

Ab-initio Untersuchungen von Phosphorfehlstellen in der Silizium(111)-(2x1) Oberfläche

Dissertation

Mirco Pötter
Fachbereich Physik



2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der ab-initio-Methoden	3
2.1	Dichtefunktionaltheorie	3
2.1.1	Hohenberg-Kohn-Theorem	5
2.1.2	Kohn-Sham-Gleichungen	5
2.1.3	Minimierungsprobleme	8
2.1.4	Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen	9
2.1.5	Basisfunktionen	9
2.1.6	Pseudopotentiale	10
2.1.7	Austauschkorrelationsfunktionale	11
2.1.8	Lokale Dichteapproximation	11
2.1.9	Generalisierte Gradienten Approximation	12
2.1.10	Hybridfunktionale	12
2.1.11	Stetigkeit	13
2.2	Vielteilchenstörungstheorie	14
2.2.1	Die GW-Approximation	15
2.2.2	GdW	17
2.3	Programmpakete	21
2.3.1	SIESTA	21
2.3.2	Exciton	22
3	Silizium	24
3.1	Oberflächenrekonstruktion	25
3.1.1	7x7 - Rekonstruktion	25

3.1.2	2x1 - Rekonstruktion	26
3.2	Pandeykette	28
3.2.1	Kippung der Pandeykette	29
3.3	Bandstruktur und Bandlücke	30
4	Konstruktion der Fehlstellenzelle	33
4.1	Variation der Schichtanzahl	33
4.1.1	Bandlücke	34
4.1.2	Bandstruktur	35
4.1.3	Fazit	37
4.2	Größe der Superzelle als Einfluss auf die Pandeykette	38
4.2.1	Verlängerung entlang $2\bar{1}\bar{1}$	38
4.2.2	Verlängerung entlang $0\bar{1}\bar{1}$	39
4.2.3	Zusammenfassung	43
4.3	Oberflächenzelle	43
5	Phosphorfehlstellen	45
5.1	Einfluss der Dotierung auf die Struktur	46
5.2	Einfluss der Kernpositionen auf die elektronische Struktur	48
5.3	Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons	49
5.3.1	Phosphor an der Fehlstelle 1 (P1)	49
5.3.2	Phosphor an der Fehlstelle 2 (P2)	52
5.3.3	Phosphor an der Fehlstelle 3 (P3)	54
5.3.4	Phosphor an der Fehlstelle 4 (P4)	56
6	Einfluss der Phosphordotierung	58
6.1	Faltung der Bandstruktur	58

6.2	Bandstruktur der Oberflächenzelle	60
6.3	GdW bei Phosphor dotierten Systemen	63
6.4	Projizierte Zustandsdichte	68
6.5	Erläuterung der Darstellung	68
6.6	Auswertung der PDOS	70
6.6.1	Reines Silizium	70
6.6.2	P1 im Vergleich zu SiP1	78
6.6.3	P2 im Vergleich zu SiP2	86
6.6.4	P3 im Vergleich zu SiP3	93
6.6.5	P4 im Vergleich zu SiP4	100

7 Zusammenfassung **107**

1 Einleitung

Silizium, im Besonderen die Si-(111)-(2x1) Oberfläche, ist aufgrund seiner Bedeutung für die Halbleiterindustrie und dank integrierter Mikrochips auch für die moderne Gesellschaft seit Jahrzehnten Gegenstand experimenteller und theoretischer Forschung. Obwohl dieses System ausführlich untersucht wurde, gibt es weiterhin offene Fragestellungen.

Für die Beantwortung dieser Fragestellungen werden in der Forschung häufig experimentelle und theoretische Methoden kombiniert. Beide profitieren voneinander, so können theoretische Modelle und Verfahren Eigenschaften unbekannter Systeme vorhersagen, sie müssen sich aber an der Beschreibung bekannter Systeme messen lassen. Für die Theorie sind ab-initio Methoden von großem Interesse, da diese auf allgemeinen Annahmen basieren und keine Systemparameter benötigen, die durch empirische Messungen bestimmt werden müssen. Diese Unabhängigkeit ergibt einen größeren Gültigkeitsbereich und ermöglicht sinnvolle Vorhersagen über unbekannte Systeme.

In dieser Arbeit werden ab-initio Methoden zur Untersuchung eines reinen und mit Phosphor dotierten Oberflächenkristalls aus Silizium verwendet. Hierbei werden vor allem die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als Grundlage und die GdW als Weiterentwicklung und Vereinfachung der GW-Näherung (GW Approximation, GWA) zur Verbesserung der Ergebnisse verwendet.

Bei der Beschreibung kondensierter Materie nimmt die DFT eine wesentliche Rolle ein. Da diese nicht vollständig analytisch beschrieben ist, gibt es mehrere Formulierungen. Die einfachste und verbreitetste, die lokale Dichtenäherung (Local Density Approximation, LDA) liefert eine quantitativ sehr gute Beschreibung der Grundzustandseigenschaften. Insbesondere die durch LDA berechnete Geometrie eines Systems weicht meist weniger als 1% von den aus Experimenten ermittelten Daten ab [1]. Diese extrem hohe Genauigkeit bei gleichzeitig geringem Rechenaufwand ist besonders dann von Vorteil, wenn Informationen über die Struktur im Experiment nur schwer oder gar nicht bestimmt werden können.

Bei der in dieser Arbeit betrachteten (2x1)-Rekonstruktion der Siliziumoberfläche, bei der sich parallel verlaufende Ketten, sogenannte Pandeyketten, ausbilden, war dies lange Zeit der Fall. 2011 konnte die vorhergesagte Koexistenz zweier Kippungen bestätigt werden [2]. Diese besondere Eigenschaft des Halbleiters, zwei Grundzustände mit unterscheidbaren Konfigurationen, ist für praktische Anwendungen, zum Beispiel Logikgatter oder wiederbeschreib-

bare Speicher auf der Nanoskala von großem Interesse [3]. Die Eigenschaften der Pandeykette werden in Kapitel 4 genauer betrachtet.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der mit Phosphor dotierten Oberfläche. Hierbei wird das Verhalten der Ladung (Kapitel 5) des „zusätzlichen“ Elektrons der Phosphorfehlstelle mithilfe der Ladungsverteilung die die LDA liefert diskutiert. Desweiteren wird der Einfluss der Fehlstelle auf die Bandstruktur (Kapitel 6) mit verschiedenen Methoden betrachtet. Als letzten Aspekt wird in Kapitel 6.4 die Wechselwirkung der Phosphorfehlstelle mit dem Siliziumkristall untersucht. Hierbei werden für die vier möglichen Fehlstellen in der Oberfläche die berechneten, orts aufgelösten Zustandsdichten betrachtet und mit denen des reinen Siliziumkristalls verglichen.

Für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften ist die LDA allerdings nicht geeignet. Insbesondere bei Silizium wird die Bandlücke unterschätzt, wodurch es notwendig ist, die Systeme mit Methoden der Vielteilchenstörungstheorie zu untersuchen. Diese berücksichtigen die Vielteilchenprozesse, die notwendig sind, um insbesondere Austausch und Korrelation besser zu beschreiben. Da bei der Größe des hier notwendigen Systems die GWA nicht mehr sinnvoll einsetzbar ist, wird die für Silizium geeignete GdW [4] genutzt.

2 Grundlagen der ab-initio-Methoden

Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich mit den Methoden die in dieser Arbeit verwendet wurden. Zunächst erfolgt eine Übersicht über die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die eine Grundlage für die Bestimmung der Grundzustandseigenschaften darstellt. Danach die GW-Approximation (GWA), bzw. deren Erweiterung, die sogenannte GdW, die es ermöglicht, Vielteilchenstörungstheorie in die Berechnungen einfließen zu lassen.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die DFT ist eine sehr effiziente Methode zur Bestimmung der quantenmechanischen Eigenschaften eines Vielelektronensystems [1, 5, 6]. Da nicht für alle Komponenten ein genaues Funktional bekannt ist und angenähert werden muss, sind die Ergebnisse nicht exakt, erreichen aber eine hohe Güte [1].

Alle quantenmechanischen Eigenschaften eines Systems sind in seiner Wellenfunktion enthalten, die man als Lösung der Schrödingergleichung

$$H\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

erhält, die die räumliche und zeitliche Entwicklung eines Quantensystems beschreibt. H ist der Hamiltonoperator, \vec{r} der Ortsvektor, t die Zeit und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

Durch Separation der Orts- und Zeitabhängigkeit lässt sich die Schrödingergleichung in zeitunabhängiger Form schreiben.

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Hier sind E die Energieeigenwerte des Systems.

Für ein einzelnes Elektron mit kinetischer Energie $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$ innerhalb eines Potentials $v(\vec{r})$, ergibt sich die Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Bei mehreren Elektronen muss neben der kinetischen und potentiellen Energie auch die Wechselwirkung $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Für N Elektronen ergibt sich daher:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (4)$$

Da in dieser Arbeit kondensierte Materie untersucht wird, ist das Potential durch die Atomkerne vorgegeben. Die Born-Oppenheimer Näherung [7] besagt, dass aufgrund des großen Massenunterschieds die Elektronen der Bewegung des Atomkerns ohne Verzögerung folgen und damit die Bewegung der Kerne vernachlässigt werden kann. Damit kann die Schrödingergleichung für das Vielelektronensystem mit dem externen Coulombpotential der Kerne gelöst werden. Dieses Potential kann wie folgt geschrieben werden:

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) = \sum_k \sum_{i=1}^N \frac{Q_k \cdot q}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (5)$$

Q ist die Kernladung, q die Ladung eines Elektrons und \vec{R}_k die Position des k -ten Atomkerns.

Damit lässt sich grundsätzlich die Wellenfunktion Ψ bestimmen. In der Praxis ist dies aber nur für wenige Elektronen durchführbar, da der Rechenaufwand exponentiell mit der Anzahl der Elektronen ansteigt.

Für die Berechnung eines System mit mehr Elektronen muss ein effizienteres Verfahren, zum Beispiel die Dichtefunktionaltheorie, gewählt werden.

2.1.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Das Hohenberg-Kohn-Theorem [8] besagt, dass sich bei einem nicht entarteten Grundzustand die Grundzustandselektronendichte eineindeutig auf die Grundzustandswellenfunktion eines Vielteilchensystems abbilden lässt und diese Grundzustandsdichte die Gesamtenergie des Systems minimiert.

Das heißt, dass die Energie als Funktional der Elektronendichte $n(\vec{r})$ geschrieben werden kann und das Minimum des Erwartungswerts ist. Damit enthält es N -fach weniger Variablen als $\Psi(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}})$.

$$E[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (6)$$

$$= \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle \quad (7)$$

$$= \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int d^3r n(r) v(r) \quad (8)$$

$$=: F[n] + V[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (9)$$

Das Funktional $F[n]$ ist nicht vom externen Potential $V_{ext}(\vec{r})$ abhängig und wird nur durch die kinetische Energie und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bestimmt.

Dadurch konnte das Problem des Findens der Vielteilchenwellenfunktion Ψ der Schrödingergleichung durch ein Minimierungsproblem ersetzt werden.

Die einzelnen Funktionale werden im nächsten Abschnitt behandelt.

2.1.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Die kinetische Energie nicht wechselwirkender Teilchen $T_s[n]$ kann mithilfe von Einzelpartikelorbitalen $\phi_i(\vec{r})$ exakt beschrieben werden:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3r \quad (10)$$

Einen Teil der vollständigen Wechselwirkungsenergie $U[n]$, die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung, die sogenannte „Hartree“-Energie $U_H[n]$ ist auch exakt bekannt:

$$U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (11)$$

Damit kann das Energiefunktional (9) umgeschrieben werden:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (12)$$

$$= T_s[n] + U_H[n] + (T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n]) + V[n] \quad (13)$$

$$= T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (14)$$

$E_{xc}[n]$ ist die sogenannte Austauschkorrelationsenergie (exchange correlation), für deren Korrelationsanteil kein exakter Ausdruck bekannt ist. Es lassen sich aber Näherungen finden, siehe Abschnitt (2.1.7).

Das umgeschriebene Energiefunktional (14) muss noch minimiert werden. Nach dem Schema von Kohn und Sham [9] ergibt sich die Minimierung

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta V[n]}{\delta n} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (15)$$

und analog für ein System von nicht wechselwirkenden Partikeln, die sich im Potential $v_s(\vec{r})$ bewegen:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n} \\ &= \frac{\delta T_s[n]}{\delta(r)} + v_s(r) \end{aligned} \quad (16)$$

Gleichungen (15) und (16) haben genau dann die gleiche Lösung für n , wenn

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (17)$$

gilt. Die Dichte n des wechselwirkenden Systems im Potential $v(\vec{r})$ kann daher durch Lösen der Gleichungen für ein System nicht wechselwirkender Teilchen im Potential $v_s(\vec{r})$ bestimmt werden.

Die Schrödingergleichung dieses Hilfsystems

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (18)$$

liefert die Orbitale, aus denen sich die Dichte n des wechselwirkenden System berechnen lässt:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

f_i ist die Besetzungszahl des i -ten Orbitals. Die Gleichungen (17) bis (19) sind die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen.

In der Umsetzung der DFT nehmen diese Gleichungen eine zentrale Rolle ein. Zuerst muss eine Näherung für E_{xc} und damit v_{xc} (siehe Abschnitt 2.1.7) und ein Startsatz an Orbitalen, zum Beispiel durch Elektron-Orbitale an den Atompositionen, für Gleichung (19) gewählt werden. Damit kann eine Startdichte $n_{\text{in}}(\vec{r})$ berechnet werden, durch die mit Gleichung (17) das Potential $v_s(\vec{r})$ bestimmt werden kann. Mit dem Potential kann dann Φ_i in Gleichung (18) berechnet werden. Mithilfe dieser Φ_i kann durch Gleichung (19) eine neue Dichte $n_{\text{out}}(\vec{r})$ berechnet werden. Die neue Dichte stellt den Startpunkt für die nächste Iteration dar, die durchgeführt wird, bis $n_{\text{out}}(\vec{r})$ gegen $n_{\text{in}}(\vec{r})$ konvergiert und somit eine selbstkonsistente Lösung gefunden wurde.

2.1.3 Minimierungsprobleme

Im Minimierungsprozess können Probleme auftreten, von denen hier die zwei wichtigsten kurz beschrieben werden.

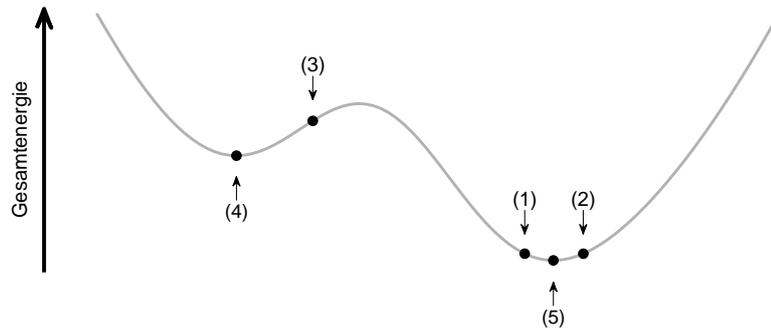


Abbildung 2.1: Darstellung eines fiktiven Energieverlaufs. Entlang der x-Richtung sind verschiedene Konfigurationen aufgetragen, in y-Richtung ist die entsprechende Gesamtenergie des Systems eingezeichnet

Abbildung 2.1 zeigt stark vereinfacht einen fiktiven Verlauf der Gesamtenergie für verschiedene Konfigurationen. Das wohl größte systembedingte Problem, das innerhalb der Minimierung auftreten kann, ist die Fluktuation. Hier befindet sich das System in Konfiguration (1), der nächste Iterationsschritt liefert die Konfiguration (2), welche wieder (1) liefert. Der Algorithmus fällt in eine Endlosschleife und die Minimierung kann nicht konvergieren. Um dies zu umgehen, wird die Schrittweite der Iteration verkleinert. Dies ist möglich, indem für den nächsten Iterationsschritt nicht das Ergebnis dieses Schrittes verwendet wird, sondern eine Mischung aus den Ergebnissen der vorherigen Iterationen, also zum Beispiel:

$$n_{in}^{(N)} = 0.1 \cdot n_{out}^{(N-1)} + 0.9 \cdot n_{out}^{(N-2)}$$

Natürlich erhöht sich dabei die Anzahl der Iterationsschritte bis zur Konvergenz, es erhöht sich aber die Wahrscheinlichkeit, dass diese auch erreicht wird.

Das zweite Problem ist die Wahl des Startpunktes. Wird die Konfiguration (3) gewählt, wird das System in das lokale Minimum (4) iteriert, nicht aber in das globale Minimum (5). In dem vereinfachten Fall ist die Lösung naheliegend, indem man den Startpunkt in das Tal des globalen Minimums verlegt. In der Praxis kennt man aber in der Regel nicht den Energieverlauf und es liegt meist ein hochdimensionales Minimierungsproblem vor, das nicht wie hier auf eine Dimension projiziert werden kann. Eine Abhilfe schaffen hier sogenannte genetische Algorithmen, die nach dem Vorbild der Natur zufällige Veränderungen in die Iterationen einstreuen, sodass es passieren kann, dass die Konfiguration von (3) zu (1) springt. In der DFT sind Elektron-Orbitale an den Atompositionen in der Regel aber ein guter Startpunkt für das Iterationsverfahren [1].

2.1.4 Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen sind nur Hilfsmittel zur Lösung der Einteilchengleichungen, daher kann ihnen keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. In schwach korrelierten Systemen liegen die Werte allerdings nah an Lösungen der Vielteilchengleichung bzw. den experimentell bestimmten Werten und werden daher oft, auch in dieser Arbeit, als erste Näherung für Bandstrukturen, Bindungs- oder Ionisierungsenergien verwendet.

2.1.5 Basisfunktionen

Um die Orbitale aus Gleichung (18) darzustellen, benötigt man geeignete Basisfunktionen, die immer einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Flexibilität eingehen. Dabei gibt es zwei Gruppen von Ansätzen für Basisansätze, die atomunabhängigen und atomzentrierten Basisfunktionen. Bei den atomunabhängigen Funktionen ist der wichtigste Vertreter der ebene Wellen Basissatz, dessen Effizienz von der Größe der gewählten Zelle, aber kaum von der Anzahl der in ihr befindlichen Atome abhängt. Diese Basis lässt sich systematisch verbessern, indem man die Anzahl der berücksichtigten ebenen Wellen erhöht. Bei den atomzentrierten Basisfunktionen, von denen in dieser Arbeit NAOs (numerical atomic orbitals) verwendet wurden, verhält es sich genau anders herum. Die Rechenzeit hängt im Wesentlichen von der Anzahl der Atome ab, jedoch kaum vom Zellvolumen.

2.1.6 Pseudopotentiale

Um die DFT effizienter zu gestalten werden sogenannte Pseudopotentiale eingesetzt. Die Grundidee hierbei ist, dass die elektronischen Eigenschaften eines Systems fast ausschließlich von den Valenzelektronen, also den am weitesten vom Kern entfernten Elektronen, bestimmt werden.

Alle Elektronen, die sich nicht auf den äußeren Schalen befinden, verändern ihre Konfiguration kaum im Vergleich zu einem freien, also ungebundenen Atom. Daher werden die Kernelektronen fest zum Kern gezählt und so als festes Potential angesehen, das Pseudopotential. Da hierdurch weniger Teilchen berücksichtigt werden müssen, reduziert dies den numerischen Aufwand deutlich. Außerdem sind die steilen Anteile der Wellenfunktionen der inneren Elektronen nur mit einer großen Anzahl an Basisfunktionen reproduzierbar.

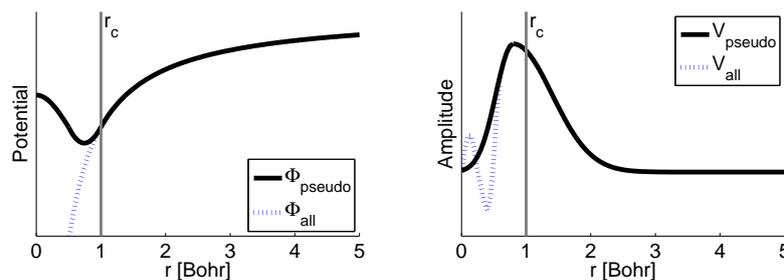


Abbildung 2.2: Qualitative Darstellung des in der DFT verwendeten Pseudopotentials und der Pseudowellenfunktion im Vergleich zu Funktionen, die nicht nur die Valenzelektronen betrachten.

Da die inneren Elektronen als solche nicht mehr vorhanden sind, müssen die Wellenfunktionen der übrigen auch nicht mehr orthogonal zu ihnen stehen. Dadurch lassen sich die Oszillationen der Wellenfunktion nahe des Kern durch einen glatten Verlauf ersetzen (vgl. Abbildung 2.2).

Bis zu einem kritischen Radius r_c weichen die Pseudowellenfunktionen und Pseudopotentiale also teils erheblich von den Wellenfunktionen und Potentialen ab. Darüber hinaus stimmen sie überein.

Die Wahl von r_c muss daher so erfolgen, dass die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte mit denen eines gleichen Atoms, bei dem alle Elektronen berücksichtigt werden, möglichst übereinstimmen. Die in dieser Arbeit genutzten Pseudopotentiale werden mit dem Programm ATOM erzeugt, das dem Programmpaket SIESTA [10, 11] beiliegt. Dabei werden normerhaltende Pseudopotentiale nach Kleinmann/Bylander eingesetzt [12]. Letzteres gilt sowohl für die DFT-Rechnungen mit dem Programmpaket SIESTA als auch für unsere GdW Rechnungen mit dem Programmpaket Exciton.

2.1.7 Austauschkorrelationsfunktionale

Bisher fehlt noch die Behandlung des Austauschkorrelationsfunktionals $E_{xc}[n]$. Es gibt für $E_{xc}[n]$ zwar keine exakte Formulierung, allerdings gibt es viele erfolgreiche Näherungen. Die verbreitetsten Vertreter sind derzeit die lokale Dichteanäherung (LDA), die generalisierte Gradienten Approximation (GGA) und Hybridfunktionale. Im Folgenden werden LDA, GGA und Hybridfunktionale kurz umrissen.

2.1.8 Lokale Dichteanäherung

In der lokalen Dichteanäherung wird angenommen, dass die Elektronendichte überall gleich ist, also ein homogenes Elektronengas vorliegt. Dessen Austauschkorrelationsenergie ist gegeben als:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))d^3\vec{r} = \int e_x^{hom}(n(\vec{r}))d^3\vec{r} + \int e_c^{hom}(n(\vec{r}))d^3\vec{r} \quad (20)$$

Die Austauschenergie des homogenen Elektronengases e_x^{hom} ist bekannt und lautet:

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \quad (21)$$

Für e_c^{hom} ist kein exakter Ausdruck bekannt, dieser wurde aber für geringe Dichten von Ceperley und Alder [13] durch Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bestimmt.

Trotz der starken Vereinfachung, die Elektronendichte als homogenes Elektronengas anzunehmen, liefert die LDA qualitativ hochwertige Ergebnisse. Dies liegt vor allem an einer systematischen Fehlerkompensation des Austauschkorrelationsterms (Details in [1], Abschnitt 4.1.2).

2.1.9 Generalisierte Gradienten Approximation

Die generalisierten Gradientenapproximationen versuchen die LDA durch eine Näherung an die berechnete Dichteverteilung zu verbessern. Während bei der LDA für die Umgebung eines Punktes die gleiche Dichte wie bei dem Punkt angenommen wird, verwenden die Funktionale der GGA zusätzlich den Gradienten, das heißt die räumliche Veränderung der Dichte. Für GGA-Funktionale ergibt sich daher die Form:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (22)$$

Für das Funktional gibt es verschiedene Vorschläge, die aufgrund der Zuverlässigkeit wohl am häufigsten verwendete GGA stammt von Perdew, Burke und Ernzerhof [14].

Obwohl die GGA konzeptionell mehr reale Physik enthält und daher besser als die LDA erscheint, liefert die LDA meist Ergebnisse, die näher an den experimentell ermittelten Werten liegen. Besonders für die Berechnung von Adsorption auf Oberflächen hat sich gezeigt, dass LDA besser als GGA geeignet ist [15–17]. GGA liefert eher zu schwache Bindungsenergien, LDA dagegen eher zu starke Bindungsenergien.

2.1.10 Hybridfunktionale

Hybridfunktionale bestimmen die Austauschkorrelationsenergie, indem sie über Parameter zum Beispiel LDA und GGA mit einer exakten Austauschenergie verbinden, die mittels des Hartree-Fock-Verfahrens bestimmt wurde. Das B3LYP-Funktional [18] stellt einen der verbreitetsten Formulierungen dar:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (23)$$

a_0, a_x und a_c wurden durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt, wodurch die Hybridfunktionale keine ab-initio Methode mehr darstellen. Dies kann als konzeptioneller Nachteil gesehen werden, liefert aber in ihrem Gültigkeitsbereich wie zu erwarten Ergebnisse mit guter Genauigkeit [1].

2.1.11 Stetigkeit

In einem System mit nicht ganzzahliger Elektronenzahl ist die Energie durch gerade Linien zwischen den Energiewerten bei ganzzahligen Elektronenzahlen gegeben [19].

Die dadurch entstehenden Unstetigkeiten, die derivative discontinuities, Δ_{xc} bezogen auf die Elektronenzahl N sind eine wichtige Eigenschaft des exakten Austauschkorrelationfunktionals:

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_{N+1}(N) \quad (24)$$

$N \pm \delta$ ist die infinitesimale Änderung der Elektronenzahl N , ϵ_N und ϵ_{N+1} die Kohn-Sham-Energien des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Zustands eines N-Elektronensystems.

Das nicht wechselwirkende kinetische Energiefunktional $T_s[n]$ weist ebenfalls eine Unstetigkeit auf

$$\Delta_{KS} = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1}(N) - \epsilon_N(N) \quad (25)$$

Die Energielücke ist daher

$$\Delta = \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} \right|_{N-\delta} = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} \quad (26)$$

Das Problem hierbei ist, dass die üblichen LDA- und GGA- Austauschkorrelationsfunktionale stetig sind. Daher wird ein $\Delta_{xc} = 0$ vorhergesagt und somit die Bandlücke oft deutlich unterschätzt. Um die Bandlücke genauer zu bestimmen muss man auf Verfahren zurückgreifen, die das Austauschkorrelationsfunktional besser annähern, indem sie Vielteilcheneffekte berücksichtigen.

2.2 Vielteilchenstörungstheorie

Alle Eigenschaften von Materialien können im Prinzip durch eine Wellenfunktion eines wechselwirkenden Vielteilchensystems berechnet werden. Praktisch ist dies meist unmöglich, da das System zu komplex ist. Viele Eigenschaften können allerdings durch eine Response-Funktion beschrieben werden, an der nur wenige Teilchen, und nicht das gesamte System beteiligt ist [20–27].

In der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT) sind es die Greensfunktionen, die die Ausbreitung von Elektronen und Löchern in einem System beschreiben. Um eine Mehrteilcheneigenschaft zu beschreiben, braucht man Kenntnis über die Mehrteilchengreensfunktion. Für die verwendeten Methoden werden die Einteilchen- und Zweiteilchengreensfunktionen (G_1 und G_2) benötigt [22, 24, 27]. Sie sind definiert als:

$$G_1(1, 2) = -i\langle N, 0 | T(\psi(1)\psi^\dagger(2)) | N, 0 \rangle \quad (27)$$

$$G_2(12; 1'2') = -\langle N, 0 | T(\psi(1)\psi(2)\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')) | N, 0 \rangle \quad (28)$$

$|N, 0\rangle$ beschreibt den Grundzustand, die Variablen $(1) = (\vec{r}_1, \sigma_1, t_1)$ bestehen aus Raum, Spin und Zeit. ψ^\dagger und ψ sind Elektronenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren im Heisenbergbild. T steht für den Wickschen Zeitordnungsoperator.

G_1 beschreibt die Ausbreitung eines zusätzlichen Teilchens, abhängig von den Zeiten t und t' ist dies ein Elektron oder ein Loch. G_2 hingegen beschreibt die Ausbreitung von zwei Teilchen. Für diese Arbeit gilt $t_1 = t'_1$ und $t_2 = t'_2$ was bedeutet, dass ein Elektron-Loch-Paar entsteht und wieder annihiliert wird.

Für alle numerischen Verfahren, die auf der DFT aufbauen, ist nun der interessante Anteil der Greensfunktionen die Austausch- und Korrelationsenergie, da diese in der DFT nicht exakt bekannt ist. Dieser Anteil, die Eigenenergie Σ ist mit G_1 über die Hedin'schen Gleichungen [22] verbunden:

$$\Sigma(12) = i \int G_1(13)W(1^+4)\Gamma(32; 4)d(34) \quad (29)$$

$$W(12) = \int v(12)\epsilon^{-1}(32)d(3) \quad (30)$$

$$\epsilon(12) = \delta(12) - \int v(13)P(32)d(3) \quad (31)$$

$$P(12) = -i \int G_1(23)G_1(42)\Gamma(34; 1)d(34) \quad (32)$$

$$\Gamma(12; 3) = \delta(12)\delta(13) + \int \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G_1(45)}G_1(46)G_1(75)\Gamma(67; 3)d(4567) \quad (33)$$

P ist die Polarisierbarkeit des System, ϵ die dielektrische Funktion und Γ die sogenannte Vertex Funktion. Im Zusatz zur schon eingeführten Abkürzung der Variablen steht 1^+ für den gleichen Satz Raum und Spin Koordinaten aber eine infinitesimal kleine Zeitspanne später als 1.

2.2.1 Die GW-Approximation

Die Gleichungen (29) bis (33) müssen nun mit einem Startpunkt selbstkonsistent gelöst werden. In der GWA werden hierfür zwei Näherungen gemacht, einem vereinfachten Ausdruck für die Vertexfunktion Γ und einem genäherten Startpunkt für G_1 der möglichst nah am richtigen G_1 liegt.

Durch Vernachlässigen des zweiten Terms in Gleichung (33) ergibt sich folgende sehr effiziente Näherung:

$$\Gamma(12; 3) = \delta(12)\delta(13)$$

Wodurch sich die anderen Gleichungen wie folgt vereinfachen:

$$\begin{aligned} P(12) &= -iG_1(23)G_1(42) \\ \epsilon &= \delta(12) - v(13)P(32) \\ W(12) &= v(13)\epsilon^{-1}(32) \end{aligned}$$

und schlussendlich:

$$\Sigma(12) = iG_1(13)W(1^+4)$$

Dies definiert die sogenannte GW Näherung (GWA). Diese kann selbstkonsistent gelöst werden, als weitere Vereinfachung wird aber oft nur eine Iteration gerechnet.

