.

Da der  $\Delta$ -Operator bezüglich des auf ein endliches Volumen beschränkten Skalarproduktes *nicht* mehr hermitesch ist, ist diese Aussage vielleicht in Frage zu stellen, zumindest aber nicht trivial. Trotzdem wäre es von Vorteil, wenn man die Basisfunktionen reell wählen könnte, da dies die weiteren Rechnungen (und insbesondere deren numerische Umsetzung) entsprechend vereinfachen würde.

**Beweis:** Aus  $E\Psi = H\Psi$  ergibt sich nach Bildung des Konjugiertkomplexen:

$$(E\Psi)^* = (H\Psi)^* = H^* \Psi^* = H\Psi^*$$

Die letzte Identität folgt dabei aus der Reellwertigkeit des Hamilton-Operators. Falls  $E$  reellwertig ist, folgt hieraus direkt:

$$E\Psi^* = H\Psi^* \quad (\text{D.3})$$

Also ist  $\Psi^*$  ebenfalls Lösung, wenn  $\Psi$  Lösung ist. Somit gilt dies aber auch für beliebige Linearkombinationen:

$$\tilde{\Psi} = \frac{1}{2} (\Psi + \Psi^*) = \text{Re} \{ \Psi \} \quad (\text{D.4})$$

Es ist also möglich, die Wellenfunktion zur stationären Schrödingergleichung reell zu wählen. In den Beweis ging aber nur die Reellwertigkeit der Eigenwerte ein. An keiner Stelle des Beweises wurde die Hermitezität des Hamilton-Operators  $H$  explizit benötigt.

Zusammenfassend läßt sich also festhalten: Eine unmittelbare Folge der Normierung der Wellenfunktionen auf ein beschränktes Gebiet (endliches Volumen) ist die Nichthermitezität des Laplace-Operators  $\Delta$ . Allgemein ist damit die Hermitezität der Operatoren nicht mehr – wie sonst in der üblichen Lehrbuch-Quantenmechanik – als Hilfsmittel zum Aufbau eines mathematischen Apparats geeignet. Alle Sätze müssen sich auf eine (nachträgliche) *Beschränkung auf reelle Eigenwerte* berufen, wobei im eigentlichen Sinne auch nur dieses physikalisch motiviert ist.

# Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Spaeth, J. R. Nicklas, and R. H. Bartram, *Structural Analysis of Point Defects in Solids* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1992). [1](#), [10](#), [31](#), [44](#)
- [2] O. Gunnarsson, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation*, Phys. Rev. B **27**, 7144 (1983). [1](#), [20](#), [21](#)
- [3] H. Wehrich, H. Overhof, P. Altheld, S. Greulich-Weber, and J.-M. Spaeth, *Aggregate defects of gold and platinum with lithium in silicon: II. electronic-structure calculations*, Phys. Rev. B **52**, 5007 (1995). [1](#)
- [4] U. Gerstmann, M. Amkreutz, and H. Overhof, *Paramagnetic defects*, phys. stat. sol. (b) **217**, 665 (2000). [1](#), [10](#), [17](#), [48](#)
- [5] M. Illgner and H. Overhof, *Electronic structure and hyperfine interactions for deep donors and vacancies in II-VI compound semiconductors*, Phys. Rev. B **54**, 2505 (1996). [1](#)
- [6] U. Gerstmann, M. Amkreutz, and H. Overhof, *Ab initio calculation of hyperfine interactions for the  $^5A_2$  excited state of the neutral vacancy in diamond*, Phys. Rev. B **60**, R8446 (1999). [2](#), [48](#)
- [7] M. Methfessel, *Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin-orbital method*, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988). [2](#)
- [8] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, *Fast full-potential calculation with a converged basis of atom-centered linear muffin-tin orbitals: Structural and dynamic properties of silicon*, Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989). [2](#), [13](#)
- [9] O. K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen, and G. Krier, *Developing the MTO formalism*, in *The Uses of the LMTO Method*, edited by H. Dreyssé (Springer-Verlag, Berlin, 2000), Lecture notes in Physics, p. 3. [2](#), [13](#), [15](#)
- [10] U. Gerstmann and H. Overhof, *The new assignment of hyperfine parameters for deep defects in diamond*, Physica B **308-310**, 561 (2001). [2](#)
- [11] C. Köhler, G. Seifert, U. Gerstmann, M. Elstner, H. Overhof, and T. Frauenheim, *Approximate density-functional calculations of spin densities in large molecular systems and complex solids*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 5109 (2001). [2](#)