Häufig werden die Greenfunktion G_1 und die Abschirmung W durch eine DFT Berechnung bestimmt. Dadurch ist die Eigenenergie Σ wie folgt bestimmt:

$$\Sigma(12) = iG_1^{DFT}(12)W^{DFT}(1+2) \quad (34)$$

Hierbei gilt für die Greenfunktion:

$$G_1^{DFT} = \sum_n \frac{\psi^{DFT}(\psi^{DFT})^*}{E - E_n^{DFT} + i0^+ \text{sgn}(E_n^{DFT} - E_F)} \quad (35)$$

Terme dieser Art sind aufgrund der Polstellen und deren Behandlung numerisch schwer zu handhaben. Daher wird die Greenfunktion G_1 selbstkonsistent über die Dyson Gleichung bestimmt:

$$G_1 = G_1^0 + G_1^0(\Sigma - V_{xc})G_1 \quad (36)$$

Als Ansatz für G_1^0 wird

$$G_1 = \sum_m \frac{|m\rangle\langle m|}{E - E_m} \quad (37)$$

verwendet, der sich aus der Quasipartikelnäherung ergibt, wobei sich die Wellenfunktion der Anregung $|m\rangle$ und die dazugehörige Energie E_m explizit über

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{ion,e} + V_{Coul} + \Sigma\right)|m\rangle = E_m|m\rangle \quad (38)$$

bestimmen lassen. Vielfach werden die Daten aber einfach aus der DFT Rechnung entnommen.

Dadurch kann ein Quasiteilchenhamiltonian aufgestellt werden

$$H_{nn'}^{QP}(E) = E_n^{DFT}\delta_{nn'} + \langle\Phi_n^{DFT}|\Sigma(E) - V_{xc}^{DFT}|\Phi_{n'}^{DFT}\rangle \quad (39)$$

mit dem die Quasipartikelenergien berechnet werden können. Stimmen die DFT-Wellenfunktionen gut mit den Quasiteilchenamplituden überein, ergeben sich die Quasiteilchenenergien aus den Diagonalelementen des Hamiltonian. Ist dies nicht der Fall treten Nichtdiagonalelemente auf und $H_{nn'}^{QP}(E)$ muss diagonalisiert werden.

Bei größerer Elektronenzahl stößt die GWA allerdings beim Rechenaufwand an praktische Grenzen. Daher ist es notwendig weitere Näherungen zu treffen, um die in dieser Arbeit betrachteten Systeme mit 600 Elektronen rechnen zu können. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit einer solchen Näherung.

2.2.2 GdW

Dieses Kapitel beschreibt die GdW als Vereinfachung der GWA und folgt dabei den Ausführungen in [4] und fasst diese zusammen.

Wie in [4] und in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wird bei der GWA mithilfe der DFT ein Quasiteilchenhamiltonian

$$H^{QP} := H^{LDA} + iG_1W - V_{xc} \quad (40)$$

aufgestellt, der einfacher als der Vielteilchenhamiltonian zu berechnen ist. Während die Operatoren iG_1W und V_{xc} sehr große Werte darstellen, ist ihre Differenz klein, sodass beide mit hoher Genauigkeit bestimmt werden müssen. Dadurch wird ein hoher Aufwand betrieben, beide Terme zu bestimmen, obwohl nur ihre Differenz von Bedeutung ist.

Für metallische Volumensysteme sind diese Quasiteilchenkorrekturen der GWA zur LDA sehr klein. Da V_{xc} mit LDA berechnet wird, die von einem homogenen Elektronengas, also einem metallischen System ausgeht, ergibt sich die Vermutung, dass der Austauschkorrelationsterm auch durch eine metallische Abschirmung genähert werden kann:

$$V_{xc} \approx iG_1W_{metal} \quad (41)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass iG_1W eine gute Näherung für die Eigenenergie Σ darstellt.

Mit der Annahme, dass sich metallische und nichthomogene, nichtmetallische Systeme vor allem in der Abschirmung unterscheiden, folgt:

$$H^{QP} \approx H^{LDA} + iG_1(W - W_{metal}) \quad (42)$$

Mit $dW = W - W_{metal}$ ergibt sich auch die Bezeichnung dieser Methode als GdW .

Ein weiterer Flaschenhals ist die Berechnung der dielektrischen Funktion und damit die Berechnung von W_{metal} innerhalb der RPA. Die ist allerdings die Standardvorgehensweise in der GWA. Hinzu kommt das Problem, dass nicht bekannt ist, wie mit der RPA ein metallisches Verhalten in einem nichtmetallischen System simuliert werden kann.

Daher wird in der GdW ein Modell verwendet, dass aus einer Kombination aus lokalisierten und delokalisierten Größen besteht. Das System besteht aus N Atomen an den Positionen τ_j und befindet sich in einer Einheitszelle mit dem Volumen V und den zugehörigen reziproken Gittervektoren G . Jedem Atom wird eine Response der statischen Ladungsdichte $\chi^{(j)}$ und ein effektives Volumen V_j zugeordnet.

Die dielektrische Funktion des gesamten Systems ergibt sich dann als:

$$\epsilon_{G,G'}(q) = \delta_{G,G'} + \frac{1}{|q+G||q+G'|} \sum_{j=1}^N \frac{V_j}{V} \chi_{G,G'}^{(j)}(q) \quad (43)$$

Das zugeordnete Volumen bestimmt damit die Gewichtung, mit der jedes Atom zur Response beiträgt. Außerdem beinhaltet die Response durch die Multiplikation mit $1/(|q+G||q+G'|)$ eine Faltung mit der Coulombwechselwirkung.

Bechstedt et al. [28] schlagen vor, die Response der Ladungsdichte eines (homogenen) Systems mit dielektrischen Konstanten ϵ_∞ wie folgt zu beschreiben:

$$f(Q; \bar{\rho}; \epsilon_\infty) = \left[\frac{1}{\epsilon_\infty - 1} + \frac{Q^2}{q_{TF}^2(\bar{\rho})} + \frac{Q^4}{\omega_p^2(\bar{\rho})} \right]^{-1}, \quad (44)$$

wobei die Thomas-Fermi Wellennummer q_{TF} und Plasmafrequenz ω_p von der durchschnittlichen Elektronendichte $\bar{\rho}$ abhängen.

In Kombination mit Gleichung (43) für homogene Systeme und unter Missachtung der Summation über die Atome, würde $\chi = Q^2 f$ die dielektrische Funktion beschreiben.

Während das Verhalten der kurzreichweitigen Reaktion der elektronischen Ladung auf externe Felder auf der subatomaren Längenskala auch für nichthomogene System realistisch erscheint, ist die realistische Einarbeitung von Veränderungen der Ladungsdichte und lokaler Felder auf atomarer Skala unklar. Für diesen Fall wird die Response der Ladungsdichte vom jedem Atom wie folgt modelliert:

Für Atome mit metallischer Response:

$$\chi_{G,G'}(q) = \sqrt{f(|q+G|; \bar{\rho}_j, \infty) f(|q+G'|; \bar{\rho}_j, \infty)} \cdot |q+G||q+G'| \cdot e^{-\gamma_j(G'-G)^2} e^{i(G'-G)r_j}, \quad (45)$$

Für Atome mit nichtmetallischer Response:

$$\chi_{G,G'}(q) = \sqrt{f(|q+G|; \bar{\rho}_j, \epsilon_j) f(|q+G'|; \bar{\rho}_j, \epsilon_j)} \cdot (q+G)(q+G') \cdot e^{-\gamma_j(G'-G)^2} e^{i(G'-G)\tau_j}. \quad (46)$$

In beiden Fällen ist der Faktor $\sqrt{f(|q+G|)f(|q+G'|)}$ ein vernünftiger Durchschnitt des Verhaltens für große Q in Richtung $(q+G)$ und $(q+G')$. Der Phasenfaktor für jedes Atom ergibt sich aus der Position innerhalb der Einheitszelle. Der Faktor $\exp[-\gamma_j(G'-G)^2]$ beschreibt die räumliche Ausdehnung der Ladungsdichte des j -ten Atoms. Ohne diesen Faktor, bzw. $\gamma_j \rightarrow 0$ beschreibt das Modell eine scharfe Response der Punktladungsdichte an Position j . Mit $\gamma_j \rightarrow \infty$ wären alle lokalen Felder ausgeschaltet, wodurch das Modell in ein homogenes System übergeht.

Für einen von 0 verschiedenen, finiten Wert von γ_j ist der Faktor $\exp[i(G'-G)\tau_j] \exp[-\gamma_j(G'-G)^2]$ die Fouriertransformation der Gaußförmigen Ladungsdichte um τ_j . Das heißt, dass die Response der Ladungsdichte weder perfekt lokal noch komplett delokalisiert ist, stattdessen kommt die Response der Ladungsdichte eines Atoms von seiner Ladungsdichte. Entsprechend nähert $2\sqrt{\gamma_j}$ den Radius des Atoms. So wird in diesem Modell die Ladungsdichte des gesamten Systems durch eine Zusammensetzung von atomaren Anteilen mit einer vereinfachten Form genähert.

Die Faktoren $|q+G||q+G'|$ für die metallische und $(q+G)(q+G')$ für die nichtmetallische Response in den Gleichungen (45) und (46) geben den qualitativ unterschiedlichen Ursprung der Response des metallischen und nichtmetallischen Systems wieder. Für Metalle sind langreichweitige Ladungsfluktuationen und Verschiebungen möglich, die von Intrabandübergängen nahe dem

Ferminiveau herrühren. Solche Verschiebungen führen zu Ladungsansammlungen an manchen und Ladungsverarmungen bei anderen Atomen. Hierbei nimmt das Modell an, dass solche Ladungsansammlungen oder Ladungsverarmungen die gleiche räumliche Struktur wie die ursprüngliche Ladungsdichte des Atoms zeigt.

Die Response der Ladungsdichte eines Nichtmetalls auf ein externes Feld ist hauptsächlich durch eine kurzreichweitige Verschiebung der Ladungsdichte von einer Seite des Atoms zur anderen gegeben, häufig durch einen Übergang von s-Orbitalen zu p-Orbitalen oder andersrum dominiert. Die räumliche Struktur einer solchen $s \leftrightarrow p$ Polarisierbarkeit ist durch den Faktor $(r - \tau_j) \cdot (r' - \tau_j)$ gegeben. Der zusätzliche Faktor $\exp[-(r - \tau_j)^2/(4\gamma_j)]$ gibt die Tatsache wieder, dass die Response vom ganzen Atom inklusive seiner räumlichen Ausdehnung herührt.

Eine besonders nützliche Eigenschaft dieses Modells ist die Möglichkeit eine metallische und nichtmetallische Response in einem System zu kombinieren. Dies ist besonders wichtig für Adsorbate auf metallischen Substraten, für Metall-Isolator-Trennschichten, usw. Hier erlaubt das Modell einigen Atomen metallische Parameter und anderen Atomen nichtmetallische Parameter zuzuordnen. Dabei kann die Differenzierung zwischen Atomen mit isolierender und metallischer Response eventuell schwierig oder in manchen Fälle unmöglich sein, zum Beispiel wenn sich elektronische Zustände eines Metalls sehr weit in einen Isolator ausdehnen.

Für die Konstruktion von W_{metal} wird hingegen eine metallische Response von allen Atomen angenommen.

Bestimmung der Modellparameter

Die Anwendung des Modells für Differenzen zwischen metallischen und nichtmetallischen Abschirmungen macht das gesamte Vorgehen unempfindlich gegen die Wahl der Parameter V_j , $\bar{\rho}_j$ und γ_j . Innerhalb dieser Arbeit wird jedem Atom ein realistisches Volumen sowie eine realistische Anzahl von Valenzelektronen zugeordnet. Die durchschnittliche Elektronendichte $\bar{\rho}_j = N_j/V_j$ definiert die Thomas-Fermi Wellenzahl $q_{TF,j}$ und Plasmafrequenz $\omega_{p,j}$. Der Parameter γ_j wird durch Anpassung der Ladungsdichte an eine Gaußfunktion gewonnen. Diese Parameter werden für die metallische und nichtmetallische Response des j -ten Atoms benutzt.

Für Nichtmetalle wird noch die Dielektrizitätskonstante ϵ_j benötigt. Solche Werte können entweder aus Experimenten entnommen oder für das jeweilige

System berechnet werden.

In vielen Systemen wird die Response von verschiedenen Atomen unterschieden, was zu der Frage der Verteilung der Ergebnisse über die einzelnen Atome führt. Hierfür wird eine Basis von atomzentrierten lokalen Orbitalen für die Berechnung der elektronischen Zustände $|nk\rangle$ genutzt. Solch eine Basis ermöglicht es, die Elemente der Dipolmatrix $\langle vk|\hat{p}_a|ck\rangle$ in einzelne Anteile von jedem Atom zu trennen.

Weitere Details und Ausführungen zur GdW sind in [4] zu finden.

Zusammenfassend gilt, dass die Differenz der Abschirmungen einfacher und schneller zu berechnen ist als die Differenz zwischen den Selbstenergien. Zu beachten ist, dass durch die Näherung $V_{xc} \approx iG_1W_{metal}$ innerhalb der GdW die Ergebnisse der Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen ungenauer als bei der GWA sind. Auch muss für jede Systemklasse sorgfältig geprüft werden, ob die Annahme $V_{xc} \approx iG_1W_{metal}$ stimmt.

Vergleichende Berechnungen zeigen, dass diese Annahme für Silizium zutrifft und die Ergebnisse zur GWA nur eine leichte Abweichung aufweisen. Da in dieser Arbeit die Systeme hauptsächlich aus Silizium bestehen wird die GdW verwendet. Damit werden die erheblichen numerischen Vorteile genutzt um deutlich größere Systeme rechnen zu können, die zum Beispiel für die Betrachtung von Defekten nötig sind.

2.3 Programmpakete

In diesem Kapitel werden die verwendeten ab-initio-Programmpakete kurz beschrieben. Details zu den Programmpaketen können den angegebenen Referenzen entnommen werden.

2.3.1 SIESTA

Als DFT-Framework wird in dieser Arbeit SIESTA verwendet. SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [10,11] ist sowohl eine Methode und ihre Implementation als Computerprogramm, um Berechnungen zur elektronischen Struktur als auch ab-initio molekulardynamische Simulationen für Moleküle und Festkörper durchzuführen. Laut SIESTA Webseite¹ gibt es mehrere tausend Anwender weltweit und das die

¹<http://departments.icmab.es/leem/siesta/>

Methode beschreibende Paper [11] wurde über 6000 mal zitiert.

SIESTA arbeitet mit periodischen Randbedingungen, sodass die vorgegebene Zelle in alle Raumrichtung unendlich oft kopiert wird. Für ein Volumensystem wird die Einheitszelle angelegt und so das System beschrieben. Ein Oberflächensystem ist daher nicht direkt möglich. Oberflächen werden durch einen Slab realisiert, d.h. in der Einheitszelle wird oberhalb der Oberfläche so viel Abstand, sprich Vakuum, eingefügt, dass der Slab gar nicht oder schwach genug mit seinem Bild wechselwirkt. In lateraler Richtung findet volle Wechselwirkung mit den Kopien statt, sodass eine unendlich ausgedehnte Oberfläche simuliert wird.

In SIESTA wurde außerdem eine Routine implementiert, die das gegebene System relaxieren kann. Hierbei werden die Kräfte auf die einzelne Atome berechnet und durch Neupositionierung minimiert.

Das externe Potential und die Elektronendichte werden auf einem Realraumgitter berechnet. Die Rasterdichte des Gitters kann frei gewählt werden, eine höhere Auflösung minimiert eventuelle Nebeneffekte der Quantisierung, führt allerdings zu einem höheren Rechenaufwand.

Für das Austauschkorrelationsfunktional wurden verschiedene Ansätze implementiert und können von Nutzer frei gewählt werden.

2.3.2 Exciton

Exciton [29,30] ist ein in Fortran 90 geschriebenes Programmpaket mit dem die Berechnungen der in Abschnitt 2.2 besprochenen Vielteilchenstörungstheorie durchgeführt wurden. Exciton selbst umfasst darüber hinaus noch weitere Funktionen, die in dieser Arbeit aber nicht genutzt wurden.

Zum Umfang gehört eine eigene Implementation der DFT mit verschiedenen Basissätzen von Gaußorbitalen und ebenen Wellen, ab-initio Pseudopotentialen und verschiedenen Austausch-Korrelation-Funktionalen. Der Programmteil, der die DFT behandelt, kann außerdem die auf die Atome wirkenden Kräfte berechnen und so die Struktur in eine Gleichgewichtsposition relaxieren lassen. Darüber hinaus bietet Exciton die in dieser Arbeit genutzte Möglichkeit, Ergebnisse der DFT Berechnungen aus SIESTA zu importieren und in anderen Programmteilen zu nutzen.

Das dielektische Screening, die Kerngröße für den Selbstenergieoperator und die Elektron-Loch-Wechselwirkung kann von Exciton auf mehreren Wegen

berechnet werden. Exciton bietet die Möglichkeit dies innerhalb der RPA zu berechnen oder verschiedene dielektrische Modellfunktionen zu verwenden, bei der die dielektrische Konstante angegeben werden muss.

Innerhalb des Exciton-Programmpaketes ist außerdem eine Variante der GWA implementiert. Mit deren Hilfe können selbstkonsistent Quasiteilchenkorrekturen, die die in der GWA berücksichtigten Vielteilcheneffekte beinhalten, zur Bandstruktur der DFT an beliebigen k -Punkten berechnet werden. Hinzu kommt die Implementierung der GdW als Variante der GWA, die den gleichen Zweck, die Berechnung der Korrekturen der Bandstrukturenergien, ermöglicht.

Darüber hinaus, aber in dieser Arbeit nicht verwendet, bietet Exciton die Möglichkeit die Bethe-Salpeter Gleichung zu lösen und damit optische Spektren zu berechnen. Der dafür benötigte Elektron-Loch-Wechselwirkungskernell lässt sich auch mit Exciton berechnen.

Bei Oberflächensystemen bietet Exciton die Möglichkeit, aus den Ergebnissen der DFT und den Quasipartikelkorrekturen eine STM Simulation zu erstellen.

3 Silizium

Silizium kristallisiert in einer Diamantstruktur, die mit einer Einheitszelle mit zwei Atomen beschrieben werden kann. Diese kleinst mögliche Einheitszelle bietet sich allerdings nicht für Konstruktion einer Oberfläche an, daher wird hier zunächst die kleinste kubische Einheitszelle gezeigt, die acht Atome enthält [31].

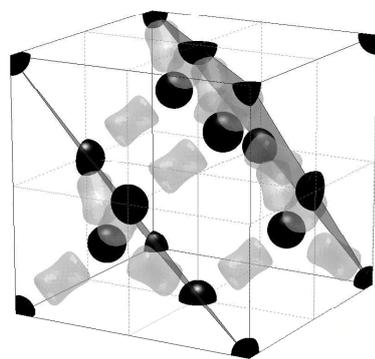


Abbildung 3.1: Darstellung der kubischen Siliziumeinheitszelle mit acht Atomkernen. Eingezeichnet sind zwei Ebenen senkrecht zum (111)-Vektor und die direkten Bindungen zwischen den Atomen.

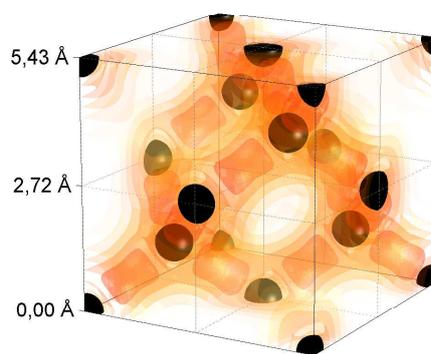


Abbildung 3.2: Darstellung der kubische Siliziumeinheitszelle und die Ladungsverteilung der Valenzelektronen.

Die Abbildung 3.2 zeigt die Ladungsverteilung innerhalb der Einheitszelle. Diese verteilt sich hauptsächlich entlang der Doppelbindungen (Abbildung 3.1). Da in SIESTA nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden und die Kernelektronen als Hintergrundpotential auftreten, findet sich in dieser Darstellung nicht die Ladungen der Kernelektronen. Die Kerne sind als schwarze Kugeln eingezeichnet, um die Positionen der Atome zu verdeutlichen.

Es besteht eine Vielzahl an Möglichkeiten den Kristall zu durchschneiden, um eine Oberfläche zu erstellen. Diese Arbeit beschäftigt sich allerdings nur mit der hier eingezeichneten Oberfläche, die senkrecht zum (111)-Vektor steht.

Den Atomen fehlt im Fall der (111)-Oberfläche dann allerdings ein Bindungspartner, sodass es zu einer Rekonstruktion der Oberfläche kommt.

3.1 Oberflächenrekonstruktion

Bei der Rekonstruktion gibt es wiederum eine Vielzahl an Möglichkeiten, hier werden zwei davon erwähnt, wobei nur die 2x1-Rekonstruktion näher betrachtet und in dieser Arbeit untersucht wird. Bei der Rekonstruktion wird oft eine größere Zelle als im Volumen zur Beschreibung benötigt, die als Überstruktur bezeichnet wird. Die Ausmaße der Überstruktur werden dann zur Bezeichnung der Rekonstruktion verwendet.

3.1.1 7x7 - Rekonstruktion

Eine der größeren Strukturen der Si(111) Oberfläche besteht aus 7x7 Einheitszellen [32] und wird hier nur als vergleichendes Beispiel eingeführt.

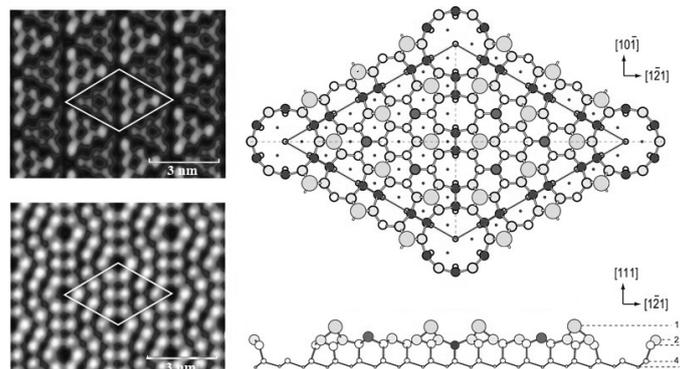


Abbildung 3.3: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen (links) und schematische Darstellung der Aufsicht (rechts oben) und Seitenansicht (rechts unten) der Si(111) Oberfläche in der 7x7 Rekonstruktion, entnommen aus [32].

Die Struktur benötigt neben den Ausmaßen entlang der Oberfläche zwei Schichten senkrecht dazu. Diese Rekonstruktion ist größer als die Zellen, die später zur Simulation von Defekten verwendet werden und ist daher weitaus schwieriger zu behandeln als die deutlich kleinere Struktur, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

3.1.2 2x1 - Rekonstruktion

Eine kleinere Variante der Oberflächenrekonstruktion besteht aus nur zwei Einheitszellen und ist damit deutlich einfacher zu behandeln.

Die Rekonstruktion ist oft untersucht worden [33–37] und ist auch weiterhin Thema experimenteller und theoretischer Untersuchungen [2, 38–44]. Sie ist daher sehr gut bekannt und sieht wie folgt aus.

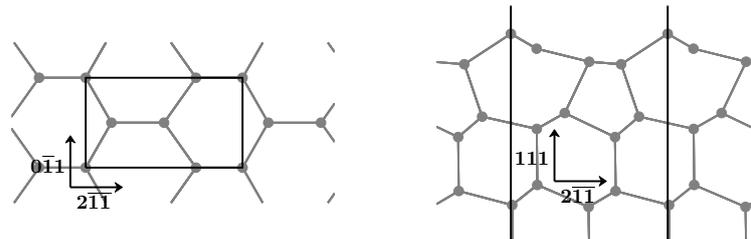


Abbildung 3.4: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der schematischen Darstellung der (2x1)-Rekonstruktion der Si-(111)-Oberfläche. Die (2x1)-Einheitszelle ist durch die schwarzen Ränder markiert.

Für die Untersuchungen mit reinem Silizium wird eine (2x1)-Einheitszelle erstellt, die vier Atomlagen inklusive der Oberfläche beinhaltet. Um eine Oberfläche zu konstruieren wurde zuerst eine Volumenstruktur mit einer künstlichen (111)-Oberfläche geschaffen, indem Atome aus der Volumenzelle genommen wurden. Diese Oberfläche wird durch den Algorithmus relaxiert und dadurch rekonstruiert. Die andere, hier untere Oberfläche wird mit Wasserstoff gesättigt, um ein Volumenkristall zu simulieren. Mit diesem Trick kann ein halbumendlicher Kristall genähert werden und es wird nicht nur ein dünner Slab simuliert.

Die (2x1)-Slabeinheit zelle sieht dann wie folgt aus:

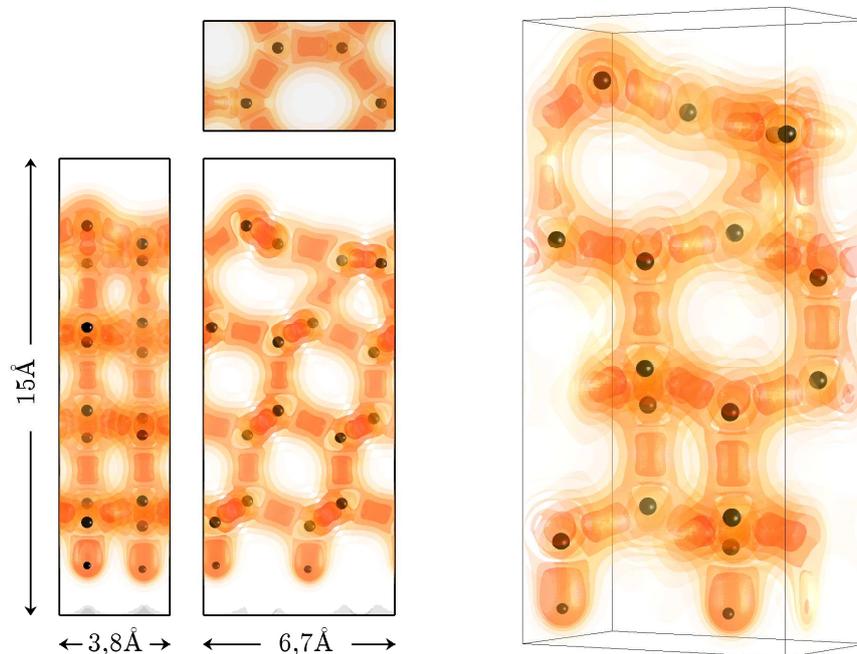


Abbildung 3.5: Darstellung der (2x1)-Slabeinheit zelle mit Verteilung der Ladung als Auf-, Seiten-, Front- und 3D-Ansicht. Größeren Kugeln stellen Silizium dar. Kleinere Kugeln (unterste Lage) symbolisieren den Wasserstoff zur Absättigung.

Die im Programm verwendete Zelle ist doppelt so hoch wie hier abgebildet und beinhaltet damit genug Vakuum, so dass es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Slabs kommt. Man erkennt deutlich die Bindungen zwischen den Atomen, die durch die Ladungsverteilung sichtbar werden.

3.2 Pandeykette

Die beiden höchsten Atome, die außerdem keine Bindung in den Kristall aufweisen, bilden auf der Oberfläche parallele Ketten die ungefähr 1 \AA aus der Oberfläche heraus stehen. Die zwei übrigen Atome an der Oberfläche bilden die Täler zwischen den Ketten.

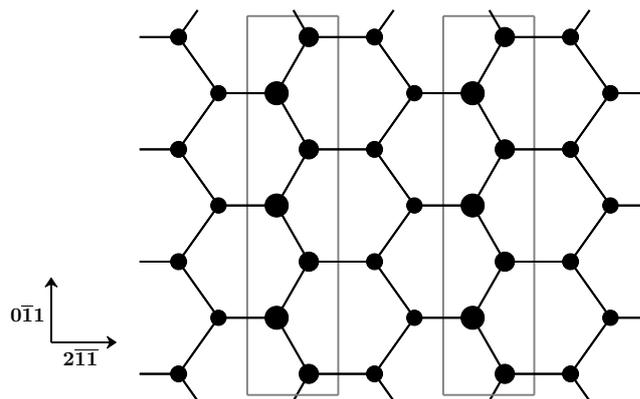


Abbildung 3.6: Aufsicht der (2×1) -Oberfläche mit Pandeyketten, die durch graue Kästen markiert sind. Der Durchmesser der Kreise gibt die Höhenposition der Atome wieder.

Diese Struktur wurde intensiv untersucht und von Pandey mit einem π -gebundenen Kettenmodell [39] beschrieben. In der Zwischenzeit konnte gezeigt werden, dass die Kette nicht nur zwei Möglichkeiten hat sich zu kippen, sondern dass beide Varianten stabil sind und gleichzeitig auftreten [2].

3.2.1 Kippung der Pandeykette

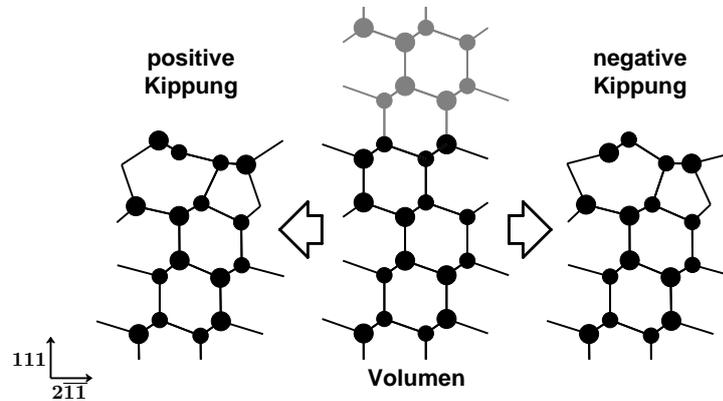


Abbildung 3.7: Konstruktion der Oberfläche und Kippungen aus der Volumenzelle. Die grauen Atome werden entfernt, wodurch das System in die negative Kippung (rechts) relaxiert. Durch eine Veränderung der Startkonfiguration relaxiert das System in die positive Kippung (links). Der Durchmesser der Kreisflächen gibt die Ortsinformation für die $(0\bar{1}1)$ -Achse, die senkrecht zum Papier steht.

Das System relaxiert um $0,6\text{ eV}$ in die Geometrie der negativen Kippung während die Oberfläche zu einer (2×1) -Konfiguration rekonstruiert. Dies ist der Fall, da sich die Struktur der negativen Kippung und des Volumenkrystals sehr ähnlich sind und der Relaxationalgorithmus dies daher bedingt.

Verändert man die Startgeometrie leicht, relaxiert das System in die positive Kippung mit einer $0,01\text{ eV}$ tieferen totalen Energie als bei der negativen Kippung. Daher kann man sagen, dass beide Systeme in der LDA gleich stabil sind.

3.3 Bandstruktur und Bandlücke

Um die Qualität des Modells einschätzen zu können, müssen messbare Werte aus dem System berechnet werden, die dann mit realen Messwerten verglichen werden können. Strukturdaten eignen sich nicht, da die Geometrie aus experimentellen Daten übernommen wurde und die Relaxierung innerhalb der DFT diese Struktur nicht weiter verändert.

Es bietet sich aber die Berechnung der Bandstruktur und damit der Bandlücke an.

Die Bandstruktur wird nur entlang der x-y-Ebene innerhalb des Impulsraumes gezeigt. Informationen entlang der z-Achse sind durch die Ausmaße der Zelle mehrfach auf die x-y-Ebene gefaltet (siehe Kapitel 6.1) und schon enthalten.

Die Darstellung der Bandstruktur folgt in dieser Arbeit immer dem Weg über den Rand der Brillouin-Zone. Dieser startet beim Ursprung (0,0), dem Γ -Punkt, geht entlang der y-Achse zu (0,1), dem J-Punkt, entlang der x-Achse zu (1,1), dem K-Punkt, entlang der y-Achse zu (1,0), genannt J' und zurück zum Γ -Punkt.

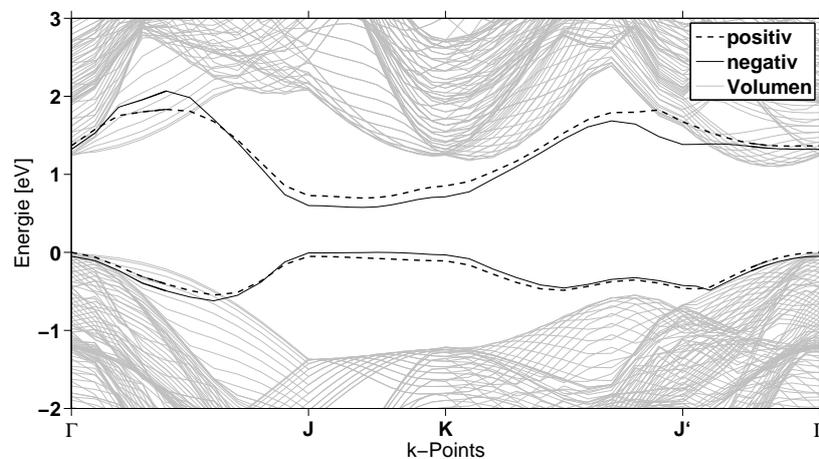


Abbildung 3.8: Durch LDA+GWA berechnete Bandstruktur der (2x1)-(111) Oberfläche. Getrennt eingezeichnet sind die Oberflächenzustände für die positive und negative Kippung, sowie die Bänder des Volumenkristalls.

Sehr gut zu erkennen sind die Oberflächenzustände, die in die Bandlücke hineinragen. Die Bänder des Volumenkristalls wurden separat mit der Volumenkristallzelle berechnet. In beiden Systemen, mit negativer und positiver Kippung, verlaufen die Bänder ähnlich, man erkennt aber einen deutlichen Unterschied in der Bandlücke, die auch im realen System vorhanden ist [38].

Die Bandstrukturen wurden sowohl mit LDA, GW-Approximation (GWA) und LDA+GdW berechnet, die experimentellen Werte kommen aus den Messreihen in [45].

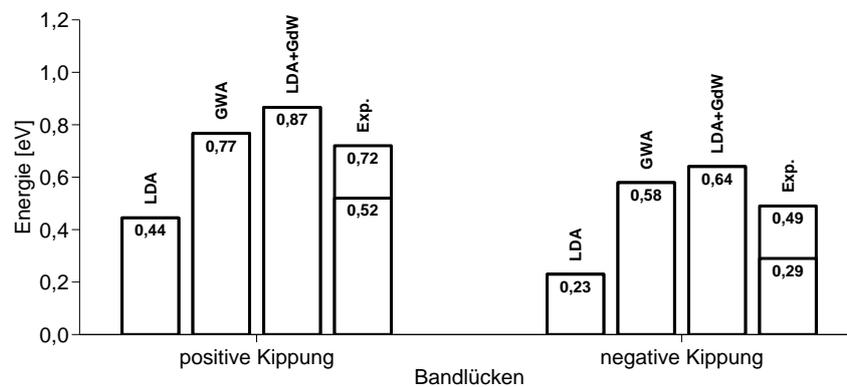


Abbildung 3.9: Darstellung der mit verschiedenen Verfahren berechneten und im Experiment gemessenen Energien der Bandlücke für die positive und negative Kippung der (2x1) rekonstruierten Siliziumoberfläche.

Hier zeigt sich die Qualität der GdW Methode, die vergleichbare Ergebnisse zur GWA bei einem Bruchteil des Aufwandes liefert.

Die Rechnungen geben die Differenz der Bandlückenenergien der positiv und negativ gekippten Konfiguration sehr gut wieder. Im Experiment liegt die Differenz bei ca 0,23 eV, bei den verschiedenen Rechnungen zwischen 0,19 eV bei der GWA und 0,23 eV bei der LDA+GdW. Die absoluten Werte werden, wie in Abbildung 3.9 zu sehen nicht getroffen, während sie von der LDA unterschätzt werden, werden sie in beiden MBPT überschätzt.

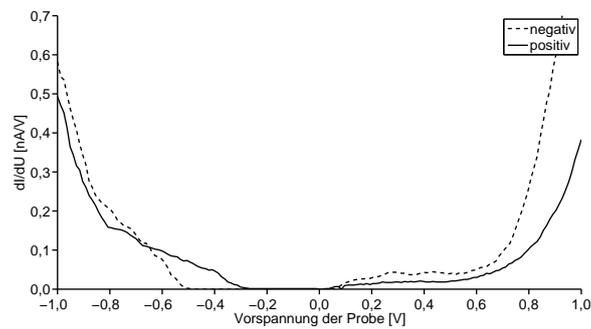


Abbildung 3.10: Darstellung der durch Rastertunnelmikroskop gewonnenen Messdaten im Bereich der Bandlücke für die positive und negative Kippung der (2×1) rekonstruierten Siliziumoberfläche, entnommen aus [45].

Bei den experimentellen Werten wurde eine Spanne angegeben. Der tiefere Wert ist die Spanne in Abbildung 3.10, bei der kein Tunnelstrom fließt. Berücksichtigt man, dass aufgrund der Wechselwirkung mit der Messspitze die Bandlücke nicht scharf dargestellt wird, ergeben sich die höheren Werte.

4 Konstruktion der Fehlstellenzelle

Nachdem eine (2x1)-Einheitszelle erstellt und untersucht wurde, muss für eine Fehlstelle eine entsprechend größere Zelle erstellt werden. Dies ist notwendig, da die Zelle in der DFT periodisch gerechnet wird und der Defekt in der Oberfläche nicht mit sich selbst wechselwirken soll. Hierfür muss die Zelle entlang der Oberfläche vergrößert werden, was die Anzahl der Elektronen erhöht und damit die Berechenbarkeit des Systems erschwert.

Zunächst wird das Verhalten des Systems untersucht, wenn die Anzahl der Schichten, die den Slab bilden, verändert wird.

4.1 Variation der Schichtanzahl

Die Einheitszelle für die vorangegangenen Berechnungen bestand aus sechs Schichten. Diese Anzahl kann in beide Richtungen verändert werden.

Für eine größere Anzahl Schichten gibt es keine natürliche Grenze, bei der minimalen Anzahl können zwei Schichten nicht unterschritten werden. Die obere Schicht formt dabei die (2x1)-Rekonstruktion, darunter folgt eine Schicht, die wie im Volumenkristall angeordnet ist.

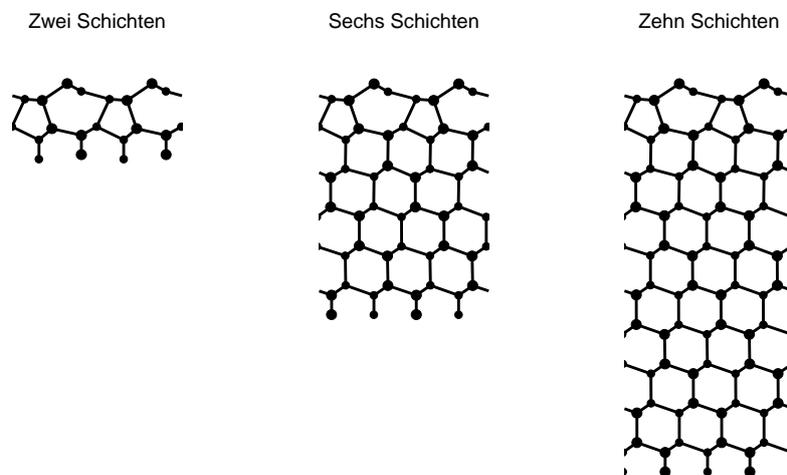


Abbildung 4.1: Seitenansicht der schematischen Darstellung des Einheitszellenslab mit verschiedenen Schichtdicken. Dargestellt sind die Slabs mit zwei, sechs und zehn Schichten, die jeweils von unten mit Wasserstoff abgesättigt wurden.

Es werden Systeme von zwei bis zehn Schichten untersucht, um zu verstehen, welche Schichtdicke notwendig ist, um eine Oberflächenzelle mit einem Defekt sinnvoll simulieren zu können. Nach der Relaxation zeigt sich, dass die Schichtdicke auf die Struktur nur einen minimalen Einfluss hat. Das System mit zwei Schichten findet sich im System mit zehn Schichten nur mit minimalen Verschiebungen unter $0,05 \text{ \AA}$ wieder.

Offensichtlich ändert sich allerdings die Anzahl der Elektronen im System, was eine unterschiedliche Anzahl an Zuständen bedingt.

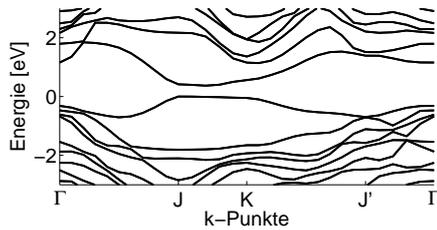


Abbildung 4.2: Durch LDA berechnete Bandstruktur des Einheitszellenslabb mit zwei Schichten.

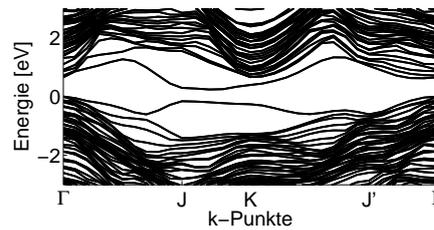


Abbildung 4.3: Durch LDA berechnete Bandstruktur des Einheitszellenslabb mit zehn Schichten.

Die unterschiedliche Anzahl an Zuständen spielt für die Festlegung der Schichtdicke keine Rolle, da es keine qualitativen Unterschiede gibt. Die Oberflächenbänder sind auch bei zwei Schichten vorhanden, die anderen Bänder stellen Volumenzustände dar, die mit zunehmender Schichtzahl immer dichter werden.

4.1.1 Bandlücke

Die Bandlücke dagegen ist ein relevantes Kriterium. Darum wird überprüft, welche Abhängigkeit zwischen der Schichtdicke und dem Wert der Bandlücke besteht.

Die besetzten Oberflächenbänder liegen in der Nähe des Γ -Punktes nicht in der Bandlücke des Volumenkristalls, so dass es hier zu einer Hybridisierung zwischen den Kristall- und Oberflächenzuständen kommt. Daher wird für die Bestimmung der Bandlücke ein Bereich um den Γ -Punkt ausgespart, womit die Bandlücke als Abstand der Oberflächenbänder im Bereich des J-Punktes (Abb. 4.2) bestimmt wird.

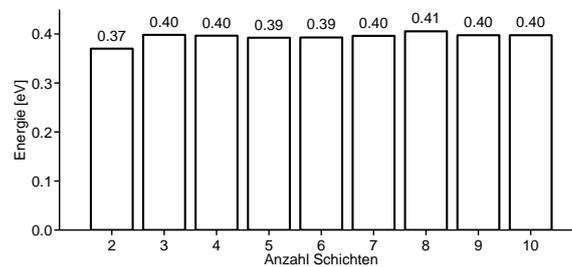


Abbildung 4.4: Aus den LDA Rechnungen entnommene Energien der Bandlücke bei unterschiedlich vielen Schichten in der Slabzelle.

Nur bei zwei Schichten, also der rekonstruierten Oberfläche und einer Schicht, die dem Volumenkristall entspricht, gibt es eine Abweichung in der Breite der Bandlücke. Für alle anderen gerechneten Schichtdicken ist Bandlücke in der LDA bei ca. 0,4 eV konstant.

Diese Stabilität und der Umstand, dass die Bandlücke durch die GdW Berechnungen neu bestimmt wird, haben zur Folge, dass die Bandlücke keinen wesentlichen Einfluss auf die Wahl der Schichtdichte für spätere Berechnungen hat.

4.1.2 Bandstruktur

Als nächstes Kriterium wird die Veränderung der Bandstruktur betrachtet. Hierbei wird die gemittelte Abweichung für das oberste besetzte und das unterste nicht besetzte Band an jedem k-Punkt im Vergleich zum System mit den meisten, also zehn Schichten betrachtet.

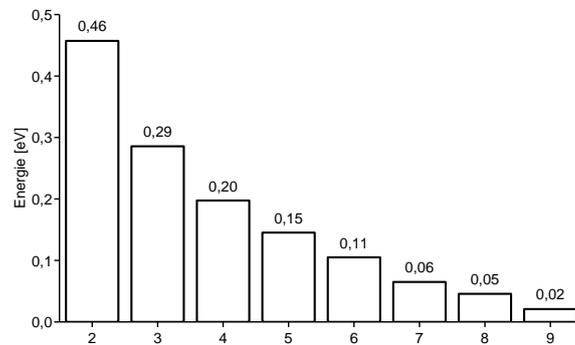
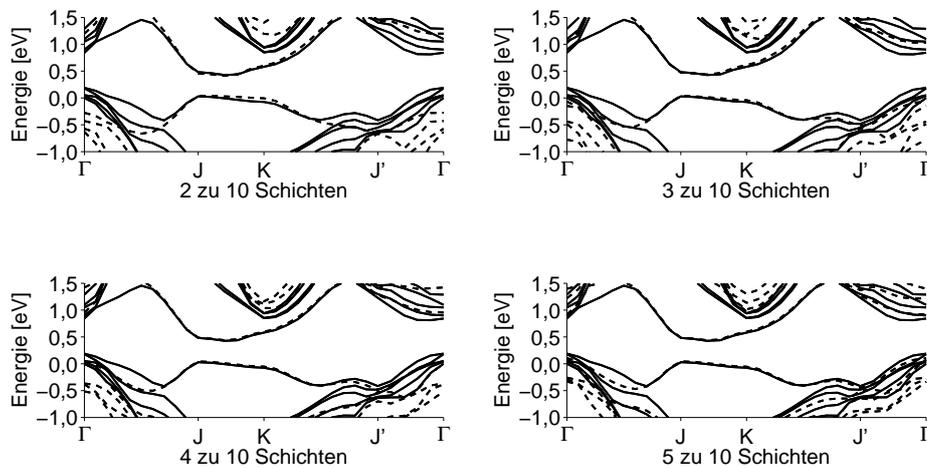


Abbildung 4.5: Gemittelte Abweichung des obersten Valenz- und untersten Leitungsbands bei verschiedenen Schichtdicken im Vergleich zum Maximum von zehn Schichten.

Die Abweichung ist selbst bei dem System mit drei Schichten minimal und sie scheint gegen einen Wert bei zwölf oder dreizehn Schichten zu konvergieren.

Damit diese Werte besser beurteilt werden können, werden die Bandstrukturen aufgetragen und verglichen. Dabei sollte die Konvergenz deutlich zu erkennen sein.



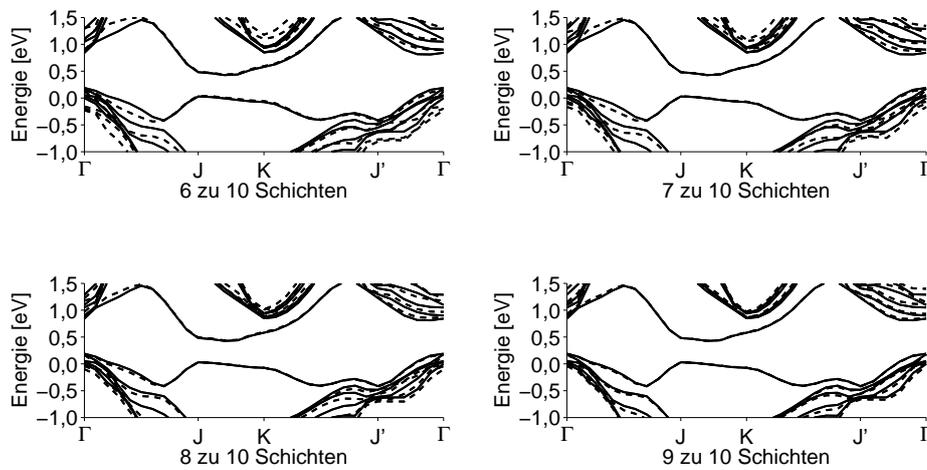


Abbildung 4.6: Darstellung der Bandstruktur bei zwei bis neun Schichten (- -) im Vergleich zur Bandstruktur bei zehn Schichten (—).

Im Abschnitt J bis J' sind die Bänder in beiden Systeme bei jeder Schichtdicke fast deckungsgleich, sie unterscheiden sich nur in der Nähe des Γ Punktes. Dieser Unterschied flacht wie vorher gezeigt schnell ab.

4.1.3 Fazit

Nach diesen Betrachtungen scheinen alle Systeme geeignet zu sein, um mit einem halbinendlichen System verglichen zu werden. Aufgrund der Ausmaße des Systems, das später als Oberfläche dient (siehe Abschnitt 4.3), fällt die Entscheidung auf drei Schichten, um die Anzahl an Elektronen möglichst gering zu halten.

4.2 Größe der Superzelle als Einfluss auf die Pandeykette

4.2.1 Verlängerung entlang $2\bar{1}\bar{1}$

Zunächst wird getestet, ob sich zwei Pandeyketten beeinflussen. Dafür wird die Einheitszelle in $2\bar{1}\bar{1}$ Richtung kopiert und mit verschiedenen Startkippungen relaxiert. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten: 1) Beide Ketten sind gleich, das heißt positiv und positiv, gekippt. 2) Die Ketten sind unterschiedlich, das heißt positiv und negativ, gekippt.

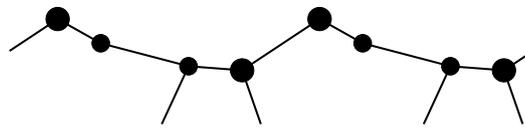


Abbildung 4.7: Frontansicht der Doppelzelle zur Untersuchung des Einfluss zweier paralleler, gleich gekippter Pandeyketten. Da Start- und Endkonfiguration gleich sind, wird nur eine dargestellt.

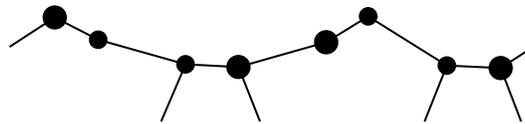


Abbildung 4.8: Frontansicht der Doppelzelle zur Untersuchung des Einfluss zweier paralleler, ungleich gekippter Pandeyketten. Da Start- und Endkonfiguration gleich sind, wird nur eine dargestellt.

Nach dem Relaxieren ist in beiden Fällen die Kippung erhalten, somit beeinflussen sich die Geometrien der Ketten nicht gegenseitig. Die Konfiguration mit zwei unterschiedlich gekippten Ketten ist energetisch minimal ungünstiger, die totale Energie des Systems liegt 0,02 eV höher als bei zwei gleich gekippten Ketten. Aus diesem Grund kann die Superzelle zur Untersuchung von Defekten in $2\bar{1}\bar{1}$ Richtung klein gehalten werden.

4.2.2 Verlängerung entlang $0\bar{1}1$

Als Nächstes wird die Beeinflussung entlang der Pandeykette untersucht. Hierfür wird die Einheitszelle neunmal kopiert und in $0\bar{1}1$ Richtung angehängt, was die Möglichkeit eröffnet, die Kippung in jeder Zelle festzulegen.

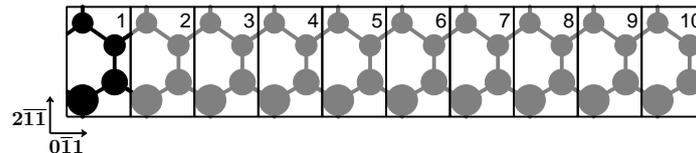


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Zelle zur Untersuchungen der Pandeykette, bestehend aus zehn (2×1) -Zellen, die in $0\bar{1}1$ Richtung aneinander gehängt wurden.

Nun werden verschiedene Systeme erstellt, in der eine jeweils unterschiedlich lange Kette negativ gekippt wird, im Gegensatz zur positiven Kippung als Ausgangslage. Die Ketten haben eine Länge von eins bis sechs Zellen und werden dann vollständig relaxiert.

Die obere Zeile stellt die Ausgangssituation dar. In dieser Darstellung gibt der Durchmesser die Höhe des Atoms wieder, größere Kreise bedeuten, dass das Atom weiter aus der Oberfläche heraus steht als bei einem kleineren Kreis. Die untere Zeile stellt dann die Situation des Systems dar, in der es sich nach der Relaxierung befindet.

Die vertikalen Linien stellen die Einheitszellen dar, die auf der x-Achse durchnummeriert sind.

Im ersten Versuch wird die Pandeykette nur in einer Einheitszelle anders gekippt. Aufgrund der Periodizität macht es keinen Unterschied in welcher Zelle dies geschieht, für eine bessere Übersicht geschieht dies hier in Zelle 1.

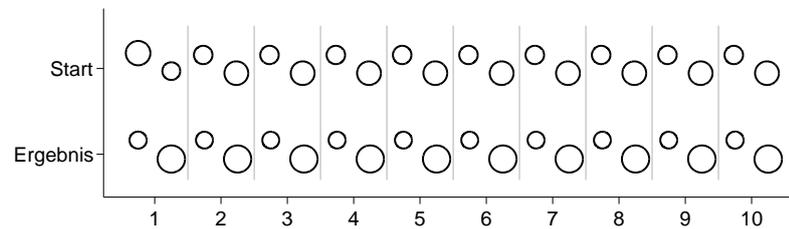


Abbildung 4.10: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem eine Zelle negativ gekippt ist. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Nach dem Relaxieren sind wieder alle Zellen gleich gekippt, woraus man ableiten kann, dass eine Kette, in der nur ein Glied gekippt ist, keine stabile Struktur darstellt. Die Nachbarzellen zwingen das Glied wieder in die positive Kipplage.

Im nächsten Schritt ist die Kette in zwei aufeinander folgenden Einheitszellen negativ gekippt, hier in den Zellen 1 und 2.

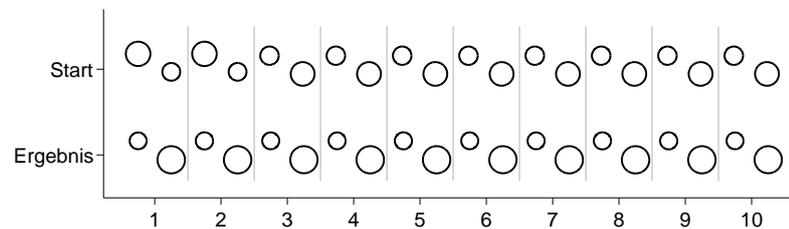


Abbildung 4.11: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem zwei Zellen negativ gekippt sind. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Auch hier ist nach dem Relaxieren die gesamte Kette wieder positiv gekippt. Eine Kette, die aus zwei Gliedern besteht, ist auch nicht stabil genug und wird von seiner Umgebung gekippt.

Als nächstes folgt die Untersuchung bei drei anders gekippten Gliedern.

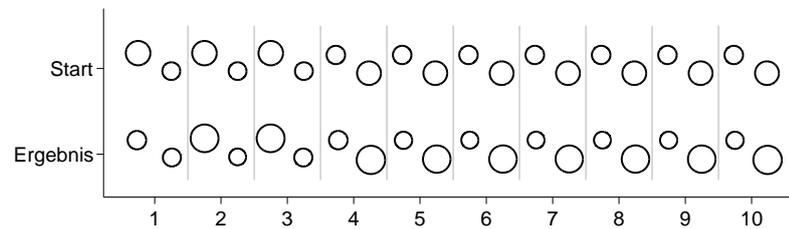


Abbildung 4.12: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem drei Zellen negativ gekippt sind. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Hier ergibt sich nach dem Relaxieren ein deutlich anderes Bild. Zum einen sind zwei Zellen weiterhin negativ gekippt, die Zellen 2 und 3. Der Übergang zwischen Zelle 3 und 4 sieht wie in der Startkonfiguration aus, bei der die beiden benachbarten Atome tiefer liegen. Nimmt man diese beiden Atome in eine Einheitszelle, wäre die Kette weder positiv noch negativ, sondern neutral bzw. gar nicht gekippt. Hier ist auch der große Unterschied zu den beiden vorherigen Systemen. In der Zelle 1 findet sich diese neutrale Kippung wieder, hier ist allerdings eine negative in die neutrale Kippung relaxiert. Dies scheint die anders gekippte Kette, die nur aus zwei Gliedern besteht, zu stabilisieren oder den Einfluss der sie umgebenden Kette soweit abzuschirmen, dass kein Umkippen erfolgt.

Dieses Verhalten sollte sich bei allen Ketten mit einer Länge von über drei Zellen in der Startkonfiguration nach dem Relaxieren wiederfinden.

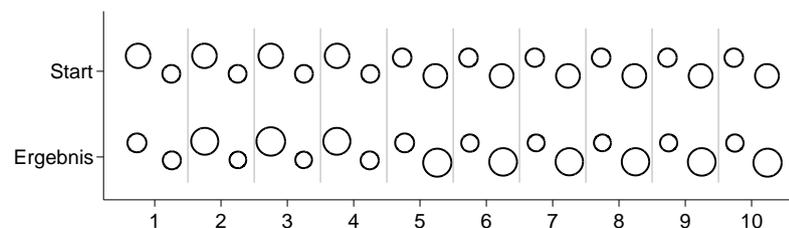


Abbildung 4.13: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem vier Zellen negativ gekippt sind. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Wie erwartet findet man bei der Startkonfiguration mit vier anders gekippten

Zellen nach der Relaxierung eine stabile Kette aus drei Zellen sowie jeweils neutral gekippten Gliedern an beiden Rändern. Das gleiche wiederholt sich bei einer Kette mit fünf Zellen in der Startkonfiguration, welche in eine stabile Kette mit vier Gliedern relaxiert.

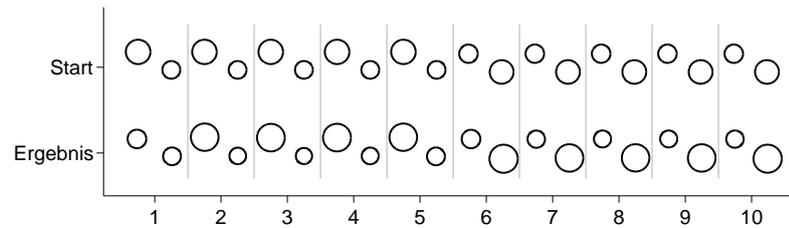


Abbildung 4.14: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem fünf Zellen negativ gekippt sind. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Der nächste Schritt, die Startkonfiguration mit sechs gekippten Zellen, entspricht einer um den Mittelpunkt rotierten Startkonfiguration mit vier gekippten Zellen, da das System insgesamt zehn Zellen lang ist (vergleiche obere Zeilen in Abbildung 4.13 mit 4.15).

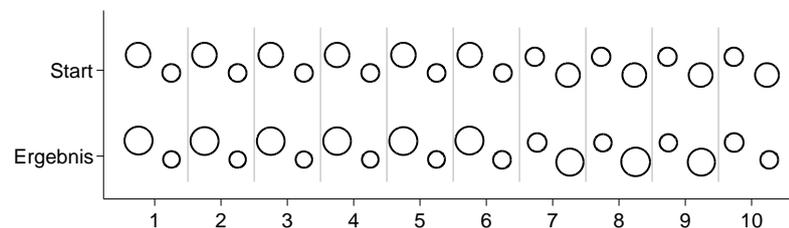


Abbildung 4.15: 1×10 - (2×1) -System mit positiver Kippung der Pandeykette, in dem sechs Zellen negativ gekippt sind. Obere Zeile: Startkonfiguration, untere Zeile: relaxiertes System. Der Durchmesser gibt die Ortsinformation entlang der (111) -Achse wieder, die senkrecht zum Papier steht.

Das Ergebnis ist wie erwartet rotationssymmetrisch zum Ergebnis mit vier gekippten Zellen. In diesem System scheint immer ein Glied der kürzeren Kette in die neutrale Position zu relaxieren. In den Abbildungen 4.12-4.14 ist dies Zelle 1, in Abbildung 4.15 Zelle 10, das heißt jeweils die Zelle, in der nicht schon eine neutrale Kippung vorlag.

In allen gerechneten Systemen liegen beide Kippungen vor, so dass sich die Bandstruktur von der eines Systems mit nur einer Kippung unterscheidet. Es finden sich beide energetisch unterschiedlichen Oberflächenbänder wieder, wie in der zusammengesetzten Abbildung 3.8.

4.2.3 Zusammenfassung

Diese Betrachtung gilt nur der Beurteilung der Stabilität der Pandeykette innerhalb der LDA und Relaxierung wie SIESTA sie bereit stellt. Die Ergebnisse der hier aneinander stoßenden Ketten entsprechen einer Domänengrenze, die in [38] als Typ IV bezeichnet wird, es wurde aber keine Untersuchung zu den Grenzen zwischen verschiedenen Domänen von Kippungstypen auf einer Oberfläche durchgeführt. Das System selbst ist nicht groß genug um dieses Verhalten der Oberfläche sinnvoll zu untersuchen. Es zeigt sich, dass eine Domäne nicht kleiner als zwei Einheitszellen sein kann.