- [12] H. Overhof and U. Gerstmann, *Spatial distribution of the conduction-band particle density in silver halides*, Phys. Rev. B **62**, 12585 (2000). 2, 9
- [13] U. Gerstmann, A. Blumenau, and H. Overhof, *Transition metal defects in group-III nitrides: An ab initio calculation of hyperfine interactions and optical transitions*, Phys. Rev. B **63**, 075204 (2001). 2
- [14] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science* (Springer Verlag, Berlin, 1999). 5, 26
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964). 6
- [16] W. Kohn, *Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*, Reviews of Modern Physics **71**, 1253 (1999). 6
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965). 7
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980). 8, 11
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986). 8, 11
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992). 8, 11
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Erzenhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996). 8
- [22] M. Battocletti, H. Ebert, and H. Akai, *Influence of gradient correction to the local-density-approximation on the calculation of hyperfine fields in ferromagnetic Fe, Co and Ni*, Phys. Rev. B **53**, 9776 (1996). 8
- [23] U. Gerstmann and H. Overhof, *Influence of generalized gradient approximations on theoretical hyperfine fields of paramagnetic defects*, Physica B **273-274**, 88 (1999). 8
- [24] M. S. Hyberstsen and S. G. Louie, *First-principles theory of quasiparticles: Calculation of band gaps in semiconductors and insulators*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985). 8
- [25] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, *Quasiparticle band-structure calculation for C, Si, Ge, GaAs and SiC using gaussian-orbital basis sets*, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993). 8
- [26] R. Hott, *GW-approximation energies and hartree-fock bands of semiconductors*, Phys. Rev. B **44**, 1057 (1991). 8, 9

- [27] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, H. Winter, and S. V. Beiden, *On the implementation of the self-interaction corrected local spin density approximation for d- and f-electron systems*, in *The Uses of the LMTO Method*, edited by H. Dreysse (Springer-Verlag, Berlin, 2000), Lecture notes in Physics, p. 286. 8
- [28] P. Braun, Fähnle, M. van Schilfhaarde, and O. Jepsen, *Magnetic contribution to the vacancy-formation energy: An alternative method for the abinitio calculation of effective exchange parameters in ferromagnetic metals*, Phys. Rev. B **44**, 845 (1991). 8, 15
- [29] G. Cubiotti, Y. N. Kucherenko, and V. N. Antonov, *A theoretical study of the local electronic structures of SiC polytypes*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 165 (1997). 8, 15
- [30] G. A. Baraff, E. O. Kane, and M. Schlüter, *Theory of the silicon vacancy: An Anderson negative-U system*, Phys. Rev. B **21**, 5662 (1980). 9, 20, 83
- [31] E. H. Lieb, *Density functionals for coulomb systems*, Int. J. Quant. Chem. **XXIV**, 243 (1983). 9
- [32] U. von Barth, *Local-density theory of multiplet structure*, Phys. Rev. A **20**, 1693 (1979). 9
- [33] M. Lannoo, G. A. Baraff, and M. Schlüter, *Self-consistent second-order perturbation treatment of multiplet structures using local-density theory*, Phys. Rev. B **24**, 943 (1981). 9
- [34] M. S. S. Brooks, *Calculated ground state properties of light actinide metals and their compounds*, Physica B **130**, 6 (1985). 10
- [35] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Dover, 1970). 10
- [36] H. Weihrich, *Berechnungen der Hyperfeinwechselwirkungen tiefer Störstellen in Silizium mit Hilfe von Spindichten aus Ab-Initio-Gesamtenergierechnungen*, Ph.D. thesis, Universität-Gesamthochschule Paderborn (1995). 10
- [37] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, and P. Dederichs, *Hyperfine fields of 3d and 4d impurities in nickel*, Phys. Rev. B **35**, 3271 (1987). 10, 11
- [38] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* (Eddison-Wesley, 1967). 11
- [39] E. M. Rose, *Relativistische Elektronentheorie I und II* (B.I.Hochschultaschenbuch, 1971). 11
- [40] M. V. Ramana and A. K. Rajagopal, *Relativistic spin-polarised electron gas*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, L847 (1979). 11
- [41] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, Tokyo, 1984). 11, 15, 17, 99
- [42] O. K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975). 13, 17

- [43] T. Beuerle, R. Pawellek, C. Elsässer, and M. Fähnle, *The influence of the atomic-sphere approximation on the calculation of the vacancy formation energy of Li*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 1957 (1991). [13](#)
- [44] J. Kollár, L. Vitos, and L. Skriver, *From ASA towards the full potential*, in *The Uses of the LMTO Method*, edited by H. Dreyssé (Springer-Verlag, Berlin, 2000), Lecture notes in Physics, p. 85. [13](#)
- [45] M. Asato, A. Settels, T. Hoshino, T. Asada, S. Blügel, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Full-potential KKR calculation for metals and semiconductors*, Phys. Rev. B **60**, 5202 (1999). [13](#)
- [46] L. Vitos, J. Kollar, and H. L. Skriver, *Full charge-density scheme with a kinetic-energy correction: Application to ground-state properties of the 4d metals*, Phys. Rev. B **55**, 13521 (1997). [13](#)
- [47] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, *First-principles calculation of the vacancy formation energy in transition and noble metals*, Phys. Rev. B **59**, 11693 (1999). [14](#), [18](#), [22](#)
- [48] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, *A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology*, phys. stat. sol. (b) **217**, 41 (2000). [14](#), [22](#), [28](#)
- [49] G. Voronoi, *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques, deuxième memoire, recherches sur les paralleloèdres primitifs*, Journal für die Reine und Angewandte Mathematik **134**, 198 (1908). [14](#), [19](#)
- [50] N. Stefanou, *Electronic structure of 4d impurities in Rb: a local-spin-density approximation+U density-functional study*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 11221 (1994). [14](#)
- [51] G. W. Barlow, in *Hexagonal Territories* (Academic Press, London, 1974), vol. 22 of *Animal Behaviour*. [19](#)
- [52] Q. Du, V. Faber, and M. Gunzburger, *Centroidal Voronoi tessellations: Applications and algorithms*, SIAM Review **41**, 637 (1999). [19](#)
- [53] M. S. Mahoney, *Rene Descartes. Le Monde, ou Traité de la lumière (Translation and Introduction)* (Abaris Books, New York, 1979). [19](#)
- [54] R. Riedinger, M. Habar, P. Oelhafen, and H. Güntherodt, *About the Delaunay-Voronoi tessellation*, Journal of Computational Physics **74**, 61 (1988). [19](#)
- [55] A. D. Becke, *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988). [19](#), [20](#)
- [56] A. Okabe, B. Boots, and K. Sugihara, *Spatial Tessellations — Concepts and applications of Voronoi diagrams* (John Wiley & Sons, Chichester, 1992). [19](#)
- [57] F. Beeler, O. K. Andersen, and M. Scheffler, *Electronic and magnetic structure of 3d-transition-metal point defects in silicon calculated from first principles*, Phys. Rev. B **41**, 1603 (1990). [20](#)

- [58] P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921). [21](#), [22](#), [110](#)
- [59] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 1996). [21](#)
- [60] O. Madelung, *Elementare Anregungen*, in *Festkörpertheorie I* (Springer Verlag, Berlin, 1972). [21](#)
- [61] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics*, *Comput. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997). [22](#), [28](#)
- [62] H. J. Skimin and W. L. Bond, *Elastic moduli of diamond*, *Phys. Rev.* **105**, 116 (1957). [23](#)
- [63] M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, *Brillouin scattering in diamond*, *Phys. Rev. B* **11**, 3139 (1975). [23](#)
- [64] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature* **337**, 349 (1989). [23](#)
- [65] I. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, E. V. Yakovenko, and S. M. Stishov, *High Press. Res.* **5**, 938 (1990). [23](#)
- [66] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, and A. Polian, *Elastic constants of boron nitride*, *J. Appl. Phys.* **76**, 832 (1994). [23](#)
- [67] Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff, *Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition*, *J. Appl. Phys.* **73**, 8198 (1993). [23](#)
- [68] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure*, *Phys. Rev. B* **45**, 10123 (1992). [23](#)
- [69] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, et al., *Lattice parameters of gallium nitride*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 73 (1996). [23](#)
- [70] H. Xia, Q. Xia, and A. L. Ruoff, *High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition*, *Phys. Rev. B* **47**, 12925 (1993). [23](#)
- [71] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN*, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994). [23](#)
- [72] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, and A. S. Miguel, *Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure*, *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992). [23](#)
- [73] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, and J. Major, *Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride*, *J. Phys. D* **28**, A149 (1995). [23](#)