Eine neutrale Kippung, bei der beide Atome eine up Position einnehmen ist innerhalb der Simulation nicht stabil und kann auch durch eine auf dieses Ergebnis abzielende und daher unwahrscheinliche Startkonfigurationen innerhalb des 1×10 - (2×1) -Systems nicht erzwungen werden. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben haben die Ketten untereinander keine große Wechselwirkung, so dass auch ein System, was eine größere Ausbreitung in zwei Dimensionen hat, keine up-up Kippung aufweisen sollte.

4.3 Oberflächenzelle

Für Untersuchungen der Oberfläche ist ein größeres System mit einer nicht periodischen Ausdehnung in beide Richtungen der Oberfläche notwendig. Da jedes System innerhalb der DFT periodisch berechnet wird, sollte das System möglichst groß sein, um Wechselwirkungen zwischen den Defekten so klein wie möglich zu halten. Gleichzeitig muss das System klein genug sein, um noch in annehmbarer Zeit bzw. überhaupt berechnet werden zu können.

Wie in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 festgestellt wurde, ist die Wechselwirkung entlang der Ketten deutlich größer als senkrecht zu ihnen. Daher sollte die Zelle zur Untersuchung der Oberfläche in $0\bar{1}1$ -Richtung größer als in $2\bar{1}\bar{1}$ -Richtung sein. Die Berechnungen in Abschnitt 4.2.2 zeigen, dass die Oberflächenzelle mindestens fünf Einheitszellen lang sein sollte. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Zelle nicht deutlich mehr als zehn Einheitszellen

enthalten sollte, damit vor allem die rechenintensiven GdW Berechnungen in annehmbarer Zeit abgeschlossen werden können.

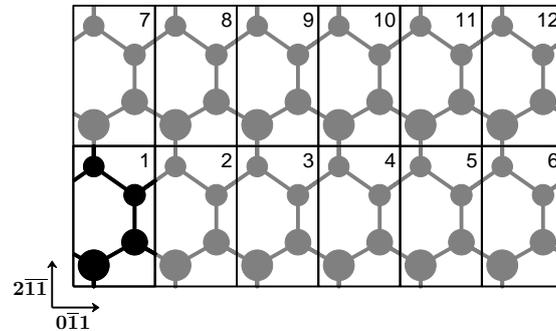


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Zelle zur Untersuchungen der Oberfläche, bestehend aus zwölf (2×1) Zellen, die in zwei Sechserreihen angeordnet sind.

Nach weiteren Laufzeittests zeigt sich, dass ein System mit sechs Einheitszellen entlang und zwei Zellen senkrecht zu den Ketten, sowie einer Höhe von drei Schichten (vergleiche Abschnitt 4.1) ausreichend groß ist. Diese Zelle wird daher im Folgenden als 2×6 -(2×1)-, Oberflächen- oder Defektzelle bezeichnet.

5 Phosphorfehlstellen

Die Einheitszelle der (2x1) rekonstruierten Oberfläche enthält vier Atome in der obersten Schicht, der Oberfläche. Diese vier Atome haben aufgrund der Rekonstruktion im Gegensatz zu den tieferen Schichten vier unterscheidbare Positionen. Daher kann ein Defekt, in dieser Arbeit eine Fehlstelle, das heißt ein Phosphoratom anstelle eines Siliziumatoms, vier Positionen einnehmen [43].

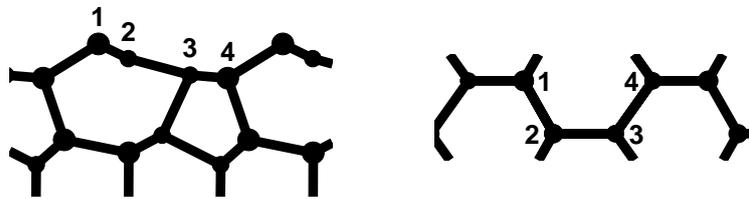


Abbildung 5.1: Bezeichnung der Positionen 1 bis 4 der Fehlstellen in Seiten- und Aufsicht der schematischen Darstellung der (2x1)-Oberfläche.

Die möglichen Fehlstellen sind nach dem Schema in [44] der Höhe nach von oben nach unten durchnummeriert. Die Atome 1 und 2 bilden die Pandeykette, 3 und 4 das Tal zwischen den Ketten.

Im Folgenden werden verschiedene Systeme gerechnet, die folgendermaßen bezeichnet werden. Das reine Silizium, wie in allen vorangegangenen Systemen, wird mit „Si“ bezeichnet. Die relaxierten Systeme mit einem Phosphoratom an der bezifferten Fehlstelle werden mit „P1“ bis „P4“ bezeichnet. Für den direkten Vergleich gibt es noch reine Siliziumsysteme mit den Strukturdaten der Phosphorsysteme, diese werden „SiP1“ bis „SiP4“ genannt.

5.1 Einfluss der Dotierung auf die Struktur

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss durch das Ersetzen eines Siliziumatoms durch Phosphor auf die Struktur näher betrachtet.

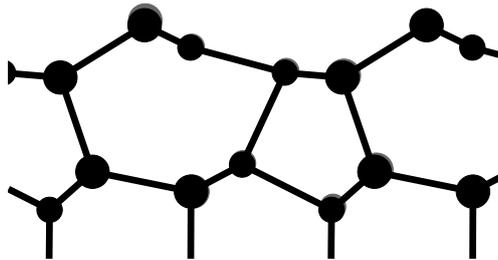


Abbildung 5.2: Seitenansicht der schematischen Darstellung des Strukturvergleiches des Systems P1 mit Phosphor als Fehlstelle an Position 1 (schwarz) zum System aus reinem Silizium (grau).

Im System P1 ist die Änderung minimal, hier befindet sich das Phosphoratom ca. $0,11 \text{ \AA}$ unterhalb der Position des entsprechenden Siliziumatoms. Die restlichen Verschiebungen sind zu vernachlässigen, die Struktur wird in diesem System daher fast komplett erhalten.

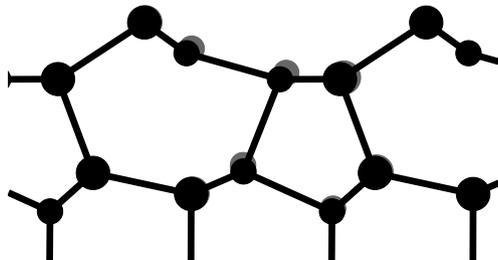


Abbildung 5.3: Seitenansicht der schematischen Darstellung des Strukturvergleiches des Systems P2 mit Phosphor als Fehlstelle an Position 2 (schwarz) zum System aus reinem Silizium (grau).

Im System P2 befindet sich der Phosphor ca. $0,11 \text{ \AA}$ tiefer in der Oberfläche und $0,12 \text{ \AA}$ näher zur Position 1, daher insgesamt um $0,16 \text{ \AA}$ verschoben. Das

Siliziumatom an Position 3 ist noch deutlicher um $0,21 \text{ \AA}$ in die Oberfläche gedrückt. Das Siliziumatom an Position 1 wurde um $0,05 \text{ \AA}$ senkrecht zur Papierebene verschoben. Auch tritt eine Verschiebung in der ersten Schicht unter der Oberfläche auf. In P2 hat der Austausch des Atoms einen deutlichen Einfluss auf die Struktur des Systems.

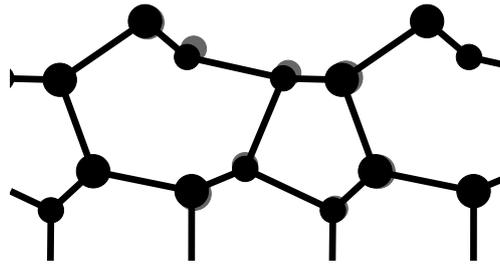


Abbildung 5.4: Seitenansicht der schematischen Darstellung des Strukturvergleiches des Systems P3 mit Phosphor als Fehlstelle an Position 3 (schwarz) zum System aus reinem Silizium (grau).

Das System P3 weist eine große Ähnlichkeit zu P2 auf. Das Phosphoratom selbst ist ca. $0,17 \text{ \AA}$ in die Oberfläche verschoben. Das Siliziumatom an Position 2 ist um $0,25 \text{ \AA}$ verschoben worden. Auch hier sitzen die beiden Atome in direkter Nachbarschaft, 2 und 3, tiefer in der Oberfläche, wobei das nicht ersetzte Atom eine stärkere Verschiebung erfährt.

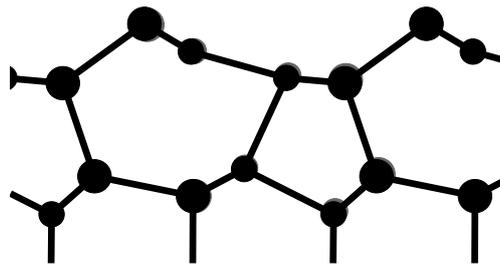


Abbildung 5.5: Seitenansicht der schematischen Darstellung des Strukturvergleiches des Systems P4 mit Phosphor als Fehlstelle an Position 4 (schwarz) zum System aus reinem Silizium (grau).

Das System P4 weist kaum einen Unterschied zu reinem Silizium auf. Das Phosphor- sowie das Siliziumatom an Position 3 befindet sich ca. $0,07 \text{ \AA}$ tiefer, die Siliziumatome an den Positionen 1 und 2 sind jeweils um $0,06 \text{ \AA}$ nach links verschoben.

Die Verschiebungen entlang der $(0\bar{1}1)$ -Richtung, also senkrecht zur Papierebene, liegen in allen vier Systemen unter $0,01 \text{ \AA}$.

5.2 Einfluss der Kernpositionen auf die elektronische Struktur

Die Position der Atome hat einen Einfluss auf die elektronische Struktur und sollte damit auch einen Einfluss auf die Bandstruktur haben.

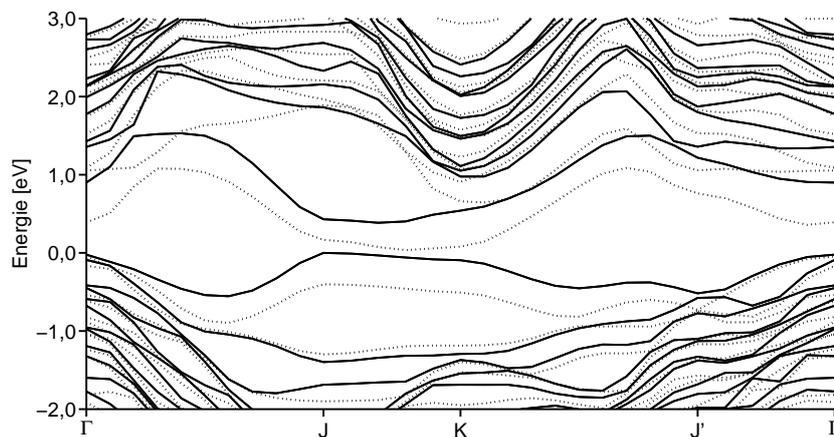


Abbildung 5.6: Vergleich der Bandstrukturen des Systems SiP1 (siehe Text) (grau) und Si (schwarz) in der Umgebung der Bandlücke zur Untersuchung des Einflusses der Kernpositionen.

Wie zu erkennen, bleibt die Bandstruktur qualitativ erhalten. Die Oberflächenzustände, höchstes besetztes und tiefstes unbesetztes Band (vgl. Abbildung 3.9), werden vor allem im Bereich J-K $0,5 \text{ eV}$ nach unten gebeugt, die Breite der Bandlücke bleibt erhalten.

Um diesen Einfluss der Struktur bei der Untersuchung der Phosphorsysteme auszublenden, werden die Systeme Px mit den Systemen $SiPx$ und nicht mit Si verglichen.

5.3 Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons

Durch die Dotierung mit Phosphor enthält das System ein Elektron mehr als reines Silizium. Durch die zusätzliche Kernladung des Phosphors sollte das Elektron beim Kern gebunden sein. SIESTA bietet die Möglichkeit die Ladungsverteilung auszugeben, diese dient als Grundlage für die Auswertung im nächsten Kapitel.

5.3.1 Phosphor an der Fehlstelle 1 (P1)

Um den Aufenthalt des Elektrons zu bestimmen wird, zunächst die Ladungsverteilung von P1 und SiP1 berechnet. Ein direkter Vergleich zwischen P1 und Si ist nicht sinnvoll, da sich die Strukturen unterscheiden. Dadurch sähe man hauptsächlich den durch die Geometrie bedingten Unterschied der Ladungsverteilung, nicht die Verteilung des zusätzlichen Elektrons.

Zunächst wird das System P1 betrachtet. Für alle folgenden Grafiken gilt die gleiche Farbskala, rot bedeutet mehr Ladung, weiß/transparent kein Unterschied und blau weniger Ladung als im reinen Silizium. Über die gesamte Zelle summiert ergibt sich eine Ladung von $1e$, die absoluten Werte der Skala sind daher nicht relevant.

Der untere Teil der Zelle wird nicht dargestellt, da hier kaum Unterschiede vorliegen. Der gewählte Ausschnitt betrachtet die oberste Atomlage zwischen 11 \AA und 16 \AA und umfasst die komplette Breite ($6,65 \text{ \AA}$) und Länge ($3,84 \text{ \AA}$) der Zelle.

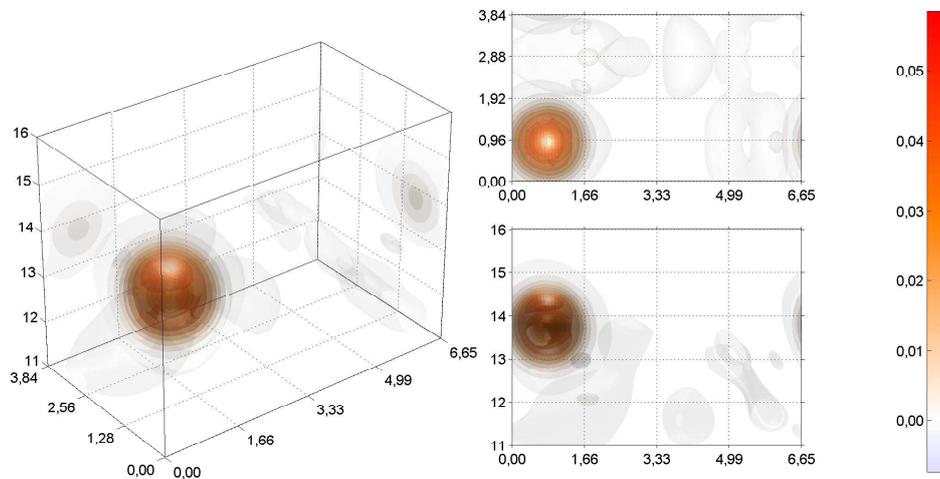


Abbildung 5.7: Verteilung der Ladung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Dargestellt ist die Differenz der Ladungsverteilung zwischen dem System P1 mit Phosphor an Position 1 und dem Siliziumsystem SiP1, dass die gleichen Atompositionen wie P1 besitzt. Links die 3D-Ansicht, rechts oben die Aufsicht und rechts unten die Seitenansicht.

Dargestellt sind eine 3D-Ansicht, sowie eine Aufsicht (oben rechts) und Seitenansicht (unten rechts). Die Atompositionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Wie zu erwarten verteilt sich die zusätzliche Ladung auf einer Kugeloberfläche um das Phosphoratom. Man erkennt außerdem, wie sich die Ladung um die Struktur der Doppelbindungen zu den Nachbaratomen (vgl. Abbildung 3.5) verteilt. Die grauen Gebilde im unteren Teil des Ausschnitts sind geringfügige Abweichungen in der Ladungsverteilung. Um die Struktur besser erkennen zu können, bietet sich eine Darstellung mit mehreren Querschnitten an.

Es werden 25 Querschnitte der Zelle gezeigt. In der jeweiligen Ecke ist die Höhe des Querschnitts eingezeichnet. Der Verlauf der Querschnitte erfolgt spaltenweise von links nach rechts, der Querschnitt in der Mitte befindet sich auf Höhe des Phosphoratoms.



Abbildung 5.8: Darstellung der Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Die Verteilung ergibt sich als Differenz der Ladungsverteilung der Systeme P1 zu SiP1. Abgebildet sind 25 Querschnitte entlang der (111)-Richtung. Der mittlere Querschnitt befindet sich auf Höhe der Fehlstelle 1.

Hier ist deutlich die Schalenform der Verteilung zu sehen. Auf Höhe des Phosphoratoms ($13,72 \text{ \AA}$) zeigt sich deutlich ein Ring in dessen Mitte sich der Atomkern befindet. Dieser Ring schließt sich sobald man sich nach oben und unten vom Kern entfernt, sodass hier deutlicher als in Abbildung 5.7 zu sehen ist, dass sich das Elektron auf einer Kugeloberfläche um den Phosphorkern verteilt.

Oberhalb des Phosphorkerns gibt es keine Bindung zu anderen Atomen, daher ist die Verteilung gleichmäßig. Ein direkter Vergleich von $14,50 \text{ \AA}$ zu $12,93 \text{ \AA}$ zeigt auch, dass sich oberhalb des Atoms mehr Ladung befindet als unterhalb. Der untere Teil der Schale ist leicht zu einem Dreieck verformt und man erkennt, dass in der Region der Doppelbindungen zu den Nachbarn weniger Ladung vorhanden ist als im reinen Silizium. Auf den Querschnitten um $11,99 \text{ \AA}$ erkennt man außerdem, dass sich mehr Ladung um die Kerne auf den Positionen 2 und 3 befindet als im Si-System.

Eine genaue Analyse zeigt, dass sich auf der Schale um den Phosphorkern eine Ladung von $1,08e$ befindet. Für diese Analyse wurde die Ladung innerhalb einer Kugel, die einem in SIESTA verwendeten, numerischen $3s$ -Orbital entspricht, um den Kern summiert. Die Phosphorfehlstelle bindet nicht nur das mitgebrachte Elektron, sondern zieht noch weitere Ladung aus der Umgebung ab.

5.3.2 Phosphor an der Fehlstelle 2 (P2)

In diesem Unterkapitel wird die Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons in P2 betrachtet.

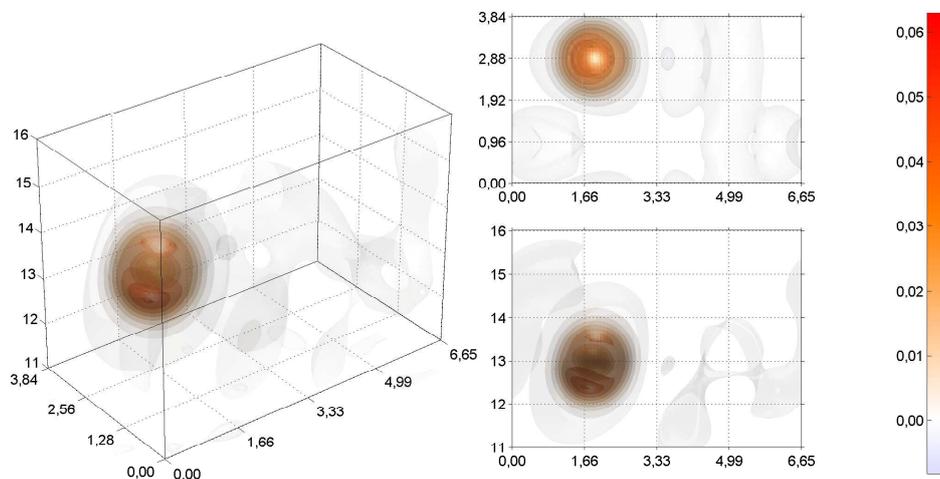


Abbildung 5.9: Verteilung der Ladung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Dargestellt ist die Differenz der Ladungsverteilung zwischen dem System P2 mit Phosphor an Position 2 und dem Siliziumsystem SiP2, das die gleichen Atompositionen wie P2 besitzt. Links die 3D-Ansicht, rechts oben die Aufsicht und rechts unten die Seitenansicht.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der Form der Verteilung im Vergleich zu P1, es folgt aber dem gleichen Muster. Grundsätzlich verteilt sich das Elektron wieder als Schale um den Phosphorkern, umgeht aber auch hier die Bereiche der Doppelbindungen zu den Nachbarn. Dies führt zu einer Ansammlung von Ladung direkt unterhalb und oberhalb des Kerns.

Die Bindungen zu den Nachbarn gehen aber nicht wie in P1 nach unten weg, sondern verlaufen nach rechts unten zu Position 3 auf einer Ebene und gehen

nach links oben zu den beiden Atome auf der Position 1. Dies erzeugt den Eindruck, dass die Ladung nach rechts gekippt ist.

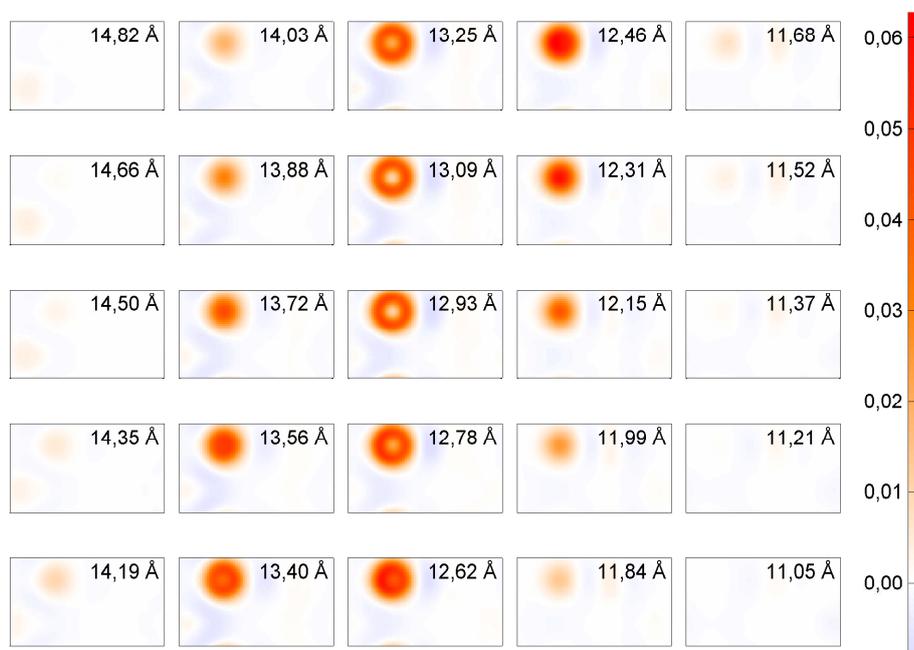


Abbildung 5.10: Darstellung der Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Die Verteilung ergibt sich als Differenz der Ladungsverteilung der Systeme P2 zu SiP2. Abgebildet sind 25 Querschnitte entlang der (111)-Richtung. Der mittlere Querschnitt befindet sich auf Höhe der Fehlstelle 2.

In den Querschnitten erkennt man, dass die gesamte Schale eine Dreiecksform besitzt, die sich durch die Bindungen zu den Nachbaratomen erklären lässt. Die Ansammlung von Ladung oberhalb und unterhalb des Kerns lässt sich hier nicht so deutlich wie in Abbildung 5.9 erkennen, das Maximum an Ladung befindet sich auf dem Querschnitt bei $12,46 \text{ \AA}$, ca. $0,5 \text{ \AA}$ unterhalb des Kerns.

Die Schale trägt eine Ladung von $1,13 e$, vergleichbar mit dem Wert von P1. Hier bindet der Phosphoratom auch mehr Ladung als es selbst mitbringt, diese Ladung wird auch hier aus den Bindungen zu den Nachbaratomen entnommen.

Wie in P1 haben die benachbarten Atome auf Position 1 und 3 mehr La-

dung als im reinen Silizium. Diese zusätzliche Ladung verteilt sich aber nicht kugelförmig um den Kern. Die Position 1 liegt in P1 auf einer Höhe von $13,88 \text{ \AA}$, der größere Teil der Zusatzladung liegt daher oberhalb des Kerns. Dies lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass das Phosphoratom zunächst grundsätzlich ein wenig mehr Ladung an den benachbarten Atomen bewirkt, gleichzeitig aber Ladung aus seiner direkten Umgebung abzieht und es zu einer Ansammlung auf der vom Phosphor abgewandten Seite kommt.

5.3.3 Phosphor an der Fehlstelle 3 (P3)

In diesem Unterkapitel wird die Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons in P3 betrachtet.

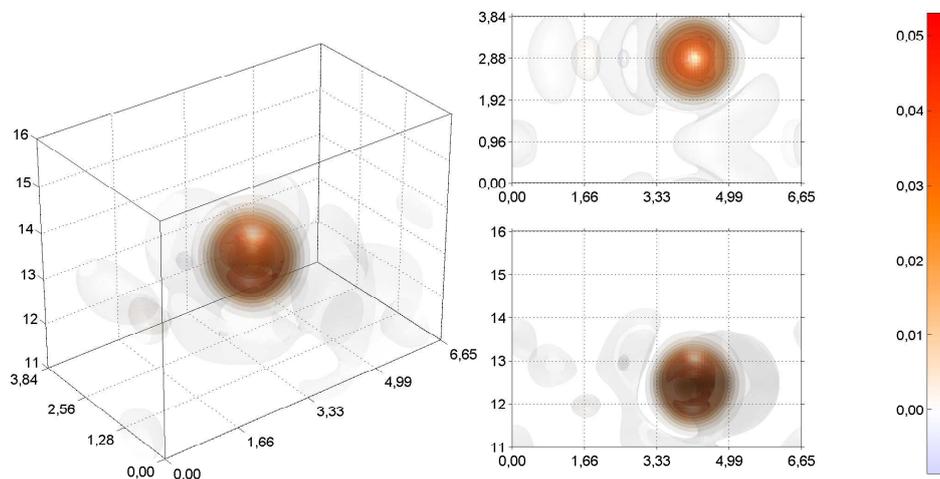


Abbildung 5.11: Verteilung der Ladung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Dargestellt ist die Differenz der Ladungsverteilung zwischen dem System P3 mit Phosphor an Position 3 und dem Siliziumsystem SiP3, das die gleichen Atompositionen wie P3 besitzt. Links die 3D-Ansicht, rechts oben die Aufsicht und rechts unten die Seitenansicht.

Hier zeigt sich eine ähnliche Verteilung wie in P2. Das zusätzliche Elektron ist schalenförmig um das Phosphoratom angeordnet, wobei es wieder im Bereich der Doppelbindungen zu den Nachbarn weniger Ladung gibt. Dies bezieht sich aber nur auf die Nachbarn innerhalb der Ebene.

Im Gegensatz zu Position 1 und 2 bindet 3 auch in die Schicht unterhalb der Oberfläche, es findet sich aber eine Ladungsansammlung unterhalb des Kerns

in Richtung dieser Bindung, dies deutet auf eine qualitativ andere Bindung als zu den Nachbarn der Oberfläche hin.

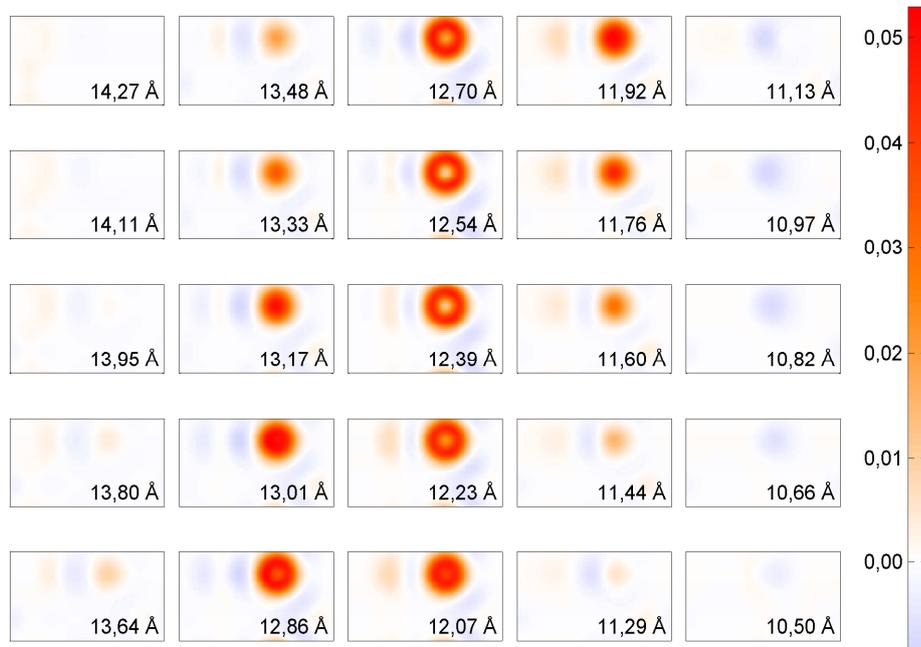


Abbildung 5.12: Darstellung der Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Die Verteilung ergibt sich als Differenz der Ladungsverteilung der Systeme P3 zu SiP3. Abgebildet sind 25 Querschnitte entlang der (111)-Richtung. Der mittlere Querschnitt befindet sich auf Höhe der Fehlstelle 3.

Die Dreiecksform der Verteilung ist wie in P1 und P2 zu erkennen, hier in P3 aber weniger stark ausgeprägt. Die Schale trägt eine Ladung von $1,10 e$, diese zusätzliche Ladung wird aus dem Bereich der Bindungen zu den Nachbarn abgezogen.

Trotz der Ansammlung unter dem Kern kann man hier ($11,29 \text{ \AA}$ bis $10,66 \text{ \AA}$) sehen, dass auch aus der Bindung zum unteren Nachbarn Ladung entzogen wird. Wie in den anderen Systemen tragen die benachbarten Positionen 2 und 4 ein wenig mehr Ladung als im reinen Silizium.

5.3.4 Phosphor an der Fehlstelle 4 (P4)

In diesem Unterkapitel wird die Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons in P4 betrachtet.