- [74] A. Muñoz and K. Kunc, *Structure and static properties of indium nitride at low and moderate pressures*, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 6015 (1993). [23](#)
- [75] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **51**, 7866 (1995). [23](#)
- [76] A. F. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997). [23](#)
- [77] P. E. V. Camp, V. E. V. Doren, and J. T. Devreese, *Pressure dependence of the electronic properties of cubic III-V in compounds*, Phys. Rev. B **41**, 1598 (1990). [23](#)
- [78] J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl, eds., *Silicon Carbide*, vol. I (Akademie Verlag, Berlin, 1997). [25](#)
- [79] J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl, eds., *Silicon Carbide*, vol. II (Akademie Verlag, Berlin, 1997). [25](#)
- [80] P. Deák, J. Miró, A. Gali, L. Udvardi, and H. Overhof, *The spin state of the neutral silicon vacancy in 3C-SiC*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2103 (1990). [25](#)
- [81] T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, *Negatively charged Si vacancy in 4H SiC: A comparison between theory and experiment*, Phys. Rev. B **56**, 7384 (1997). [25](#), [29](#)
- [82] C. A. Coulson and M. J. Kearsley, *Colour centres in irradiated diamonds. I.*, Proc. R. Soc. London Ser. A **241**, 433 (1957). [25](#), [44](#), [58](#)
- [83] J. Thijssen, *Computational Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999). [26](#)
- [84] J. Bourgoin and M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II — Experimental Aspects* (Springer Verlag, Berlin, 1983). [27](#), [28](#), [45](#)
- [85] A. Zywietz, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Vacancies in SiC: Influence of Jahn-Teller distortions, spin effects, and crystal structure*, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999). [28](#), [40](#), [66](#)
- [86] O. D. Tucker, M. E. Newton, and J. M. Baker, *EPR and  $^{14}\text{N}$  electron-nuclear double-resonance measurements on the ionized nearest-neighbor dinitrogen center in diamond*, Phys. Rev. B **50**, 15586 (1994). [30](#), [51](#), [67](#)
- [87] J. R. Morton and K. F. Preston, J. Mag. Res. **30**, 577 (1978). [32](#)
- [88] A. H. Edwards and W. B. Fowler, *Relationship between hyperfine parameters and the geometry of defects in nonmetallic solids*, Phys. Rev. B **41**, 10816 (1990). [32](#)
- [89] L. Torpo, S. Pöykkö, and R. M. Nieminen, *Antisites in silicon carbide*, Phys. Rev. B **57**, 6243 (1998). [37](#)
- [90] L. Torpo, M. Mario, T. E. M. Staab, and R. M. Nieminen, *Comprehensive ab initio study of properties of monovacancies and antisites in 4H-SiC*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6203 (2001). [40](#)

- [91] A. R. Lang, in *The properties of diamond*, edited by J. E. Field (Academic Press, London, New York, San Francisco, 1982), p. 424. [43](#)
- [92] G. M. Swain, A. B. Anderson, and J. C. Angus, *Applications of diamond thin films in electrochemistry*, MRS Bull. **23**, 56 (1998). [43](#)
- [93] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, and R. Car, *Nitrogen and potential n-type dopants in diamond*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2010 (1991). [43](#)
- [94] A. Mainwood, *Point defects in natural and synthetic diamond: What they can tell us about CVD diamond*, phys. stat. sol. (A) **172**, 25 (1999). [43](#)
- [95] A. T. Collins, H. Kanda, and H. Kitawaki, *Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high temperature treatment*, Diamond & Rel. Materials **9**, 113 (2000). [43](#), [69](#), [71](#)
- [96] C. D. Clark, R. W. Ditchburn, and H. B. Dyer, Proc. R. Soc. **237**, 75 (1956). [44](#)
- [97] J. A. Baldwin Jr., *Electron paramagnetic resonance investigation of the vacancy in diamond*, Phys. Rev. Lett. **10**, 220 (1963). [44](#)
- [98] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, and Y. Morita, *EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond*, Phys. Rev. B **45**, 1436 (1992). [44](#), [46](#), [48](#), [80](#)
- [99] J. A. van Wyk, O. D. Tucker, M. E. Newton, J. M. Baker, G. S. Woods, and P. Spear, *Magnetic-resonance measurements on the  $^5A_2$  excited state of the neutral vacancy in diamond*, Phys. Rev. B **52**, 12657 (1995). [44](#), [46](#), [48](#), [80](#)
- [100] R. P. Messmer and G. D. Watkins, *Molecular-orbital treatment for deep levels in semiconductors: Substitutional nitrogen and the lattice vacancy in diamond*, Phys. Rev. B **7**, 2568 (1973). [44](#)
- [101] L. H. Li and J. E. Lowther, *Lattice relaxation at vacancy aggregates in diamond*, Phys. Rev. B **53**, 11277 (1996). [44](#)
- [102] S. J. Breuer and P. R. Briddon, *Ab initio investigation of the native defects in diamond and self-diffusion*, Phys. Rev. B **51**, 6984 (1995). [44](#), [45](#), [46](#), [56](#), [61](#), [62](#), [63](#), [64](#), [67](#), [70](#)
- [103] U. Gerstmann, M. Amkreutz, and H. Overhof, *Ab initio calculations of hyperfine interactions for vacancy and Ni point defects in diamond*, Physica B **273-274**, 632 (1999). [48](#)
- [104] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang, and M. K. Bowman, *Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity*, Phys. Rev. B **41**, 3905 (1990). [48](#), [49](#)
- [105] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton, and K. Johnston, *Identification of cobalt on a lattice site in diamond*, Phys. Rev. B **61**, 9 (2000). [49](#)
- [106] J. Isoya, H. Kanda, and Y. Uchida, *EPR studies of interstitial Ni centers in synthetic diamond crystals*, Phys. Rev. B **42**, 9843 (1990). [49](#)

- [107] A. J. Neves, R. Pereira, N. A. Sobolev, M. H. Nazaré, W. Gehlhoff, A. Näser, and H. Kanda, *New paramagnetic defects in synthetic diamonds grown using nickel catalyst*, *Physica B* **273-274**, 651 (1999). 49
- [108] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, N. N. Dogadkin, and A. A. Shiryaev, *Optical characterization of some irradiation-induced centers in diamond*, *Diamond & Rel. Materials* **10**, 18 (2001). 49, 69
- [109] R. N. Pereira, W. Gehlhoff, N. A. Sobolev, A. J. Neves, and D. Bimberg, *Photo-EPR studies on the AB3 and AB4 nickel-related defects in diamond*, *Physica B* **308-310**, 589 (2001). 49
- [110] R. N. Pereira, W. Gehlhoff, N. A. Sobolev, A. J. Neves, and D. Bimberg, *Determination of the W8 and AB5 defect levels in the diamond gap*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8957 (2001). 49
- [111] H. Akai, B. Drittler, and H. P. Dederichs, *Full potential KKR: Applicability to simulated annealing model*, in *Molecular Dynamics Simulations*, edited by F. Yonezawa (Springer-Verlag, Berlin, 1990), Solid-State Sciences 103, p. 177. 53
- [112] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp, *Vacancy-related centers in diamond*, *Phys. Rev. B* **46**, 13157 (1992). 55, 70
- [113] M. Lannoo and J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors I — Theoretical Aspects* (Springer Verlag, Berlin, 1981). 58, 59
- [114] A. Mainwood and A. M. Stoneham, *Stability of electronic states of the vacancy in diamond*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 2453 (1997). 58, 59
- [115] F. Jensen, *Computational Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999). 60
- [116] G. Davies, *The Jahn-Teller effect and stress-induced dichroism in the GR1 luminescence band of diamond*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, L149 (1981). 63
- [117] G. D. Watkins, in *Radiation Damage in Semiconductors*, edited by P. Baruch (Dunod, Paris, 1965), p. 97. 65, 83, 87
- [118] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, *Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond*, *Phys. Rev.* **115**, 1546 (1959). 67
- [119] A. Cox, M. E. Newton, and J. M. Baker,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  ENDOR measurements on the single substitutional nitrogen centre (P1) in diamond, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 551 (1994). 67
- [120] R. G. Farrer, *Solid State Commun.* **7**, 685 (1969). 67, 68
- [121] P. Denham, E. C. Lightowlers, and P. J. Dean, *Ultraviolet intrinsic and extrinsic photoconductivity of natural diamond*, *Phys. Rev.* **161**, 762 (1967). 67, 68
- [122] R. Jones, V. J. B. Torres, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Theory of nitrogen aggregates in diamond: the H3 and H4 defects* (Mater. Sci. Forum, 1994), vol. 143-147, p. 45. 67, 70, 72, 73, 81