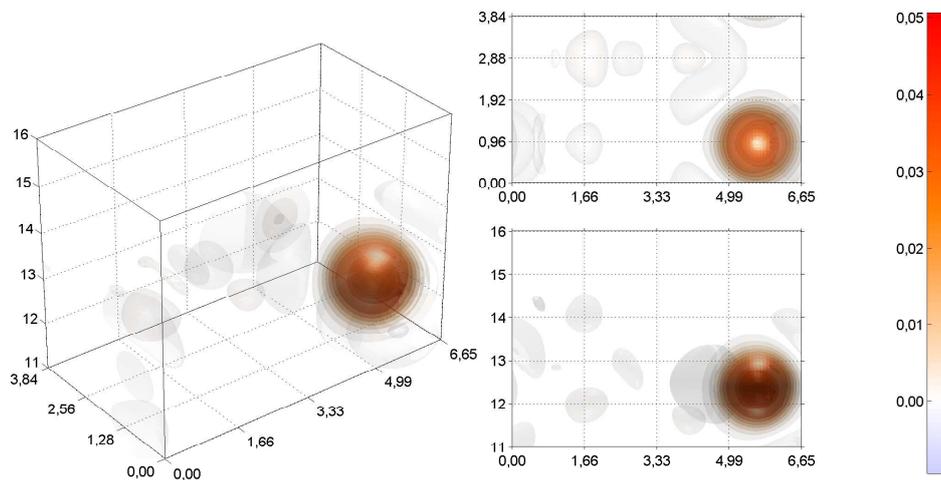


Abbildung 5.13: Verteilung der Ladung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Dargestellt ist die Differenz der Ladungsverteilung zwischen dem System P4 mit Phosphor an Position 4 und dem Siliziumsystem SiP4, das die gleichen Atompositionen wie P4 besitzt. Links die 3D-Ansicht, rechts oben die Aufsicht und rechts unten die Seitenansicht.

In P4 liegt die Verteilung im Gegensatz zu den anderen Systemen als fast perfekte Kugel vor, es sind nur minimale Verminderungen der Dichte in Richtung der Bindungen erkennbar. Die Position 4 hat in der Oberfläche eine kleine Besonderheit, da sie fast wie im Volumen an ihre Nachbarn gebunden ist. Durch diese gleichmäßige Verteilung der Bindungen fällt der Effekt auf die Verteilung des zusätzliche Elektrons geringer als bei den anderen Systemen aus.

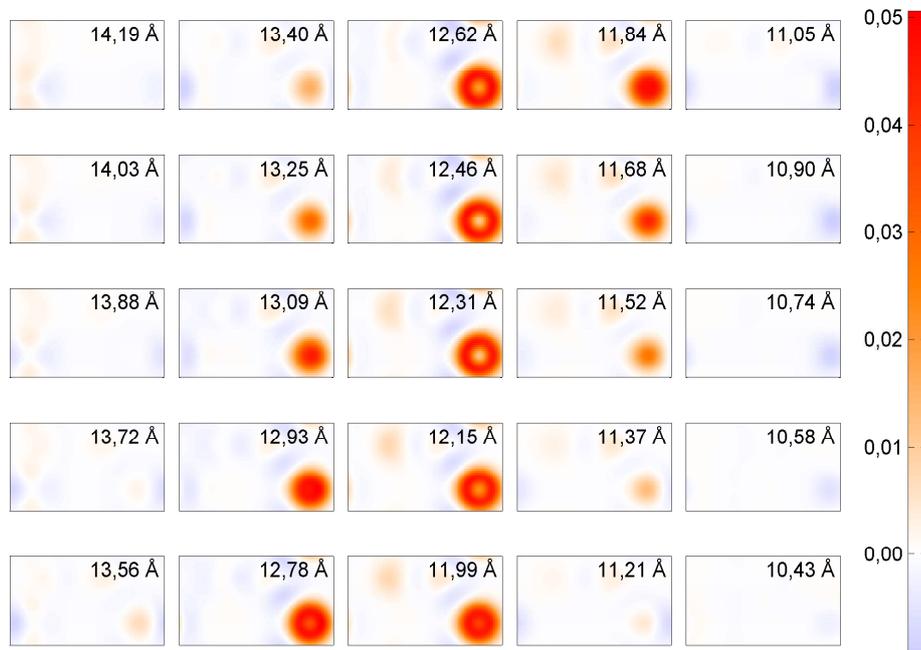


Abbildung 5.14: Darstellung der Ladungsverteilung des zusätzlichen Elektrons der Phosphorfehlstelle. Die Verteilung ergibt sich als Differenz der Ladungsverteilung der Systeme P4 zu SiP4. Abgebildet sind 25 Querschnitte entlang der (111)-Richtung. Der mittlere Querschnitt befindet sich auf Höhe der Fehlstelle 4.

In den Querschnitten erkennt man die gleichen Effekte wie bei den anderen Systemen. Die Nachbarn in der Oberfläche haben ein wenig mehr Ladung und aus dem Bereich der Bindungen wird ein wenig Ladung entnommen. Insgesamt befinden sich $1,11e$ in der Schale, vergleichbar mit den anderen Systemen.

Eine weitere Besonderheit ist die Verteilung der Ladung an Position 1, diese ist nicht kugelförmig an den Kern gebunden, wie in den anderen Systemen. In P4 verteilt sich mehr Ladung entlang der Linie zwischen der Position 1 und der Position 1 in der Nachbarzelle, diese Linie stellt aber keine Bindung zwischen den Atomen dar, da das Atom an Position 1 nur mit den Atomen an Position 2 und 4 gebunden ist. Dies ist vermutlich ein Effekt der Oberfläche, beziehungsweise der Pandeykette, bei der das System den fehlenden Bindungspartner ausgleicht.

6 Einfluss der Phosphordotierung

Nach der Untersuchung des Einflusses auf die Struktur und Ladung durch die Fehlstellen werden im Folgenden einige Aspekte des Effekts der Phosphorfehlstelle auf die Bandstruktur betrachtet. Dieser komplexen Fragestellung nähert sich diese Arbeit mit zwei Ansätzen: Zum Einen wird untersucht, wie die Energien der Bandstruktur durch die Fehlstelle beeinflusst werden. Dafür wird in Kapitel 6.2 und 6.3 die GdW auf die reine und dotierten Oberflächenzellen angewendet und die neu berechneten Bandstrukturen verglichen. Zum Anderen wird in Kapitel 6.6 die Verteilung der einzelnen Zustände im Kristall berechnet und untersucht.

Beide Verfahren liefern keine vollständige Beantwortung der Fragestellung, sind aber gute Ansätze den Einfluss der Phosphorfehlstelle zu untersuchen und erste Einblicke zu liefern.

Da zunächst die Bandstruktur betrachtet wird, muss zunächst auf die Besonderheiten der veränderten Zelle zur Untersuchung der Oberflächendefekte eingegangen werden. Durch die Vergrößerung der Zelle verändert sich auch das Aussehen der Bandstruktur, ein Effekt, der im nächsten Unterkapitel erläutert wird.

6.1 Faltung der Bandstruktur

Um die Oberfläche zu untersuchen wurde die Zelle vergrößert, hierbei wurde die (2x1)-Einheitszelle aber zunächst nur kopiert. Da innerhalb der DFT die Zelle periodisch behandelt wird, hat sich an der Physik des Systems nichts verändert. Allerdings stellt sich die Bandstruktur nun anders dar, obwohl die gleichen Informationen enthalten sind.

Die Vergrößerung im Realraum führt zu einer Verkleinerung, bzw. hier einer Faltung der Brillouin-Zone [46]. Dadurch ist die Brillouin-Zone in $\overline{211}$ Richtung halb so groß, enthält aber die gleichen Informationen des größeren Systems, was sich geometrisch betrachtet durch eine Faltung beschreiben lässt, ausführlich beschrieben zum Beispiel in [47] oder [31].

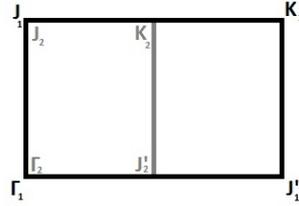


Abbildung 6.1: Überlagerte Darstellung der zweidimensionalen Brillouin-Zone der 1×1 - (2×1) -Einheitszelle (schwarz) und der 2×1 - (2×1) -Einheitszelle (grau) mit Bezeichnung der jeweiligen markanten Punkte im Impulsraum.

Die ursprüngliche Zone ($\Gamma_1 J_1 K_1 J'_1 \Gamma_1$) wird entlang der $(J'_2 K_2)$ -Achse gefaltet, sodass sich bei Γ_2 zusätzlich die Informationen von J'_1 finden. Gleichzeitig finden sich auch bei J'_1 die gleichen Informationen wie bei Γ_2 , da J'_1 nun den Γ -Punkt der zweiten Wigner-Seitz-Zelle darstellt.

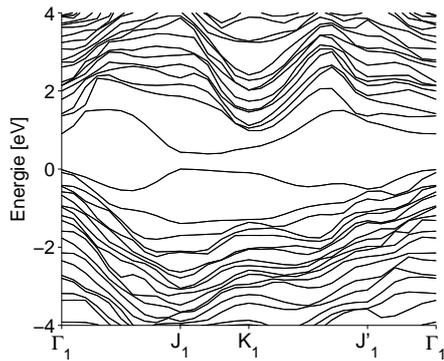


Abbildung 6.2: Darstellung der durch LDA berechneten Bandstruktur der 1×1 - (2×1) -Einheitszelle nahe der Bandlücke.

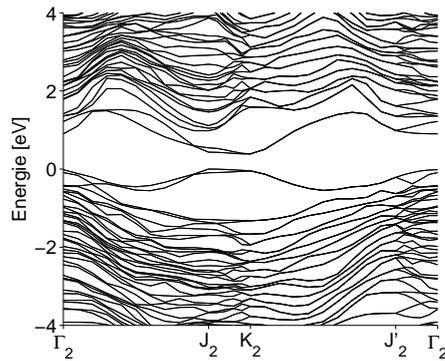


Abbildung 6.3: Darstellung der durch LDA berechneten Bandstruktur der 2×1 - (2×1) -Einheitszelle nahe der Bandlücke.

Entlang der Faltungslinie zwischen K_2 und J'_2 sind die Werte entartet und liegen doppelt vor. Gut zu erkennen ist, dass die Bänder im kleineren System entlang $\Gamma_1 J_1 K_1 J'_1$ nun gefaltet auf dem Weg $\Gamma_2 J_2 K_2 J'_2 \Gamma_2$ liegen.

Deutlicher erkennt man dies, wenn man die Zustandsdichten (DOS: density of states) von verschiedenen k -Punkten vergleicht. Dazu wird jeder Zustand mit einer Gaußkurve am jeweiligen Energieeigenwert an einem k -Punkt dargestellt.

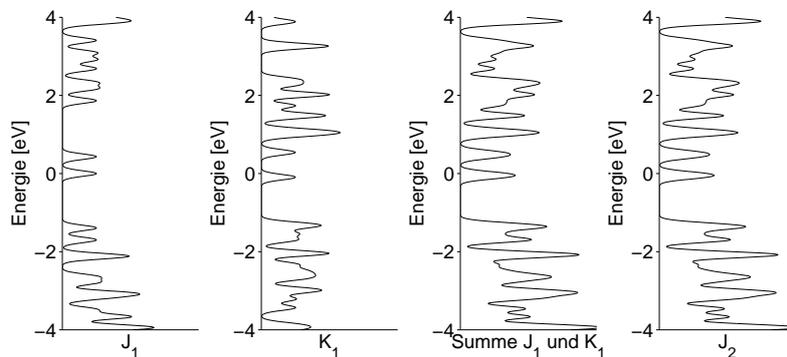


Abbildung 6.4: Darstellung der Zustandsdichte (DOS) für verschiedene k-Punkte. Gezeigt wird die DOS an den Punkten J_1 und K_1 der 1×1 - (2×1) -Einheitszelle und deren Summe, sowie als Vergleich die DOS an J_2 der 2×1 - (2×1) -Einheitszelle.

Der erste Graph stellt die Zustandsdichte am Punkt J_1 dar, der zweite die DOS am Punkt K_1 , beide aus dem nicht gefalteten System. Im dritten Graph ist die Summe der beiden Zustandsdichten aufgezeichnet. Im Vergleich dazu im vierten Graph die DOS am Punkt J_2 aus dem gefalteten System. Wie man erkennen kann, sind die Graphen 3 und 4 identisch. Es zeigt sich, dass SIESTA die aus der Theorie zu erwarteten Ergebnisse liefert.

6.2 Bandstruktur der Oberflächenzelle

Als Grundlage und Vergleichswert wird zunächst die Bandstruktur von reinem Silizium in der Oberflächenzelle ((2×6) - (2×1) -Zelle, Kapitel 4.3) in der LDA berechnet und gezeigt.

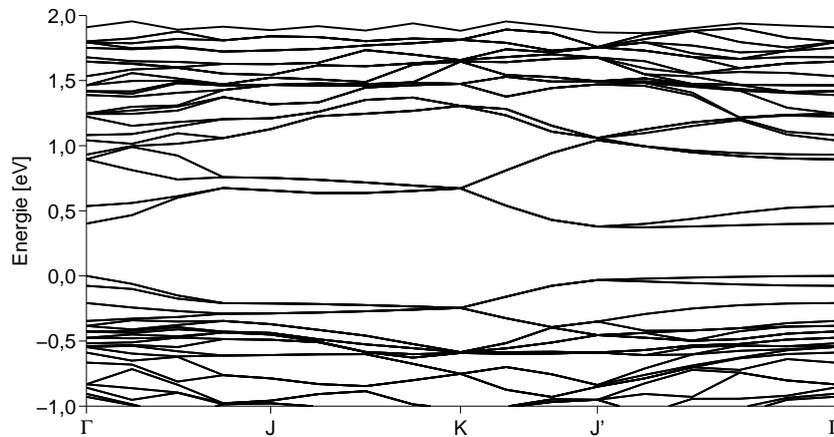


Abbildung 6.5: Darstellung der durch LDA berechneten Bandstruktur nahe der Bandlücke der Oberflächenzellen aus reinem Silizium.

Man sieht eine andere, kompliziertere Faltung als in Abbildung 6.2, wie aber in 6.1 erklärt spiegelt dies die gleiche Physik wieder. Dies sind aber nur die Ergebnisse der LDA, als Korrektur muss noch die GdW durchgeführt und in die Ergebnisse eingerechnet werden.

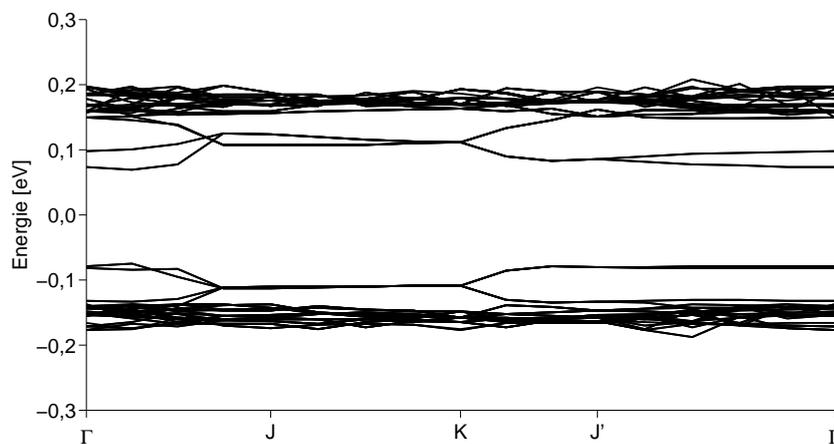


Abbildung 6.6: Darstellung der durch GdW berechneten Korrekturen der in Abbildung 6.5 gezeigten Bandstruktur. Die Darstellung verdeutlicht nur die Größenordnung der Korrekturen, die Zuordnung zu den einzelnen Bänder ist daher nicht erkennbar.

Zunächst sind nur die Korrekturen, die die GdW liefert als Bänder nach dem bekannten Schema aufgetragen. Hierbei werden die besetzten Zustände zu tieferen und die unbesetzten Zustände zu höheren Energien korrigiert. Die Bänder lassen sich in dieser Darstellung nicht voneinander unterscheiden, es soll lediglich gezeigt werden, dass die Korrekturen bis auf leichte Unterschiede nur eine Verbreiterung der Bandlücke ergeben. Die größte Spanne der Korrektur eines Bandes beträgt 0,06 eV, während das nichtkorrigierte Band eine Spanne von 0,28 eV besitzt.

Dies ist allerdings keine Schwäche der GdW sondern ist auf die Qualität der LDA bei Silizium zurückzuführen. Diese ist so gut, dass der Verlauf der Bandstruktur qualitativ sehr gut beschrieben wird und lediglich die Bandlücke als zu gering berechnet wird. Die GdW korrigiert dies, dabei werden die besetzten Bänder um einen negativen Wert, die unbesetzten um einen positiven verschoben. Die Bänder nahe der Bandlücke werden dabei weniger stark verändert als weiter entfernte.

Durch LDA und die Korrekturen der GdW ergibt sich folgende Bandstruktur:

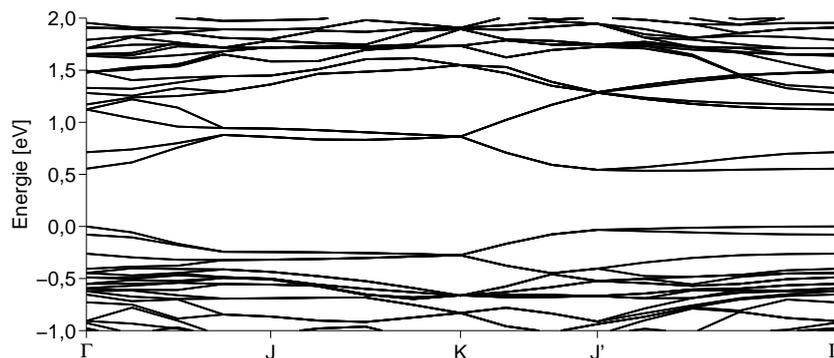


Abbildung 6.7: Darstellung der Bandstruktur der Oberflächenzelle aus reinem Silizium. Die Daten ergeben sich durch die Berechnungen aus LDA in Summe mit den Korrekturen durch die GdW.

Die in Abbildung 6.6 im Bereich J-K erkennbaren Unterschiede in den Korrekturen sind aufgrund der größeren Skala nicht wiederzufinden. Deutlich zu erkennen ist die Verbreiterung der Bandlücke im Vergleich zu Abbildung 6.5. Diese wird über den gesamten Bereich fast homogen um ca. 0,2 eV vergrößert.

Die Berechnungen zeigen, dass durch die Annahme und damit Vereinfachung in der GdW eine qualitativ hohe Vielteilchenstörungstheorie auf ein System

mit sehr vielen zu berücksichtigenden Elektronen angewendet werden kann.

Der neue Wert der Bandlücke stellt aber ein interessantes Ergebnis dar. Bei der Oberflächenzelle fällt dieser Wert deutlich geringer als bei der (2x1)-Einheitszelle aus.

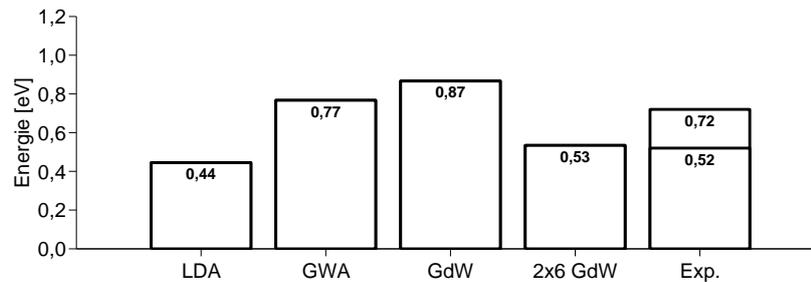


Abbildung 6.8: Darstellung der verschiedenen Bandlückenenergien für die Oberflächenzelle, die sich aus den unterschiedlichen Berechnungsverfahren ergeben. Diese Verfahren sind LDA, GWA und GdW. Dazu kommt der Wert der Berechnung der GdW in der 2x6-Zelle und der im Experiment ermittelten Werte (siehe Kapitel 3.3).

Dieser Wert liegt zwar deutlich näher an der experimentell ermittelten Bandlücke, ist aber nur ein Zufallsergebnis. Die Größe der Einheitszelle hat keinen Einfluss auf das Endergebnis der GdW. Da die GdW wie die GWA ein Iterationsverfahren ist, müssen noch mehrere Schritte bis zur Selbstkonvergenz berechnet werden. Bei diesen einzelnen Schritten hat die Zellengröße bzw. die Anzahl der Elektronen einen Einfluss, der dieses Ergebnis erklärt.

6.3 GdW bei Phosphor dotierten Systemen

Um den Einfluss des Phosphors an der Bandstruktur abzulesen, muss die Darstellung modifiziert werden, damit sie mit der Darstellung der Bandstruktur des reinen Siliziums besser verglichen werden kann. Die Energien der Zustände werden relativ zu einem Nullpunkt berechnet, der innerhalb von SIESTA konsistent und sinnvoll ist, für andere Betrachtung aber wenig sinnvoll ist. Wie üblich wird in dieser Arbeit der Maximalwert des höchsten besetzten Zustand als 0 eV gesetzt. Damit lässt sich sofort die Besetzung erkennen und die Bandlücke lässt sich einfach ablesen.

Bei Silizium ist dies ohne weiteres möglich, bei den Systemen mit Phosphor mit einem Elektron mehr, ist ein weiteres Band oberhalb der Siliziumband-

lücke teilbesetzt. Setzt man dort einen Wert als 0, lassen sich die Bandstrukturen kaum vergleichen. Daher wird auch beim Phosphor der Nullwert auf den unteren Rand der Siliziumbandlücke (im Weiteren nur noch als Bandlücke bezeichnet) gesetzt, die Bandstruktur von P1 verdeutlicht dies.

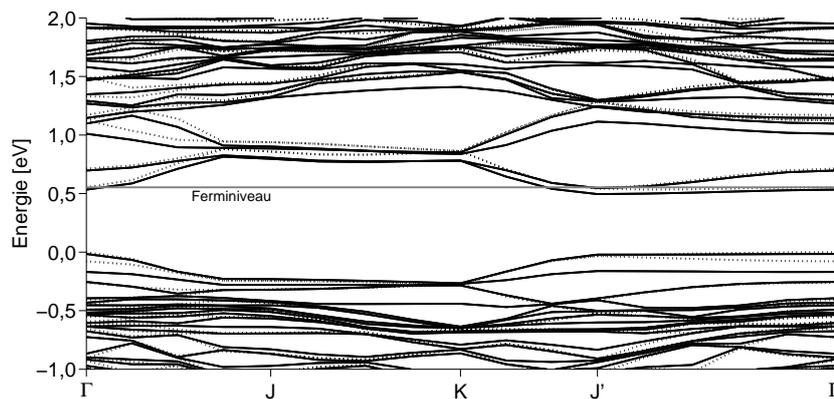


Abbildung 6.9: Vergleich der LDA+GdW Bandstrukturen des Systems mit der Phosphorfehlstelle an Position 1 (—) und reinem Silizium (· · ·). Beide Bandstrukturen sind auf den unteren Rand der Bandlücke des reinen Siliziums genullt. Eingezeichnet ist das Fermi-niveau des Phosphorfehlstellensystems, um die Teilbesetzung des Leitungsbandes zu verdeutlichen.

Eingezeichnet sind die Siliziumbandstruktur als gepunktete Linien, die Bandstruktur von P1 als durchgezogene schwarze Linie und das Fermi-niveau von P1 als graue Linie. Die teilbesetzten Bänder werden zwischen J und K um ca. 0,1 eV nach unten gezogen. Die Bandlücke bleibt erhalten, auch in den unbesetzten Bändern lassen sich nur geringfügige Unterschiede finden. Unterhalb der Bandlücke sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen.

Auf die Bandstruktur hat ein Phosphoratom an Position 1 nur einen geringen Einfluss, obwohl die Oberflächenbänder vor allem auf Position 1 lokalisiert sind (vgl. Kapitel 6.6.1, Abbildung 6.20). Man erwartet daher, dass ein Austausch dieses Atoms einen größeren Einfluss hat, zumal dies bei P2 der Fall ist.

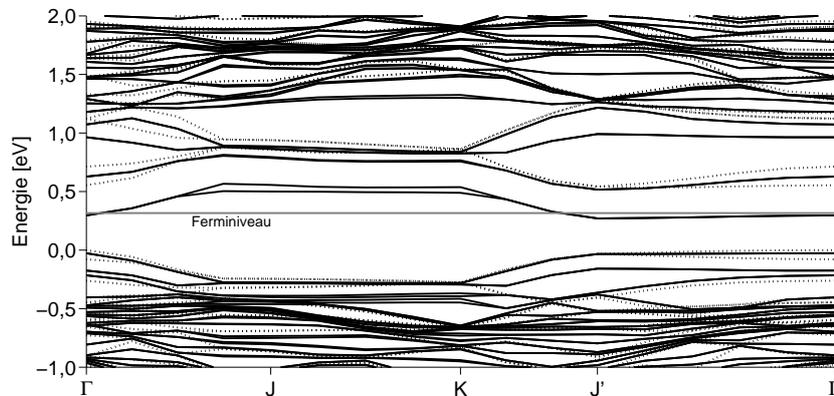


Abbildung 6.10: Vergleich der LDA+GdW Bandstrukturen des Systems mit der Phosphorfehlstelle an Position 2 (—) und reinem Silizium (· · ·). Beide Bandstrukturen sind auf den unteren Rand der Bandlücke des reinen Siliziums genullt. Eingezeichnet ist das Fermi-niveau des Phosphorfehlstellensystems, um die Teilbesetzung des Leitungsbandes zu verdeutlichen.

Wie bei P1 finden sich bei den besetzten Bändern kaum Unterschiede zwischen P1 und Si. Bei den Bändern oberhalb der Bandlücke zeigt sich ein massiver Einfluss. Die teilbesetzten Bänder werden um 0,3 eV nach unten gezogen und bilden damit fast ein eigenes Band innerhalb der Bandlücke.

Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Bänder nahe oberhalb der Bandlücke auf Position 2 lokalisiert sind (vgl. Abbildung 6.21). Ein Austausch des Siliziums durch Phosphor könnte daher diese Veränderung erklären, andererseits hat der Austausch bei P1 keinen sichtbaren Einfluss.

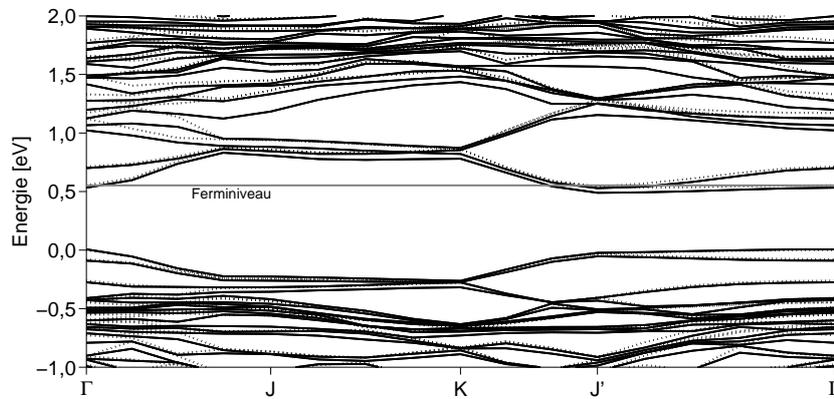


Abbildung 6.11: Vergleich der LDA+GdW Bandstrukturen des Systems mit der Phosphorfehlstelle an Position 3 (—) und reinem Silizium (· · ·). Beide Bandstrukturen sind auf den unteren Rand der Bandlücke des reinen Siliziums genullt. Eingezeichnet ist das Fermi-niveau des Phosphorfehlstellensystems, um die Teilbesetzung des Leitungsbandes zu verdeutlichen.

Die Unterschiede der Bandstrukturen von P3 und Si sind minimal, ein Einfluss des Phosphors lässt sich im betrachteten Bereich nicht ausmachen.

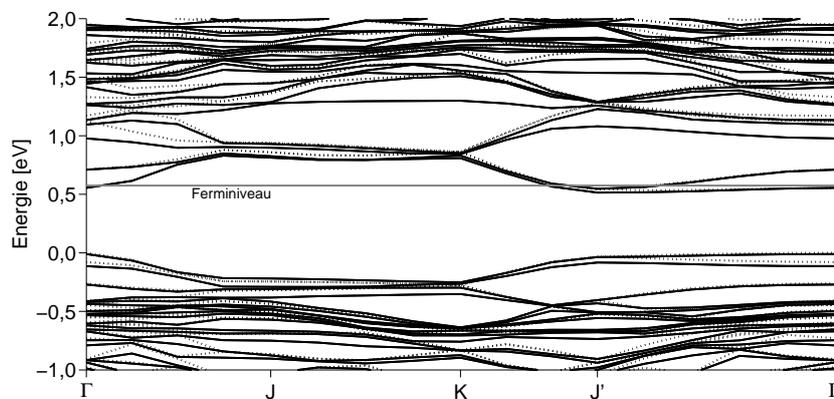


Abbildung 6.12: Vergleich der LDA+GdW Bandstrukturen des Systems mit der Phosphorfehlstelle an Position 4 (—) und reinem Silizium (· · ·). Beide Bandstrukturen sind auf den unteren Rand der Bandlücke des reinen Siliziums genullt. Eingezeichnet ist das Fermi-niveau des Phosphorfehlstellensystems, um die Teilbesetzung des Leitungsbandes zu verdeutlichen.

Wie schon bei P4 verändert eine Dotierung an Position 4 die Bandstruktur nur wenig.

Da sowohl Position 3 und 4 keine große Beteiligung an den hier betrachteten Bändern haben, waren diese Ergebnisse zu erwarten. Da in der DFT unbesetzte Zustände wie zusätzliche Elektronen berechnet und dies für Bänder nahe der Bandlücke eine gute Näherung darstellt, zeigt sich, dass die zusätzliche Kernladung keinen großen Einfluss auf die Bandstruktur hat.

Ungeklärt bleibt, warum sich P1 und P2 bei gleichen Umständen völlig unterschiedlich verhalten. Die besetzten Bänder scheinen vom Silizium dominiert zu werden, sodass hier der Ersatz durch ein anderes Atom nicht ausreicht, um die Bandstruktur zu beeinflussen. Bei P2 scheint der Austausch des Siliziumatoms mit dem größten Einfluss an den veränderten Bändern und die Teilbesetzung derselben in Kombination für eine Veränderung auszureichen.

6.4 Projizierte Zustandsdichte

SIESTA bietet die Möglichkeit die Zustandsdichte orts aufgelöst darzustellen. Hierbei wird die von SIESTA berechnete totale Zustandsdichte auf die numerischen Orbitale abgebildet. Dieses Verfahren wird Projected Density Of States (PDOS) genannt. Engt man das Energieintervall für die DOS auf einen Zustand ein, erhält man eine Auflistung aller Orbitale mit einer Gewichtung für den gewählten Zustand.