- [123] A. Mainwood, *Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes in diamond* (Mater. Sci. Forum, 1994), vol. 143-147, p. 51. [69](#), [72](#), [73](#)
- [124] P. R. Buerki, I. M. Reinitz, S. Muhlmeister, and S. Elen, *Observation of the H2 defect in gem-quality type Ia diamond*, *Diamond & Rel. Materials* **8**, 1061 (1999). [69](#)
- [125] X.-Fei He, N. B. Manson, and P. T. H. Fisk, *Paramagnetic resonance of photoexcited N-V defects in diamond. II. hyperfine interaction with the  $^{14}\text{N}$  nucleus*, *Phys. Rev. B* **47**, 8816 (1993). [70](#), [71](#), [80](#)
- [126] J. A. van Wyk and J. H. N. Loubser, *ENDOR of the P2 centre in type-Ia diamonds*, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3019 (1993). [70](#), [79](#), [80](#)
- [127] S. C. Lawson, G. Davies, A. T. Collins, and A. Mainwood, *The 'H2' optical transition in diamond: the effects of uniaxial stress perturbations, temperature and isotopic substitution*, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3439 (1992). [71](#), [77](#)
- [128] Y. Mita, Y. Nisida, K. Suito, A. Onodera, and S. Yazu, *Photochromism of H2 of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8567 (1990). [75](#)
- [129] G. Davies, M. H. Nazaré, and M. F. Hamer, *Proc. R. Soc. Lond. A* **351**, 245 (1976). [77](#)
- [130] E. Pereira and T. Monteiro, *Delayed luminescence of the  $h_3$  centre in diamond*, *Journal of Luminescence* **48+49**, 814 (1991). [77](#)
- [131] T. Ziegler, A. Rauk, and E. J. Baerends, *On the calculation of multiplet energies by the Hartree-Fock-Slater method*, *Theoret. Chim. Acta* **43**, 261 (1977). [78](#)
- [132] I. Frank, J. Hutter, D. Marx, and M. Parrinello, *Molecular dynamics in low-spin excited states*, *J. Chem. Phys.* **108**, 4060 (1998). [79](#)
- [133] J. A. van Wyk and G. S. Woods, *Electron spin resonance of excited states of the H3 and H4 irradiated type Ia diamonds*, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 5901 (1995). [79](#), [80](#)
- [134] O. Gunnarsson, J. Harris, and R. O. Jones, *Density functional theory and molecular bonding. I. first-row diatomic molecules*, *J. Chem. Phys.* **67**, 3970 (1977). [81](#), [96](#)
- [135] S. Ögüt, H. Kim, and J. R. Chelikowsky, *Ab initio cluster calculations for vacancies in bulk Si*, *Phys. Rev. B* **56**, R11353 (1997). [83](#)
- [136] M. J. Puska, S. Pöykkö, and R. M. Nieminen, *Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: Vacancy in silicon*, *Phys. Rev. B* **58**, 1318 (1998). [83](#), [84](#), [93](#)
- [137] G. D. Watkins, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 22 (1963). [83](#), [84](#)
- [138] U. Gerstmann, E. Rauls, H. Overhof, and T. Frauenheim, *Do we really need configuration interaction theory to understand the negative vacancy in silicon?*, *Physica B* **308-310**, 497 (2001). [85](#)