Da die Form und Position der Orbitale bekannt ist, lässt sich so eine orts aufgelöste Zustandsdichte berechnen. In dieser Arbeit wurden die Zustände an 24 gleichmäßig verteilten k-Punkten gemittelt, außerdem wird die PDOS nur atom aufgelöst berechnet, das heißt die Anteile jedes Atoms am jeweiligen Zustand werden aus den Daten berechnet. Mit diesem Verfahren kann ermittelt werden, wo sich bestimmte Zustände aufhalten und wie dies durch die Phosphorfehlstelle beeinflusst wird.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Auswertung der PDOS dargestellt. Hierbei wurden die PDOS für das phosphordotierte System mit dem System mit gleicher Struktur, aber nur aus Silizium bestehend, verglichen, also zum Beispiel P1 mit SiP1 und nicht mit dem relaxierten Siliziumsystem. Dies geschieht, um die Einflüsse der Kernpositionen, wie in Kapitel 5.2 diskutiert, auszuschließen.

Es wird also jeweils der Vergleich zweier Systeme betrachtet, also die relative Änderung der PDOS. Findet sich in einem phosphordotierten System für ein bestimmtes Atom der gleiche Anteil wie beim reinen Silizium, wird ein Wert von 1 angegeben. Ist die Amplitude des jeweiligen Zustandes am betrachteten Atom höher, ergibt sich ein Wert größer 1 und bei geringerer Amplitude entsprechend ein Wert kleiner 1.

6.5 Erläuterung der Darstellung

Für die Darstellung des Vergleichs der PDOS wurde ein Format gewählt, dass anhand der Abbildung 6.13 gezeigt und erläutert wird.

Im oberen Teil findet sich eine farbkodierte Darstellung der ausgewählten Zustände. Jeder Block stellt eine (2x1)-Einheitszelle dar, die einzelnen Blöcke zeigen die drei Schichten zu je vier Atomen. Jedes Atom wird durch eine Fläche abgebildet, wobei die Wasserstoffatome zur Absättigung am unteren Ende des Slabs nicht dargestellt werden.

Die Zellen sind analog zu Abbildung 4.16 durchnummeriert. Eingezeichnet sind in Zelle 1 die Positionen 1 bis 4 (vgl. Abbildung 5.1), die die oberste Lage darstellt, in der sich auch die Phosphorfehlstelle befindet. Die Struktur der anderen Zellen ist jeweils mit der ersten Zelle identisch. Die Blöcke in x-Richtung stellen die Pandeykette dar, die Zeile oberhalb die benachbarte Kette.

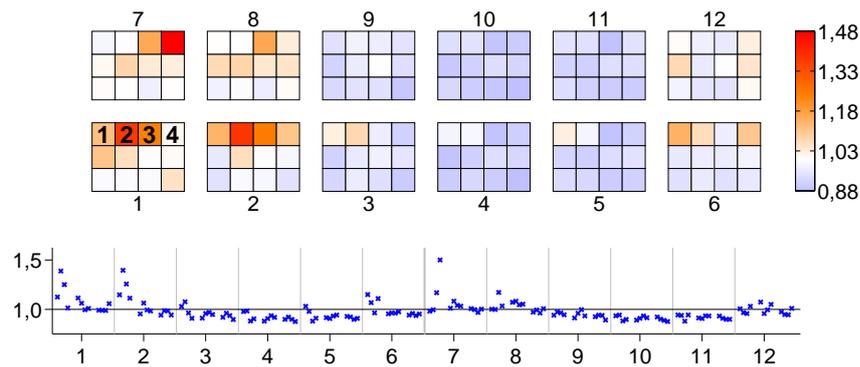


Abbildung 6.13: Erklärtafel für die Darstellung der Ergebnisse aus den Berechnungen der projizierten Zustandsdichte (PDOS). Die obere Zeile zeigt atom aufgelöst und farbkodiert die Verteilung der Besetzung der ausgewählten Zustände. Die untere Zeile zeigt die gleichen Informationen als Graph aufgetragen. Weiteren Details der Darstellung sind im Text beschrieben.

Im unteren Teil der Grafik werden die gleichen Daten noch einmal anders dargestellt. Jeweils 12 Atome befinden sich in einer Einheitszelle, die hier durch graue Linien voneinander getrennt und auf der x-Achse von 1 bis 12 durchnummeriert sind. Innerhalb einer Zelle sind die Atome der Position 1 bis 12 von links nach rechts aufgetragen. Die obere Lage entspricht damit den vier linken Punkten, die mittlere Lage den vier mittleren und entsprechend finden sich die vier Atome der unteren Lage rechts wieder. Auch hier werden die 24 Wasserstoffatome nicht aufgetragen und somit enthält die Abbildung 144 Atome.

Bei den Systemen mit Phosphordotierung ist auf der y-Achse die relative Veränderung zu reinem Silizium für das jeweilige Atom eingezeichnet. Bei keiner Veränderung liegt der Wert bei 1, bindet sich der Zustand mehr an diesem Atom, ist er größer als 1, ansonsten kleiner.

6.6 Auswertung der PDOS

In diesem Kapitel wird mit Hilfe der PDOS analysiert, welchen Einfluss das Phosphoratom auf die elektronischen Zustände hat. Um einen Vergleichswert zu erhalten, wird zunächst die räumliche Verteilung der Zustände bzw. Bänder in reinem Silizium betrachtet. Viele Bänder lassen sich hierbei zu Gruppen zusammenfassen, da sie sich ähnlich im System verteilen. Mit der Verteilung ist immer gemeint, welche Orbitale wie stark an jeweiligen Zustand beteiligt sind. Da in diesem Abschnitt alle Orbitale für ein Atom zusammen gefasst werden, wird dies hier häufig direkt als Atom bezeichnet, gemeint sind die jeweiligen Orbitale der Valenzelektronen. Die Amplitude eines Zustandes oder Bandes meint hierbei das gleiche.

Da das System 144 Siliziumatome, bei denen SIESTA die vier Valenzelektronen berücksichtigt, und 24 Wasserstoffatome enthält, sind die ersten 600 Bänder besetzt. Außerdem werden noch die 50 untersten unbesetzten Bänder betrachtet.

6.6.1 Reines Silizium

Die Farbskala ist einheitlich für das gesamte Unterkapitel gewählt, das heißt in den Bildern 6.14 bis 6.23 liegt eine absolute Skala vor. Da nicht wie im Beispiel im vorangegangenen Kapitel 6.5 ein Vergleichswert vorliegt, sondern reines Silizium betrachtet wird, ist die Summe über alle Atome auf 1 normiert. Damit liegt der Durchschnittswert pro Atom bei ca. 0,007. Hier wird nicht das relaxierte System aus Silizium gezeigt, sondern exemplarisch das SiP1 System dargestellt, da die Phosphorsysteme jeweils mit dem System aus Silizium in Phosphorstruktur verglichen werden. In SiP1 sind nicht alle Zellen identisch, vor allem die Einheitszelle 1 hat die in Kapitel 5 beschriebene abweichende Struktur.

Es sollten sich daher in dieser Zelle leichte Veränderungen bei der Besetzung im Vergleich mit den anderen Zellen zeigen. In den tieferen Bändern verhalten sich viele Bänder gleich und werden daher in größeren Gruppen als in der Nähe der Bandlücke (600 - 601) betrachtet.

Bei dem reinen Silizium ist auf der y-Achse der normierte Anteil des jeweiligen Atoms am gezeigten Zustand aufgetragen, das heißt hier kann ein Wert zwischen 0 und 1 angenommen werden.

Bänder 1 – 250

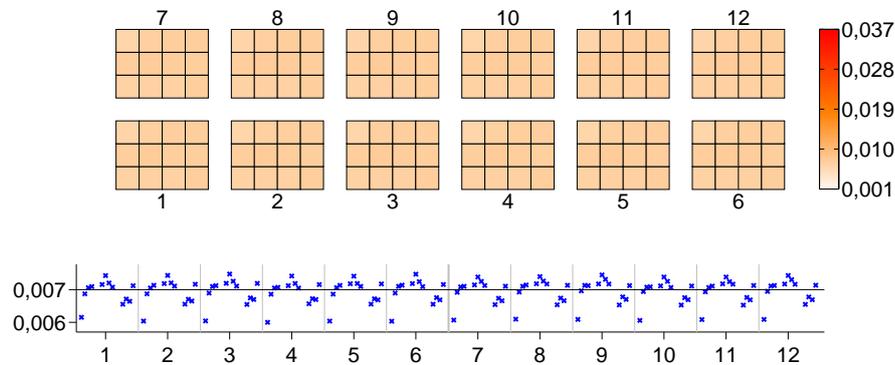


Abbildung 6.14: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 1 bis 250.

Bei den Bändern 1 bis 250 (Abbildung 6.14) verteilt sich der Zustand fast homogen über alle Einheitszellen. In Einheitszelle 1 kann man bei Position 1 einen leicht höhere Amplitude erkennen.

Die Zustände haben in der untersten Schicht und vor allem auf Position 1 eine geringere Amplitude. Die Unterschiede sind allerdings sehr klein, sodass hier von einer gleichmäßigen Verteilung gesprochen werden kann.

Bänder 251 – 300

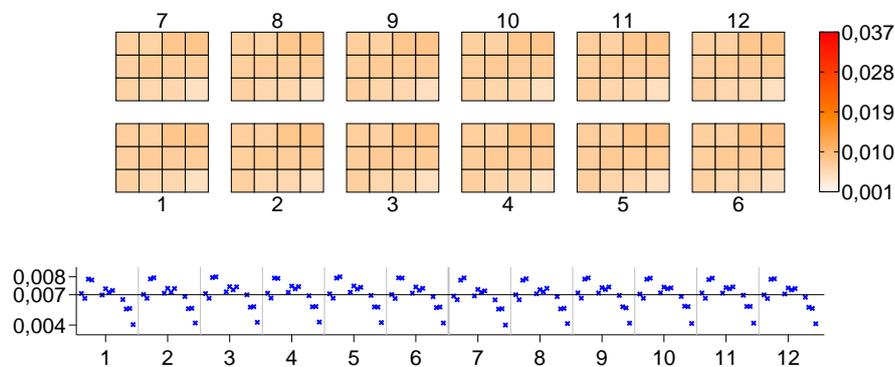


Abbildung 6.15: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 251 bis 300.

Bei den Bändern 251 bis 300 (Abbildung 6.15) liegt in den beiden oberen Schichten wieder eine homogene Verteilung vor, die Zustände befinden sich

ein wenig mehr bei Position 3 und 4. In der unteren Schicht ist ein deutlicher Abfall von links nach rechts zu erkennen.

Bänder 301 – 350

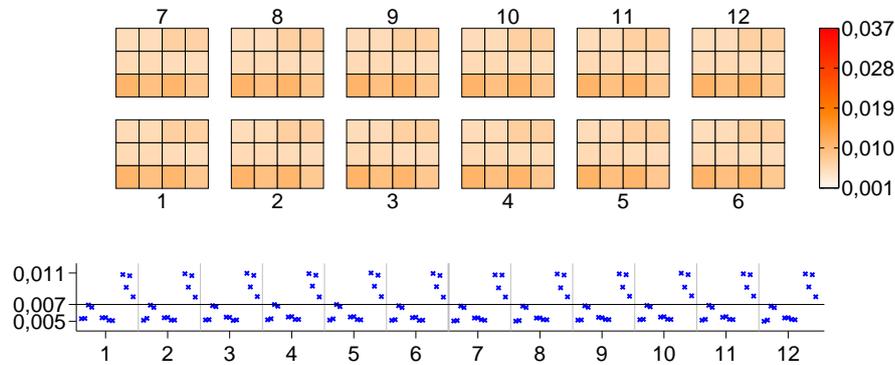


Abbildung 6.16: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 301 bis 350.

In den Bändern 301 bis 350 (Abbildung 6.16) ist zum ersten Mal ein klares Ungleichgewicht in der räumlichen Verteilung zu sehen, da die Werte stärker vom Mittelwert von 0,007 abweichen.

Die Zustände sind deutlich in der unteren Schicht gebunden. Wie zuvor sind die Zustände auch bei Position 3 und 4 ein wenig präsenter.

Bänder 351 – 550

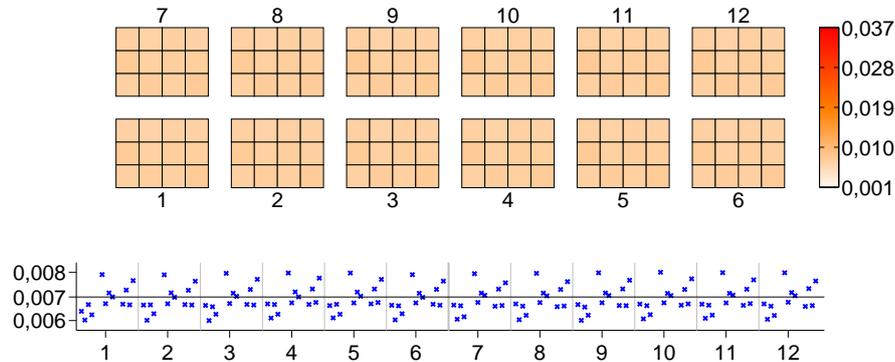


Abbildung 6.17: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 351 bis 550.

Es folgt der nächste Block aus 200 Bändern (Abbildung 6.17), die sich gleich

verhalten und deren Amplitude sich gleichmäßig über alle Atome verteilt. Sie sind stärker auf der mittleren Schicht vorhanden und weniger auf Position 2 und 3, die Abweichungen sind aber minimal.

Bei dem Block der Bänder von 551 bis 650, das heißt die oberen 50 besetzten und unteren 50 unbesetzten Bänder, verhalten sich die Zustände unterschiedlicher, weshalb hier kleinere Blöcke gewählt wurden.

Bänder 551 – 570

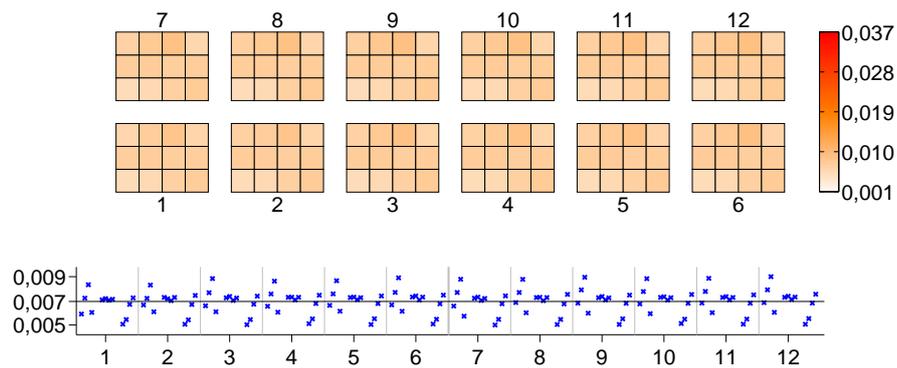


Abbildung 6.18: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 551 bis 570.

Die Bänder 551 bis 570 (Abbildung 6.18) sind weniger auf der unteren Schicht, dafür mehr in der oberen, insbesondere auf Position 3, zu finden. Insgesamt liegt aber eine sehr gleichmäßige Verteilung vor. In den Zellen 1 und 2 kommt die Veränderung der Struktur zum Tragen, hier erkennt man eine andere Verteilung als in den übrigen Zellen.

Bänder 571 – 590

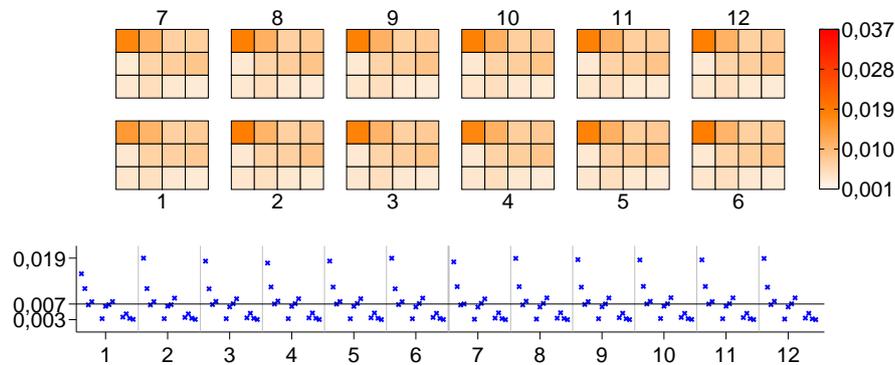


Abbildung 6.19: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 571 bis 590.

Bei den Bändern 571 bis 590 (Abbildung 6.19) nahe der Bandlücke bildet sich nun eine deutliche räumliche Zentrierung heraus, die Zustände sind stark auf Position 1 und seine Nachbarn auf Position 2 gebunden. Betrachtet man nur die Position 1 erkennt man außerdem eine Verteilung entlang der Pandeykette. Die Zelle 1, die eine andere Struktur aufweist, bildet hier eine Art Unterbrechung der Kette. Am Rand dieses Kettenstücks ist die Amplitude höher als in der Mitte. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der oberen Zeile.

Auffällig ist die Verteilung in der ersten Zelle. Dort ist die stärkere Amplitude an Position 1 weniger deutlich als in den anderen Zellen.

Bänder 591 – 600

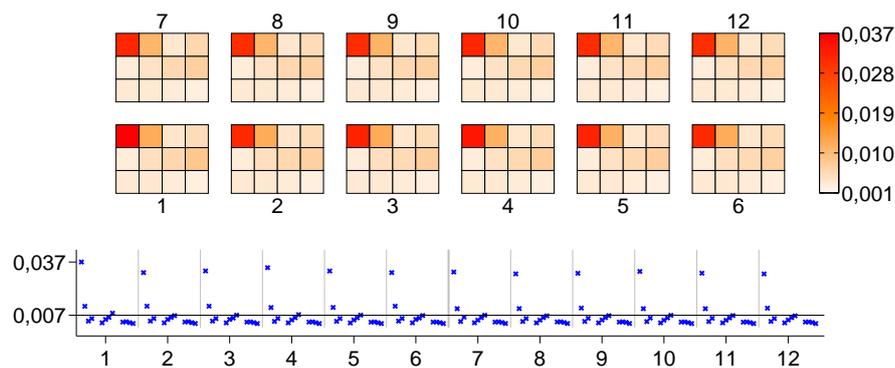


Abbildung 6.20: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 591 bis 600.

Die Bänder 591 bis 600 (Abbildung 6.20) stellen die Oberflächenzustände dar, die zu etwa 44% auf Position 1 zu finden sind, ein doppelt so hoher Wert wie in Abbildung 6.19. Hier ist die Position 1 in der ersten Zelle höher besetzt als in den anderen Zellen. Entlang der Pandeykette zeigt sich wie in den tieferen Bändern ein ähnliches, wellenartiges Verhalten.

Bei den tieferen besetzten Bändern zeigt sich damit eine Gleichverteilung im Kristall, die Bänder nahe der Bandlücke, deren Verhalten durch die Oberfläche beeinflusst wird, zeigen eine deutlich stärkere Amplitude an Position 1. Wie die Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt haben, werden diese durch Dotierung mit Phosphor besonders beeinflusst. Ein ähnliches Verhalten wird daher auch für die PDOS erwartet.

Zunächst werden aber noch die unbesetzten Bänder des reinen Siliziums betrachtet.

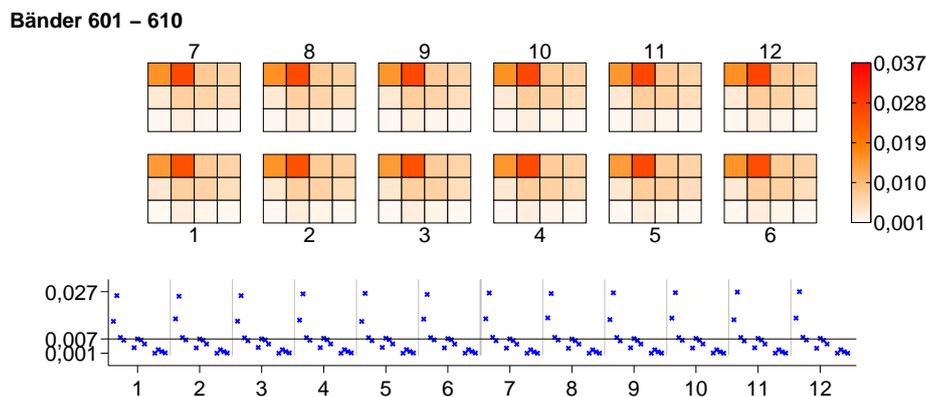


Abbildung 6.21: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 601 bis 610.

Die Bänder 601 bis 610 (Abbildung 6.21) nahe der Bandlücke sind auch an die Oberfläche gebunden. Auffällig ist hier, wie schon in [48] beschrieben, dass besonders Position 2 und weniger Position 1 beteiligt ist.

Wie bei den besetzten Bändern trägt hier die untere Schicht zu diesen Zuständen so gut wie gar nicht bei.

Bänder 611 – 640

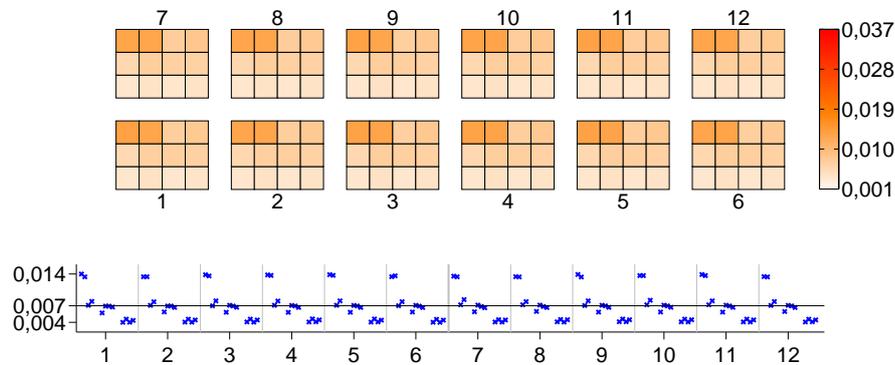


Abbildung 6.22: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 611 bis 640.

Bei den Bändern 611 bis 640 (Abbildung 6.22), weiter entfernt von der Bandlücke zeigt sich das gleiche Verhalten in abgeschwächter Form. Die untere Schicht ist fast nicht, die mittlere Schicht durchschnittlich und die Positionen 1 und 2 sind gleichwertig stärker beteiligt als der Rest der Atome.

Bänder 641 – 650

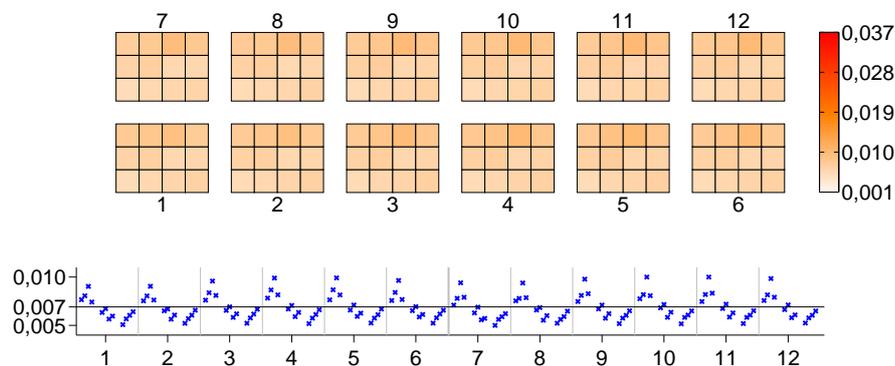


Abbildung 6.23: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für reines Silizium für die Bänder 641 bis 650.

Entfernt man sich noch weiter von der Bandlücke (Bänder 641 bis 650, Abbildung 6.23) schwächt sich dieses Verhalten noch weiter ab. Wie bei den besetzten Bändern geht die Amplitude in eine homogene Verteilung über. Damit spiegelt sich das Verhalten der besetzten in den unbesetzten Bändern wider.

Fazit

Im reinen Silizium hat damit vor allem die Oberfläche und die von ihr generierten Zustände, die im Volumenkristall nicht vorliegen, einen großen Einfluss auf die Verteilung. Die Zustände nahe der Bandlücke sind stark an die Oberflächenatome gebunden, besonders die Positionen 1 und 2, die am höchsten aus der Oberfläche hervorsteigen. Die übrigen Bänder verteilen sich gleichmäßig im gesamten Kristall.

Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich damit, wie sich die Dotierung mit Phosphor auf diese Verteilung auswirkt. Hierbei ist immer die relative Veränderung zum reinen Silizium gemeint, sodass auch eine kleine relative Veränderung eine größere absolute Veränderung bedeuten kann als eine große relative Veränderung an anderer Stelle. Die relative Darstellung hat sich aber im Vergleich als die geeignetere herausgestellt, da hierbei der Einfluss der Fehlstelle deutlicher wird.

6.6.2 P1 im Vergleich zu SiP1

Zunächst wird das Verhalten der Fehlstelle an Position 1 ausgewertet. Hierbei ist wie schon in 6.5 beschrieben zu beachten, dass hier der Vergleich von P1 zu SiP1 gezeigt wird. Wenn ein Atom in beiden Systemen gleich zu einem Band beiträgt, hat es in dieser Darstellung einen Wert von 1. Die Farbskala gilt hier nur für jede Abbildung und nicht für das gesamte Kapitel.

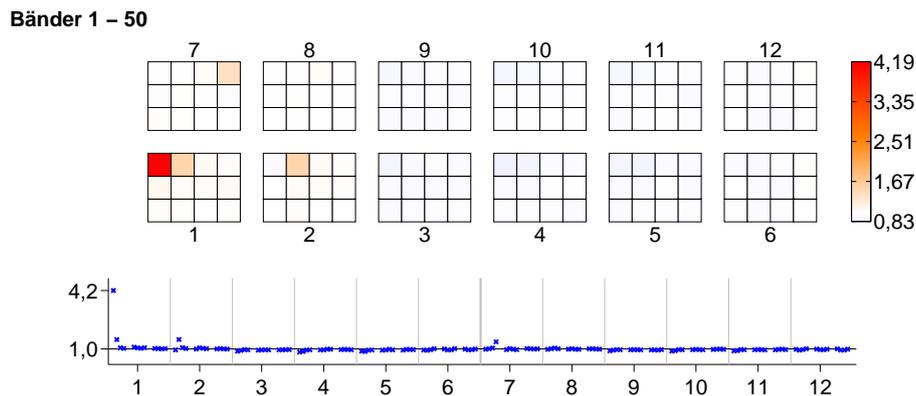


Abbildung 6.24: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 1 bis 50.

In den tiefsten von SIESTA berechneten Bändern 1 bis 50 (Abbildung 6.24) zeigt sich schon ein deutlicher Unterschied. Man sieht eine stärkere Amplitude des Zustandes beim Phosphoratom, während die anderen Atome ähnlich wie in reinem Silizium beteiligt sind. Hier ist noch keine Beeinflussung zu sehen, allerdings lassen sich konkrete Bänder nun einem Atom zuordnen, was bei den Zuständen, die vom Silizium erzeugt werden, nicht der Fall ist.

Bänder 51 – 250

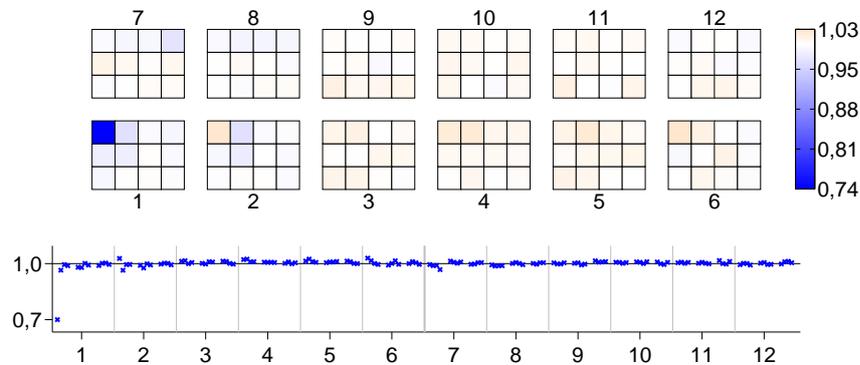


Abbildung 6.25: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 51 bis 250.

Dies zeigt sich auch bei den nächsten Bändern 251 bis 400 (Abbildung 6.26). Während die Amplitude bei den Siliziumatomen gleich ist, ist Phosphor deutlich weniger beteiligt. Diese Zustände werden nicht vom Phosphor erzeugt und sind damit dort auch nicht vorhanden.

Bänder 251 – 400

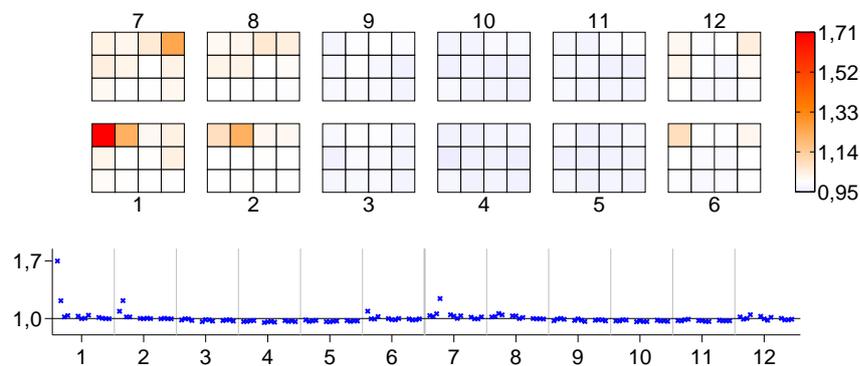


Abbildung 6.26: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 251 bis 400.

Danach folgt ein Block der Bänder 251 bis 400 (Abbildung 6.26) mit Zuständen, die dem Phosphor zugeordnet werden können. Stärker als bisher erfolgt hier auch ein Einfluss auf die Nachbarn in Zelle 2 und 7, bei denen die Beteiligung auch ansteigt.

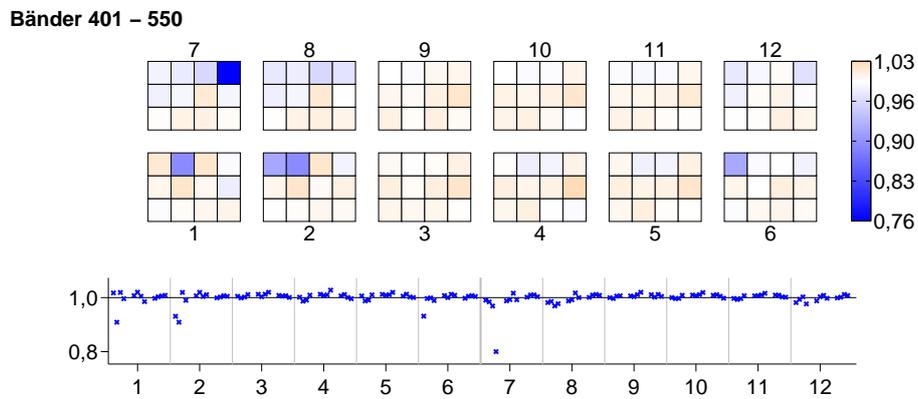


Abbildung 6.27: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 401 bis 550.

Bei den Zuständen 401 bis 550 (Abbildung 6.27) zeigt sich ein Einfluss des Phosphors, der nicht mehr durch Zuordnung der Zustände erklärt werden kann. Der Phosphor trägt hier gleich viel zu den Zuständen wie Silizium an der gleiche Stelle bei, seine direkten Nachbarn sind weniger beteiligt. In Zelle 7 trägt das Silizium an Position 4 weniger bei. Warum dies der Fall ist, ist allerdings unklar.

Die Bänder in der Nähe der Bandlücke sollten den Einfluss des Phosphors am deutlichsten zeigen, da die Zustände in reinem Silizium schon in der oberen Schicht die größte Amplitude haben und sich hier auch in der Bandstruktur der größte Einfluss gezeigt hat.

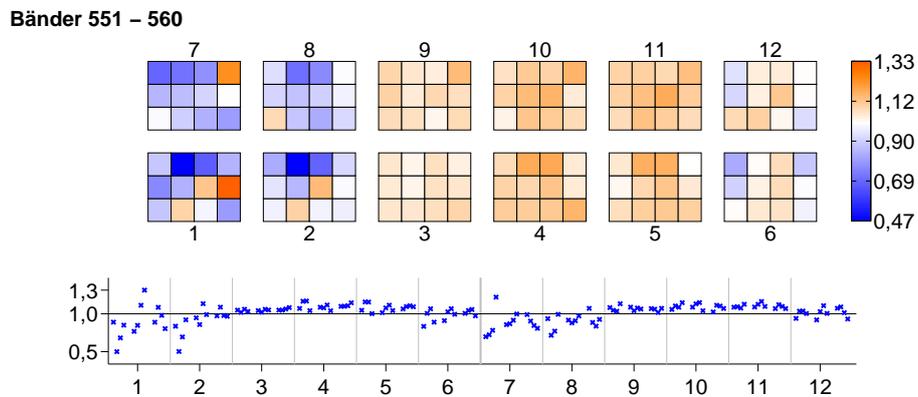


Abbildung 6.28: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 551 bis 560.

Bei den Bändern 551 bis 560 (Abbildung 6.28) zeigt sich am Phosphor selbst kaum Veränderung, allerdings hat er großen Einfluss auf seine Umgebung. Die Zustände werden vom Phosphor weggedrückt und verteilen sich auf die weiter entfernten Atome. Entlang der Pandeykette zeigt sich eine wellenförmige Verteilung mit einem Maximum zwischen den Fehlstellen.

Auch ist ein großer Einfluss senkrecht zur Kette zu sehen, der sich bei der Strukturanalyse in 4.2.1 noch nicht gezeigt hat.

Diese Verteilung tritt in dieser Arbeit öfter auf und wird daher als „repulsive Welle“ bezeichnet (in Abbildung 6.54 ist die Welle besonders gut zu erkennen), da sie durch eine niedrigere Amplitude im Bereich der Fehlstelle verursacht wird.

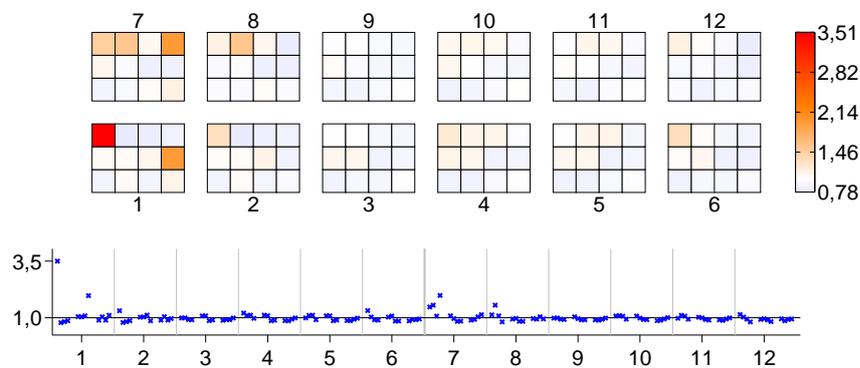
Bänder 561 – 570

Abbildung 6.29: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 561 bis 570.

Die nächsten Zustände 561 bis 570 (Abbildung 6.29) können wieder dem Phosphor zugeordnet werden. Hier ist nicht nur der Phosphor selbst, sondern auch die Atome in seiner Nähe stärker beteiligt.

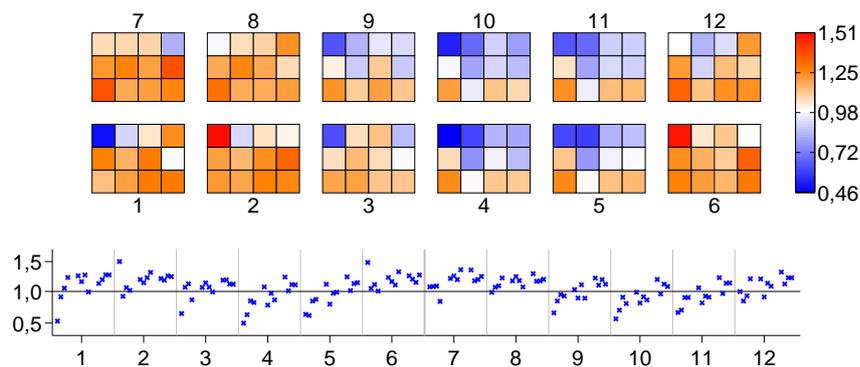
Bänder 571 – 580

Abbildung 6.30: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 571 bis 580.

Bei den Bändern 571 bis 580 (Abbildung 6.30) zeigt sich wieder ein starker Einfluss des Phosphors. Dieser trägt selbst nicht zu den Bändern bei, dies wird vor allem von den Nachbarn in der Kette in Zelle 2 und 6 übernommen. Generell zeigt sich eine Verdrängung der Zustände von der Oberfläche zu den tieferen Schichten.

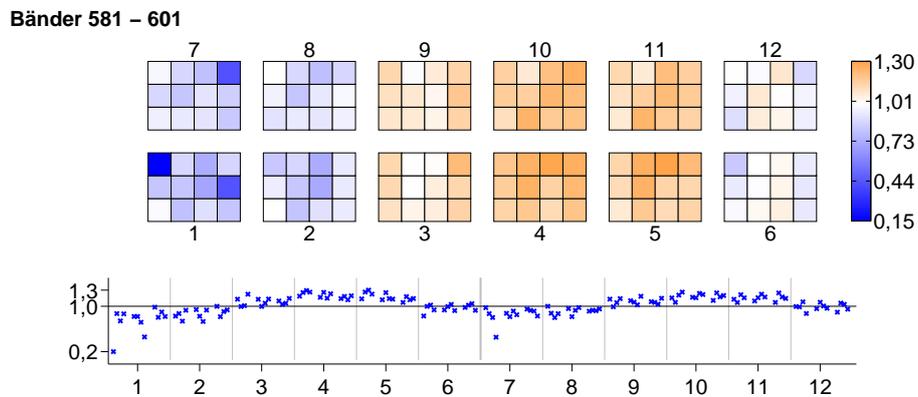


Abbildung 6.31: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 581 bis 601.

Bei den direkten Oberflächenbändern 581 bis 601 (Abbildung 6.31) zeigt sich ein Verhalten wie in Abbildung 6.28. Die Zellen um den Phosphor tragen weniger zu den Zuständen bei, dafür die Zellen in weiterer Entfernung mehr, es liegt wieder eine repulsive Welle vor.

Da durch den Phosphor ein Elektron mehr im System vorhanden ist, sind hier 601 Bänder besetzt.

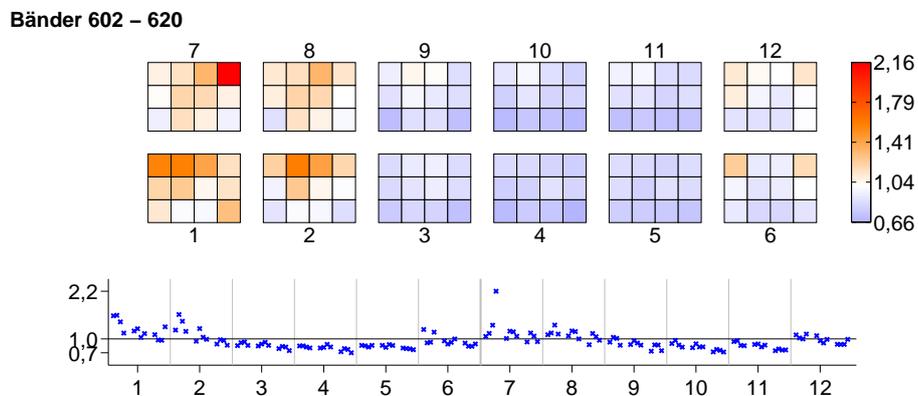


Abbildung 6.32: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 602 bis 620.

Bei den unbesetzten Bändern 602 bis 620 (Abbildung 6.32) zeigt sich ein ähnlicher Einfluss. Hier trägt der Phosphor zu den Zuständen bei, besonders

in der Umgebung sammelt sich die Besetzung an und es bildet sich eine Welle der Besetzung zwischen den Fehlstellen aus, diese hat nun aber ein Minimum. Nach 6.28 wird diese Verteilung als „attraktive Welle“ bezeichnet.

Bänder 621 – 640

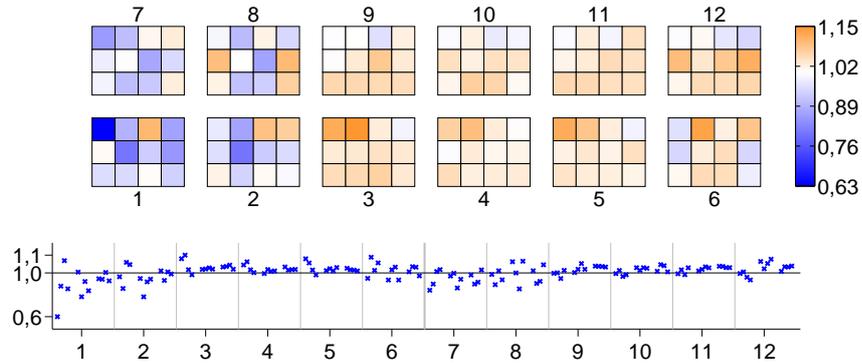


Abbildung 6.33: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 621 bis 640.

Das Phosphoratom ist an diesen Bänder 621 bis 640 (Abbildung 6.33) nicht beteiligt, was zu einer repulsiven Welle wie in Abbildung 6.28 führt.

Bänder 641 – 650

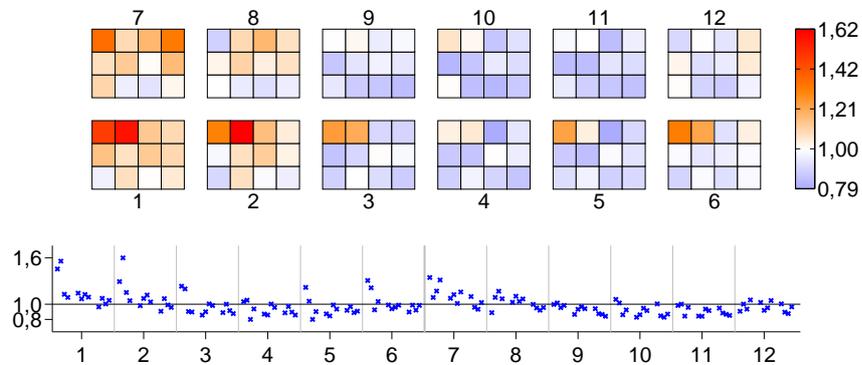


Abbildung 6.34: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P1 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 641 bis 650.

In reinem Silizium haben die Zustände 641 bis 650 (Abbildung 6.34) bei den Oberflächenatomen auch eine größere Amplitude, der Phosphor verstärkt hier den Effekt. Besonders an den Siliziumatomen auf Position 2 in den be-

nachbarten Zellen weisen die Zustände eine größere Amplitude auf.

Fazit

Die Phosphorfehlstelle hat einen großen Einfluss auf die räumliche Verteilung der Zustände. Es lässt sich deutlich erkennen zu welchen Zuständen das Phosphoratom beiträgt und zu welchen nicht. Dies zeigt sich in der Verteilung, nicht nur direkt am Phosphor. Bei den Zuständen nahe der Bandlücke hat der Phosphor einen starken Einfluss auf seine Umgebung.

Es zeigt sich auch die zu erwartende Wechselwirkung mit dem Siliziumatom an Position 4 in der Zelle 7, also der Nachbarkette, da dies der direkte Nachbar der Fehlstelle ist.

6.6.3 P2 im Vergleich zu SiP2

Als nächstes wird der Einfluss der zweiten möglichen Fehlstelle untersucht. Da es sich um das zweite Atom der Pandeykette der Einheitszelle handelt und damit eine ähnliche Position wie in P1 ersetzt wird, wird ein ähnliches Verhalten erwartet.

Bänder 1 – 50

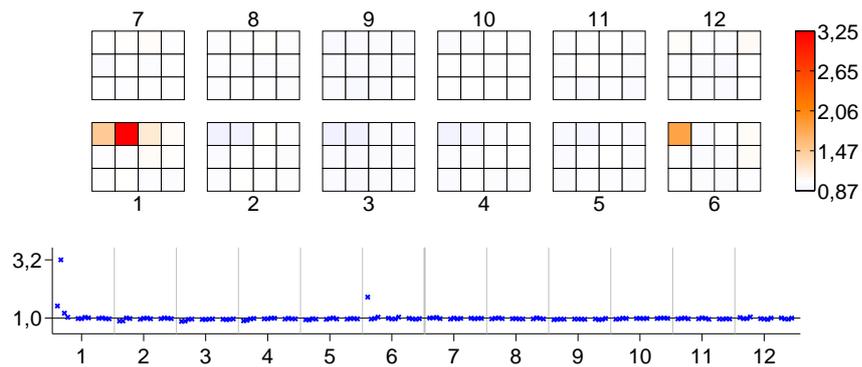


Abbildung 6.35: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 1 bis 50.

Bei den tiefen Bändern 1 bis 50 (Abbildung 6.35) ist dies der Fall. Der Phosphor ist an diesen Zuständen beteiligt und daher liegt dort eine stärkere Amplitude vor, hier natürlich an Position 2. Auch tragen die direkten Nachbarn mehr bei, was in diesem Fall Position 1 aus Zelle 1 und 6 sind, im Gegensatz zu P1, wo Position 2 in Zelle 1 und 2 die direkten Nachbarn sind (vgl. 6.24).

Bänder 51 – 250

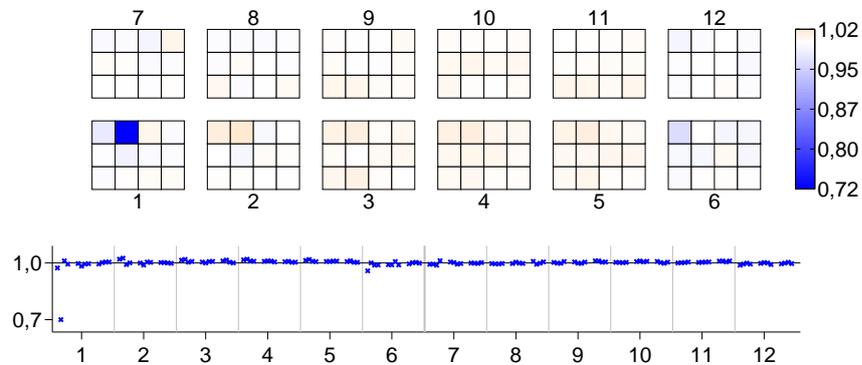


Abbildung 6.36: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 51 bis 250.

Der Block der Bänder 51 bis 250 (Abbildung 6.36) verhält sich wie im System P1. Die Zustände werden weniger bzw. nicht vom Phosphor erzeugt, der dadurch weniger beiträgt. Wie in P1 zeigt sich noch kein Einfluss auf die Amplitude der Zustände.

Bänder 251 – 400

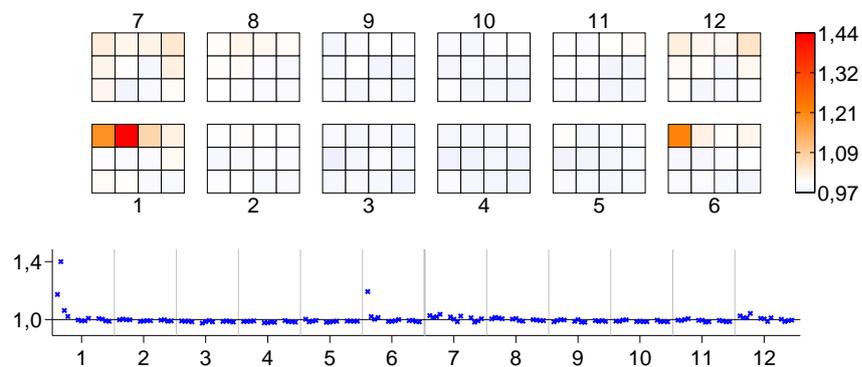


Abbildung 6.37: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 251 bis 400.

Danach folgt wie in P1 ein Block der Bänder 251 bis 400 (Abbildung 6.37) mit Zuständen, an denen der Phosphor beteiligt ist. Es liegt eine starke Amplitude beim Phosphor und seinen direkten Nachbarn vor. Hier sind die Unterschiede nur die veränderte Position der Fehlstelle.

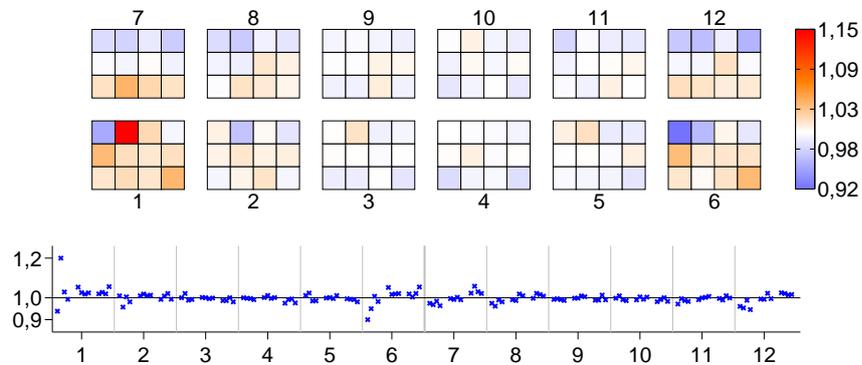
Bänder 401 – 500

Abbildung 6.38: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 401 bis 500.

Ab Band 401 bis 500 (Abbildung 6.38) zeigt der Phosphor wie in P1 einen Einfluss auf den Kristall, der sich hier allerdings anders äußert.

Das Phosphoratom trägt stärker zu diesen Zuständen bei und zieht diese Beteiligung bei seinen Nachbarn ab.

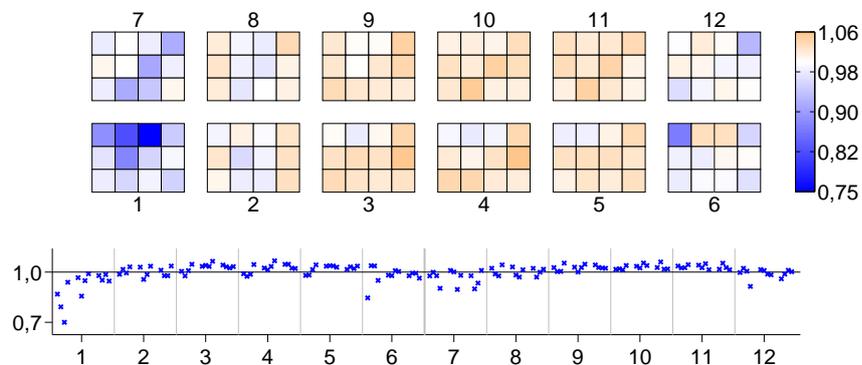
Bänder 501 – 550

Abbildung 6.39: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 501 bis 550.

Danach zeigt sich eine wellenartige Verteilung der Besetzung der Bänder 501 bis 550 (Abbildung 6.39), wie es in P1 schon nahe der Bandlücke beobachtet wurde. Hier trägt die Umgebung vom Phosphor weniger bei, zwischen den Fehlstellen liegt ein Maximum. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Kette

ohne Fehlstelle. Es liegt eine repulsive Welle wie in P1 vor.

Wie bei P1 werden auch hier die 50 Bänder ober- und unterhalb der Bandlücke genauer betrachtet, da die Bänder sich nicht in großer Stückzahl gleich verhalten.

Bänder 551 – 560

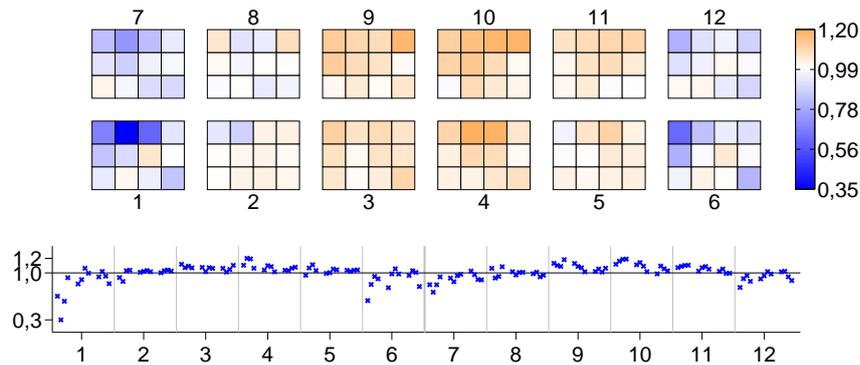


Abbildung 6.40: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 551 bis 560.

Bei den Bändern 551 bis 560 (Abbildung 6.40) zeigt sich eine ähnliche Verteilung wie in 6.39. Hier ist die Amplitude der Zustände beim Phosphor selber deutlich weniger groß. Der Rest des Kristalls zeigt sich als repulsive Welle.

Bänder 561 – 580

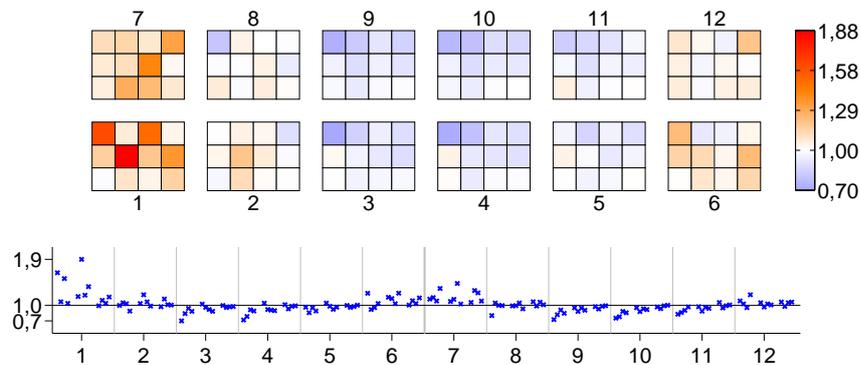


Abbildung 6.41: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 561 bis 580.

Bei den Bändern 561 bis 580 (Abbildung 6.41) liegt eine attraktive Welle

vor, wobei der Phosphor selbst nicht direkt zu der Verteilung beiträgt. Nur die direkten Nachbaratome sind deutlich stärker beteiligt, was durch den Phosphor bewirkt wird.

Bänder 581 – 601

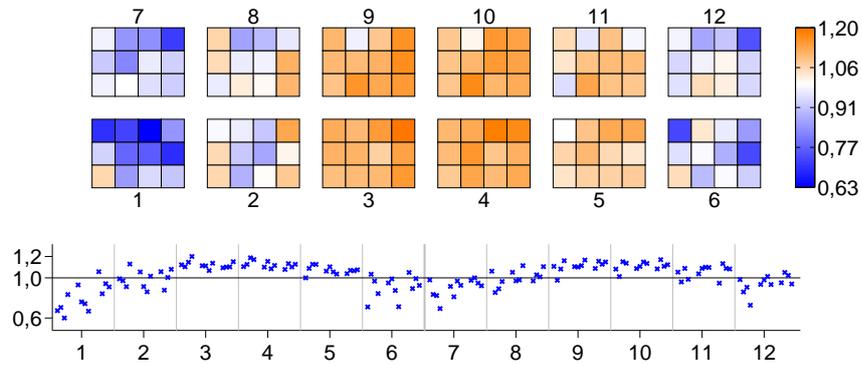


Abbildung 6.42: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 581 bis 601.

Wie schon in P1 trägt der Phosphor nicht zu den besetzten Oberflächenbändern 581 bis 601 (Abbildung 6.42) bei. Fast die gesamten Nachbarzellen um das Phosphoratom haben eine deutlich geringere Besetzung als reines Silizium und es bildet sich eine repulsive Welle aus.

Dieser Einfluss ist so stark, dass er sich über die direkten Nachbarn auf Position 4 in Zelle 7 auswirkt. Diese Wechselwirkung über die direkten Nachbarn hinaus zwischen den Ketten bleibt in P2 bestehen, ist hier aber deutlich schwächer ausgeprägt.

Bänder 602 – 620

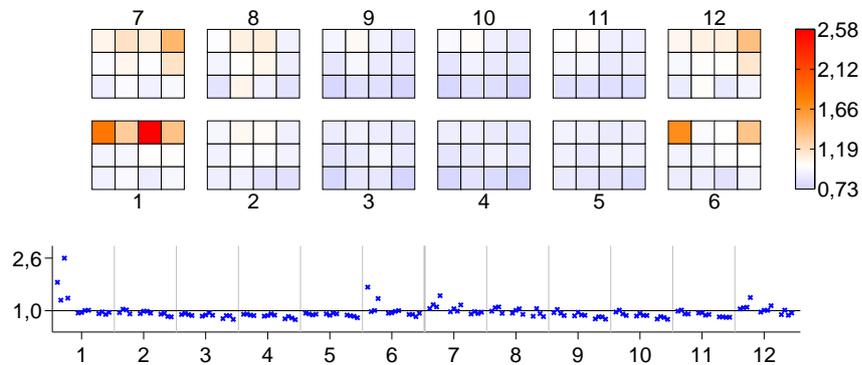


Abbildung 6.43: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 602 bis 620.

Bei den unbesetzten Oberflächenbändern 602 bis 620 (Abbildung 6.43) zeigt sich das gleiche Verhalten wie in P1. Der Phosphor beeinflusst seine Umgebung, die dann verstärkt an diesen Zuständen beteiligt ist.

Bänder 621 – 640

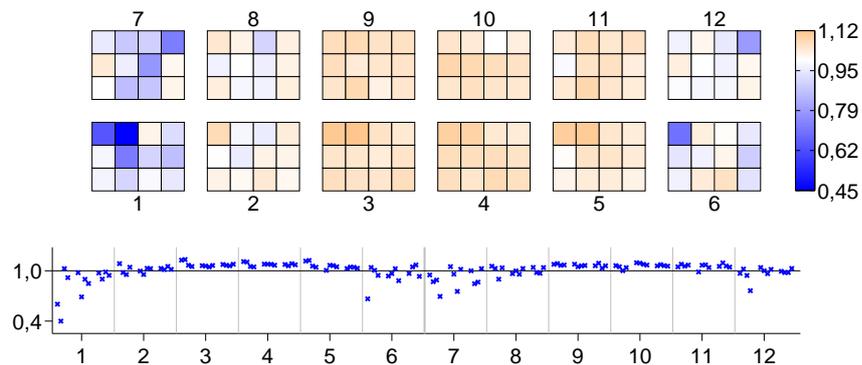


Abbildung 6.44: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 621 bis 640.

Der Block der Bänder 621 bis 640 (Abbildung 6.44) ist gekennzeichnet durch eine geringere Amplitude beim Phosphor. Der Einfluss auf die Umgebung ist schwächer als bei P1 (Abbildung 6.33), es bildet sich aber ebenfalls eine repulsive Welle aus.

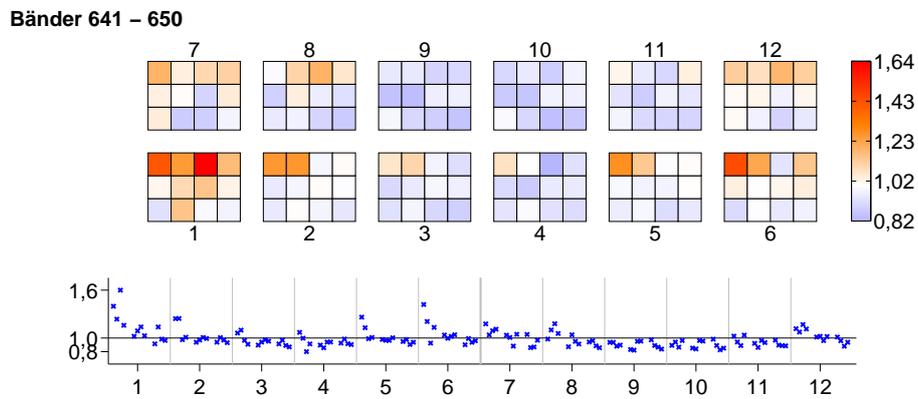


Abbildung 6.45: Darstellung der Ergebnisse der PDOS Berechnungen für P2 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 641 bis 650.

Bei den Bändern 641 bis 650 (Abbildung 6.45) zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei 6.43, das heißt eine Ansammlung in der Umgebung des Phosphors, die aber eine größere Ausbreitung entlang der Oberfläche hat.