- [139] M. Lannoo, *Evidence for correlation effects in the hyperfine structure of the negative vacancy in silicon*, Phys. Rev. B **28**, 2403 (1983). [88](#)
- [140] O. Sugino and A. Oshiyama, *Vacancy in Si: Successful description within the local-density approximation*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1858 (1992). [89](#), [90](#)
- [141] M. Sprenger, S. H. Muller, E. G. Sieverts, and C. A. J. Ammerlaan, *Vacancy in silicon: Hyperfine interactions from electron-nuclear double resonance measurements*, Phys. Rev. B **35**, 1566 (1987). [89](#), [91](#)
- [142] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Explicit, first-principles tight-binding theory*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984). [93](#), [98](#)
- [143] U. Gerstmann, E. Rauls, H. Overhof, and T. Frauenheim, *Understanding the negative vacancy in silicon without configuration interaction theory*, Phys. Rev. B **65**, 195201 (2002). [96](#)
- [144] T. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, Z. Hajnal, T. Frauenheim, and H. Overhof, *Structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon vacancy-carbon antisite pair*, Phys. Rev. B **64**, 245212 (2001). [96](#)
- [145] T. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, and H. Overhof, *The annealing product of the silicon vacancy in 6H-SiC*, Physica B **308-310**, 625 (2001). [96](#)
- [146] J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947). [99](#)
- [147] W. Kohn and N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954). [99](#)
- [148] J. D. Talman, *Special Functions - A Group Theoretic Approach* (W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1968). [104](#)
- [149] A. Messiah, *Quantenmechanik, Band I* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976), zweiter unveränderter Nachdruck. [104](#), [105](#), [116](#)
- [150] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1979). [113](#)
- [151] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1981). [115](#)

# Danksagung

Bedanken möchte ich mich zu allererst bei Prof. Dr. Harald Overhof, der stets für Diskussionen zur Verfügung stand und mir dabei genügend Freiraum ließ, meine eigenen Ideen in die Tat umzusetzen. Dies erforderte sicherlich einiges an Geduld, da die Umsetzung vieler Ideen – wie auch die Fertigstellung dieser Arbeit – manchmal ein wenig auf sich warten ließ.

Desweiteren möchte ich mich bei Balint Aradi für Referenzrechnungen mit dem FHI96-MD-Programm bedanken. Dank gilt in dieser Hinsicht auch ganz besonders Eva Rauls, ohne deren umfangreiche DFTB-Testrechnungen eine erfolgreiche Überprüfung des erweiterten Programmpakets auf *Herz und Nieren* nur schwerlich möglich gewesen wäre.

Diese Arbeit verdankt ihre äußere Form im wesentlichen meinem früheren Büro-Genossen Michael Sternberg, der mir auch von den USA aus jederzeit redaktionell zur Seite stand. Die doch noch termingerechte Fertigstellung dieser Arbeit verdanke ich gewissermaßen in letzter Sekunde durchgeführten Korrekturarbeiten von Marc Amkreutz und Alexander Blumenau.

Bedanken möchte ich mich aber auch bei *allen* „Bewohnern“ des N3-Flurs der Theoretischen Physik in Paderborn. Insgesamt herrschte ein ausgesprochen positives Arbeitsklima, auch wenn nicht immer alles ohne Unstimmigkeiten verlief. Es war so immer dafür gesorgt, daß keine Langeweile aufkam. Dank gilt hier insbesondere den Teilnehmern der üblichen Kaffeerunden, in denen alle (un)wichtigen Fragen des täglichen Lebens erörtert wurden, sowie Prof. Dr. Gerhard Leßner: Der erbitterte *Wettstreit* um Pizza belebte jeweils das sich ankündigende (Fußball-)Wochenende.

Zum guten Schluß gilt mein Dank allen, die privat mit mir zu tun haben und mich in der Phase des Zusammenschreibens ertragen mußten. Hier sind besonders meine Eltern und meine Schwester zu nennen, die häufig in der knapp bemessenen Zeit am Wochenende meine Launen zu ertragen hatten.