Fazit

Wie in P1 hat die Phosphorfehlstelle einen großen Einfluss auf die räumliche Verteilung der Zustände. Bei den tieferen Bändern lässt sich die Beteiligung des Phosphors klar erkennen. Nahe der Bandlücke zeigt der Phosphor den Einfluss auf den gesamten Kristall, indem er bei den Zuständen die Beteiligung der anderen Atome stark beeinflusst.

6.6.4 P3 im Vergleich zu SiP3

Nun wird der Einfluss der Fehlstelle an Position 3 betrachtet. Diese ist nicht mehr Teil der Pandeykette, weshalb nahe der Bandlücke ein anderes Verhalten als in P1 und P2 zu erwarten ist.

In den tiefen Bändern sollte es sich ähnlich verhalten, da P1 und P2 in diesem Bereich sehr ähnlich sind und der Phosphor keinen Einfluss auf seine Umgebung hat.

Bänder 1 – 50

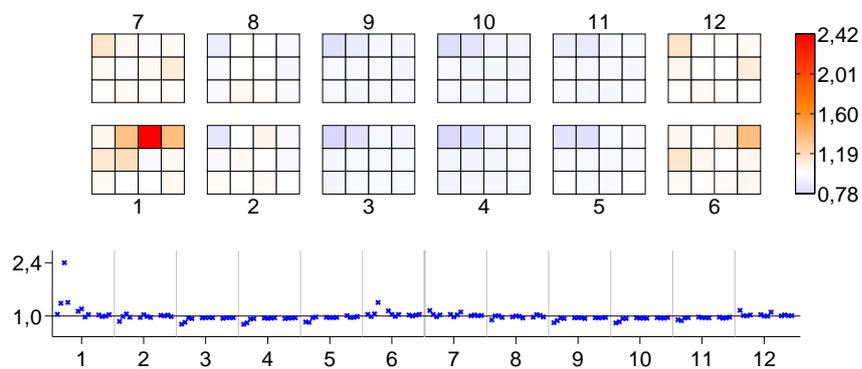


Abbildung 6.46: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 1 bis 50.

Bei den Bändern 1 bis 50 (Abbildung 6.46) zeigt sich das gleiche Verhalten, der Phosphor ist an den tiefsten Bändern beteiligt und damit ist die Amplitude der Zustände an der Position 3 im Vergleich zum Silizium größer. Diese Verteilung ist allerdings nicht so scharf abgegrenzt wie in P1 und P2.

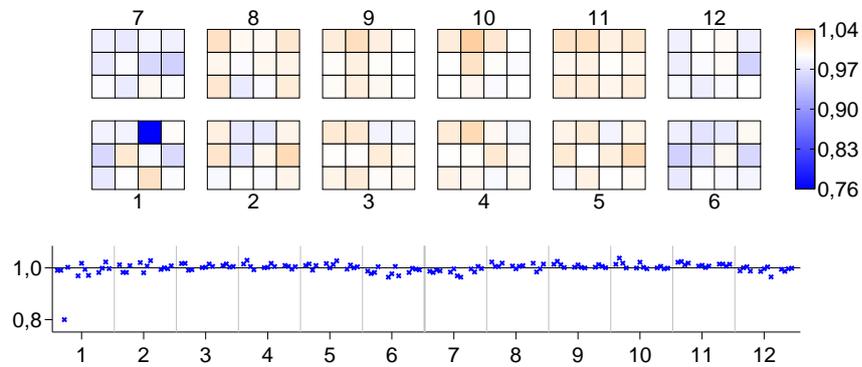
Bänder 51 – 150

Abbildung 6.47: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 51 bis 150.

Darauf folgt der Block der Bänder 51 bis 150 (Abbildung 6.47) mit weniger Beteiligung, hier liegt nur beim Phosphoratom eine Veränderung vor.

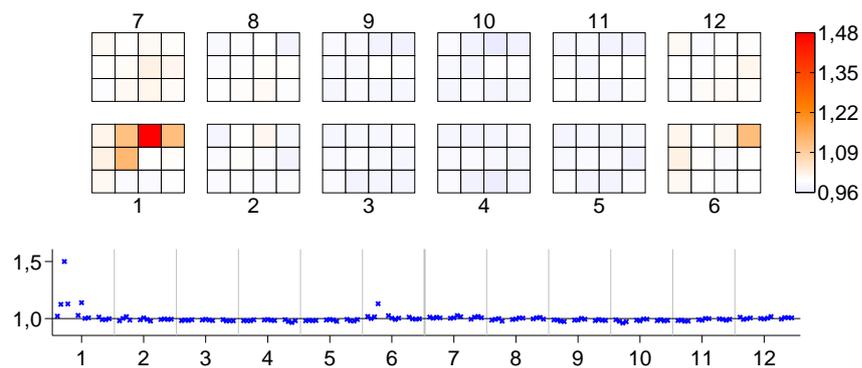
Bänder 151 – 350

Abbildung 6.48: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 151 bis 350.

Die Bänder 151 bis 351 (Abbildung 6.48) sind Volumenzustände, die auch beim Phosphor auftreten. Wie bei Abbildung 6.46 ist dies nicht so scharf auf das Phosphoratom begrenzt.

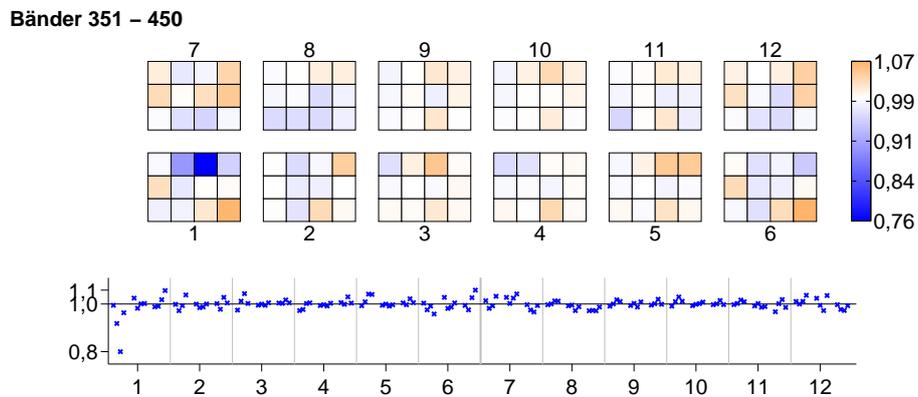


Abbildung 6.49: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 351 bis 450.

Die Amplitude der Zustände 351 bis 450 (Abbildung 6.49) ist beim Phosphor geringer, es zeigt sich aber, dass ein leichter Einfluss auf die Umgebung der Fehlstelle besteht.

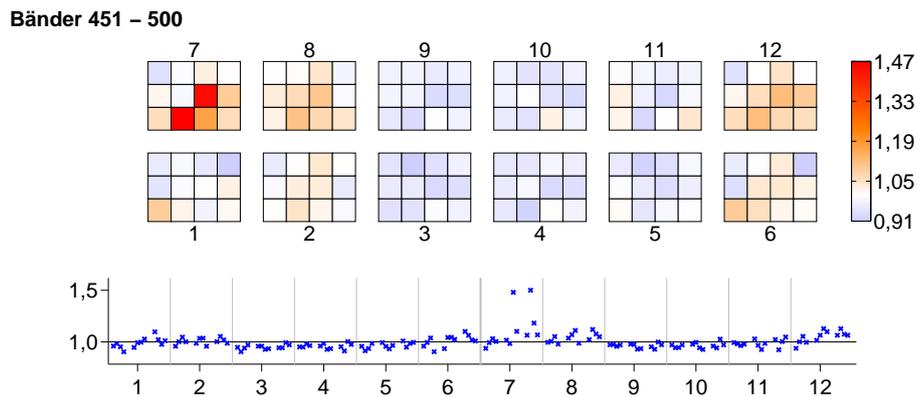


Abbildung 6.50: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 451 bis 500.

Bei den Bändern 451 bis 500 (Abbildung 6.50) zeigt sich ein Verhalten, das bisher nicht aufgetreten ist. In der Pandeykette mit Fehlstelle gibt es so gut wie keine Veränderung. In der Zelle 7, dem direkten Nachbarn zur Fehlstellenzelle in der anderen Kette, findet eine deutlich stärkere Beteiligung der Atome in den beiden unteren Schichten statt. Diese Ansammlung dehnt sich in die Nachbarzellen aus.

Dieser Einfluss ähnelt dem in P1 und P2, wie bei Abbildung 6.27 beschrieben. Hier findet auch eine Wechselwirkung mit nicht direkten Nachbarn in der anderen Pandeykette statt.

Bänder 501 – 550

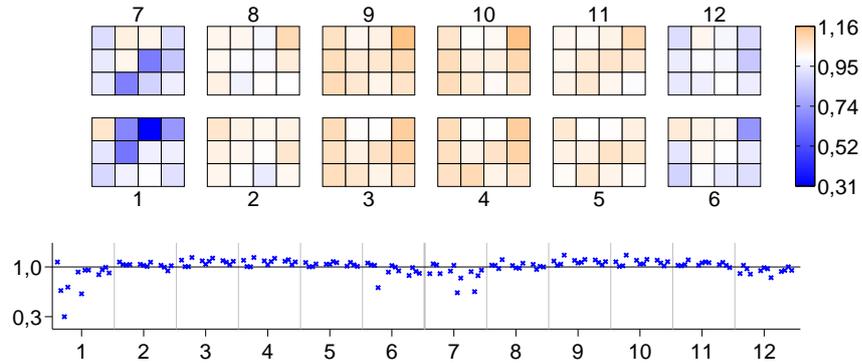


Abbildung 6.51: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 501 bis 550.

An den Bändern 501 bis 550 (Abbildung 6.51) ist der Phosphor nicht beteiligt. Es bildet sich eine repulsive Welle aus. Auch hier zeigt sich die Wechselwirkung zur Zelle 7.

Bänder 551 – 560

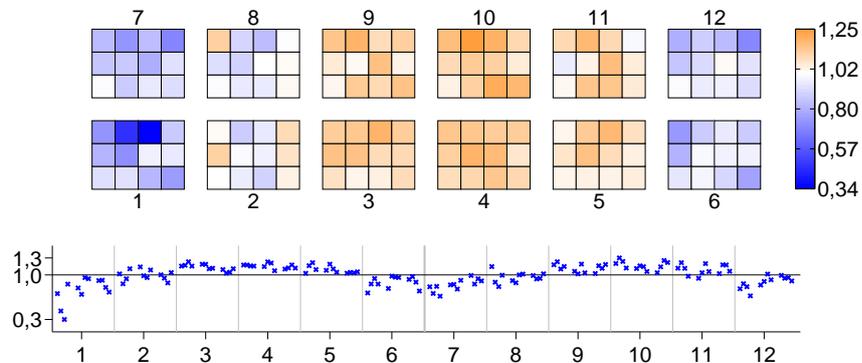


Abbildung 6.52: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 551 bis 560.

Bei den Bändern 551 bis 560 (Abbildung 6.52) nahe der Bandlücke zeigt sich die gleiche Verteilung der repulsiven Welle, diese ist aber deutlich ausgepräg-

ter als in den Bändern darunter.

Bänder 561 – 580

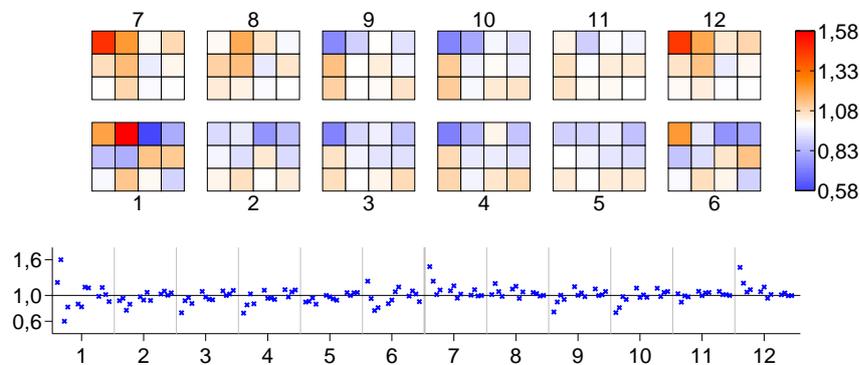


Abbildung 6.53: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 561 bis 580.

Bei den Bändern 561 bis 580 (Abbildung 6.53) zeigt sich massiv der Einfluss des Phosphors auf seine Umgebung. Während der Phosphor selbst weniger beteiligt ist, beteiligt sich das Silizium an Position 2 stärker an den Zuständen. Auch das Silizium auf Position 1 in Zelle 7 und 12 beteiligen sich deutlich stärker.

Der Phosphor zeigt hier die Wechselwirkung in der Zelle zu seinem direkten Nachbarn als auch die Wechselwirkung zur Nachbarzelle in der anderen Kette.

Bänder 581 – 601

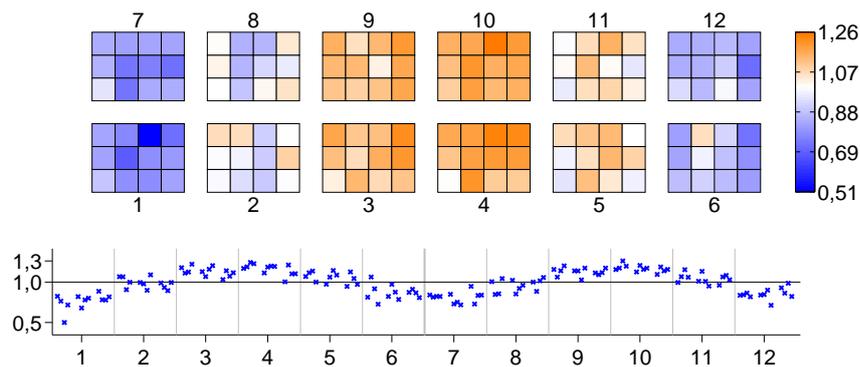


Abbildung 6.54: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 581 bis 601.

Bei den besetzten Oberflächenbändern 581 bis 601 (Abbildung 6.54) zeigt sich wie in den anderen Systemen, dass der Phosphor nicht beteiligt ist und es bildet sich wie in P1 und P2 eine repulsive Welle aus.

Bänder 602 – 630

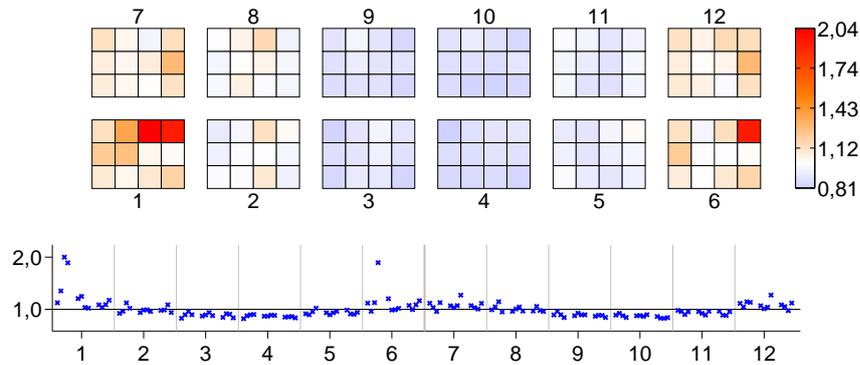


Abbildung 6.55: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 602 bis 630.

Bei den unbesetzten Oberflächenbändern 602 bis 630 (Abbildung 6.55) hingegen beteiligt sich der Phosphor, sodass es zu einer großen Amplitude an Position 3 kommt. Diese strahlt auf die Nachbarn aus und es bildet sich eine attraktive Welle. Das gleiche Verhalten liegt auch in P1 und P2 vor.

Bänder 631 – 650

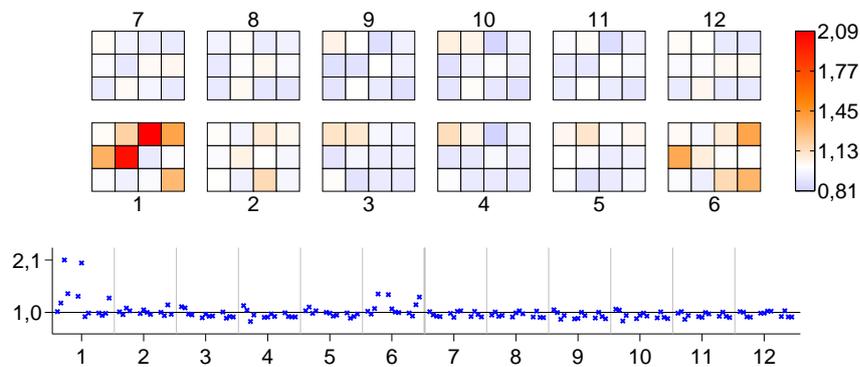


Abbildung 6.56: Darstellung der PDOS Berechnungen für P3 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 631 bis 650.

Im Gegensatz zu P1 und P2 beteiligt sich Phosphor auf Position 3 aber an

allen untersuchten unbesetzten Bändern 631 bis 650 (Abbildung 6.56) und hat hier sogar noch einen Einfluss auf die Beteiligung innerhalb der Zelle.

Fazit

Auch in P3 hat die Phosphorfehlstelle einen Einfluss auf die Beteiligung der Atome in seiner Nähe. In den tieferen Bändern lässt sich wie in P1 und P2 die Beteiligung des Phosphors an den Zuständen klar erkennen. Bei der Bandlücke verteilt sich der Einfluss auf den gesamten Kristall, indem er bei den Zuständen die Beteiligung der anderen Atome stark beeinflusst.

In P3 lässt sich auch eine Wechselwirkung in die benachbarte Pandeykette erkennen, die mit der aus P1 und P2 vergleichbar ist. Warum diese nur bei bestimmten Bändern und gerade nicht auf direkte Nachbarn wirkt, ist weiterhin unklar.

6.6.5 P4 im Vergleich zu SiP4

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der Fehlstelle an Position 4. Diese ist wie Position 3 nicht Teil der Pandeykette, weshalb ein ähnliches Verhalten wie in P3 zu erwarten ist. Wie schon in Kapitel 5.3.4 angesprochen, besitzt die Position 4 allerdings vier Nachbarn, die fast wie im Volumen in Diamantstruktur um das Atom angeordnet sind. Dies könnte einen Einfluss haben und sich P4 daher anders als P3 darstellen.

In den tiefen Bändern sollte sich das System ähnlich zu den anderen drei verhalten, da P1, P2 und P3 in diesem Bereich sehr ähnlich sind und der Phosphor keinen großen Einfluss auf seine Umgebung hat.

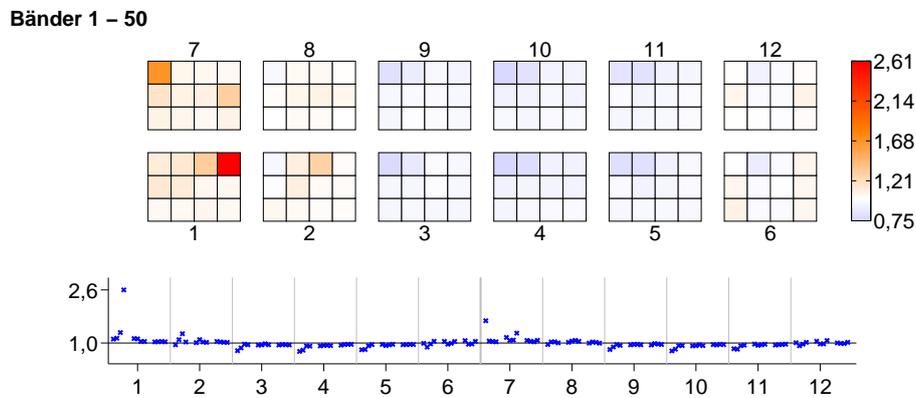


Abbildung 6.57: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 1 bis 50.

Für den ersten Block Bänder 1 bis 50 (Abbildung 6.57) stellt sich das zu erwartende Ergebnis ein. Der Phosphor ist an diesen Bänder beteiligt, es kommt zu einer Steigerung der Beteiligung an Position 4. Wie in den anderen Systemen ist die Mehrbeteiligung nicht so scharf abgegrenzt wie die geringere Beteiligung bei anderen Bändern.

Bänder 51 – 150

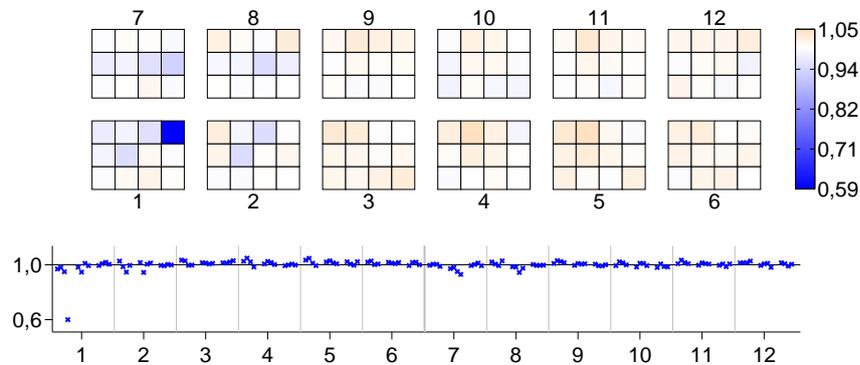


Abbildung 6.58: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 51 bis 150.

Auch bei den Bändern 51 bis 150 (Abbildung 6.58) im nächsten Block zeigt sich das gleiche Verhalten wie in den anderen Systemen. Phosphor trägt nicht zu den Bändern bei und hat daher eine scharf begrenzte geringere Beteiligung an der Position 4.

Bänder 151 – 200

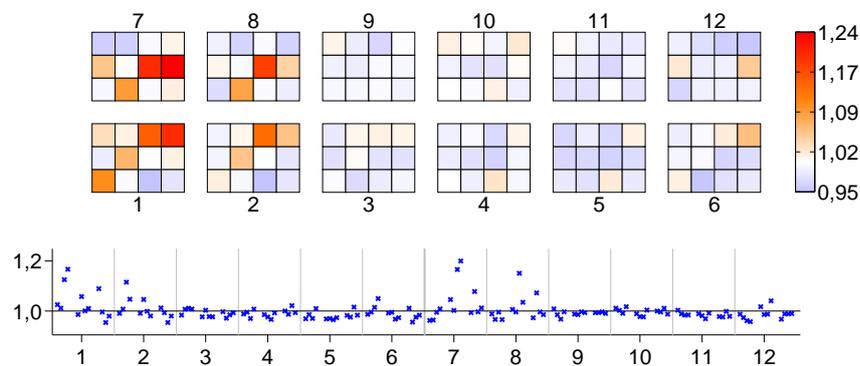


Abbildung 6.59: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 151 bis 200.

Bei den Bändern 151 bis 200 (Abbildung 6.59) zeigt sich wie in P3, aber nicht wie in P1 und P2, eine Beteiligung des Phosphoratoms. Außerdem lässt sich wieder die Wechselwirkung in Zelle 7 beobachten, hier mit den Atomen der mittleren Schicht, die wieder keine direkten Nachbarn der Fehlstelle sind.

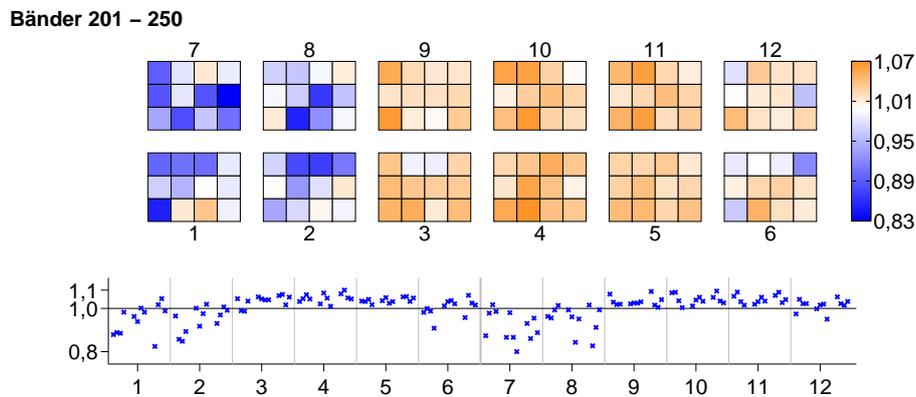


Abbildung 6.60: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 201 bis 250.

Im nächsten Block der Bänder 201 bis 250 (Abbildung 6.60) zeigt sich der Einfluss des Phosphors wie in P3 schon bei deutlich tieferen Energien als in P1 und P2. Die Amplitude an Position 4 ist gleich, die Umgebung beteiligt sich aber weniger an den Zuständen und es bildet sich hier eine repulsive Welle aus.

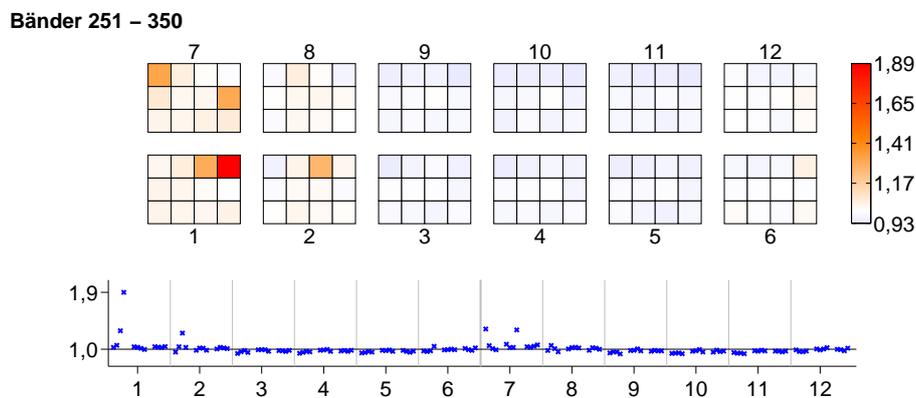


Abbildung 6.61: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 251 bis 350.

Bei den Bändern 251 bis 350 (Abbildung 6.61) zeigt sich das gleiche Verhalten wie in den anderen Systemen, der Phosphor ist an den Zuständen beteiligt und damit ist die Amplitude der Zustände an Position 4 größer. Dies wirkt sich auch schwach auf die Nachbarn aus.

Bänder 351 – 550

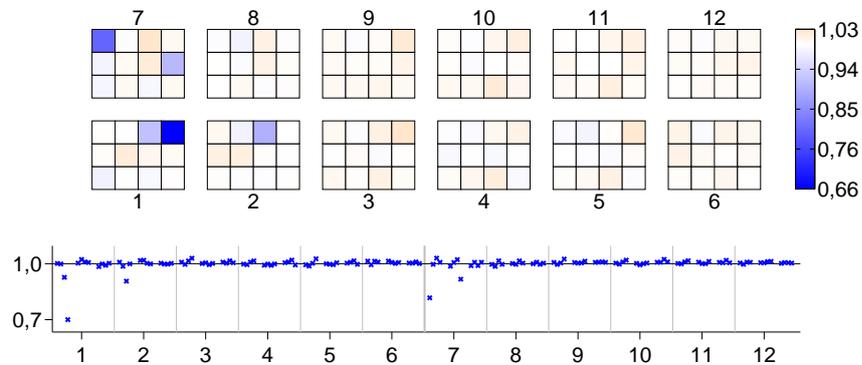


Abbildung 6.62: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 351 bis 550.

Der nächste Block an Bändern 351 bis 550 (Abbildung 6.62) verhält sich wie die anderen Systeme. Phosphor ist an diesen Bändern nicht beteiligt, es zeigt sich eine deutlich geringere Amplitude an Position 4, die sich auch hier leicht auf die direkten Nachbarn auswirkt.

Bänder 551 – 560

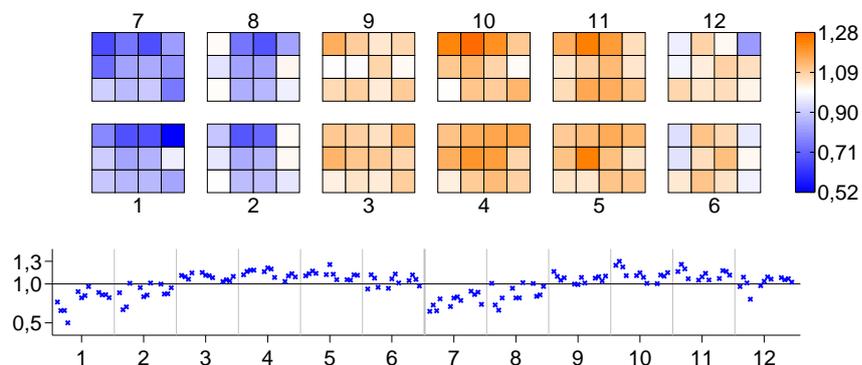


Abbildung 6.63: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 551 bis 560.

Bei den Bändern 551 bis 560 (Abbildung 6.63) nahe der Bandlücke zeigt sich wieder das bekannte Verhalten. Phosphor ist weniger an diesen Zuständen beteiligt und beeinflusst die Umgebung. Es bildet sich eine deutliche repulsive Welle aus. Hier ist der Einfluss senkrecht zur Kette größer als innerhalb der Kette.

Bänder 561 – 580

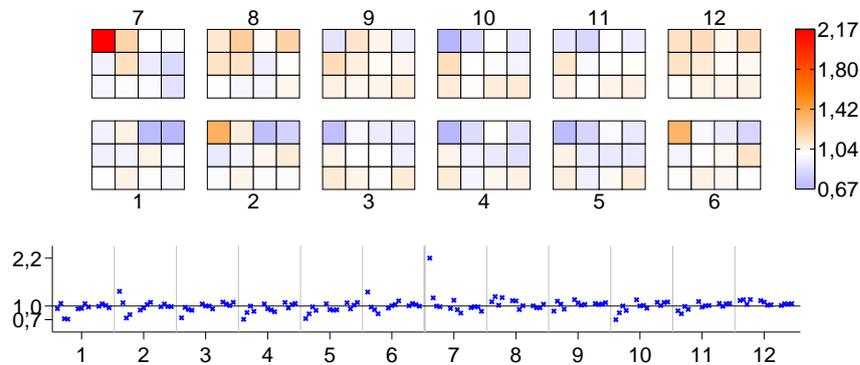


Abbildung 6.64: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 561 bis 580.

Bei den Bändern 561 bis 580 (Abbildung 6.64) knapp unterhalb der Oberflächenbänder zeigt Phosphor wie in den anderen Systemen seinen Einfluss, indem andere Atome sich nun stärker beteiligen als im reinen Silizium. In diesem Fall ist dies aber der direkte Nachbar an Position 1 in Zelle 7.

Bänder 581 – 601

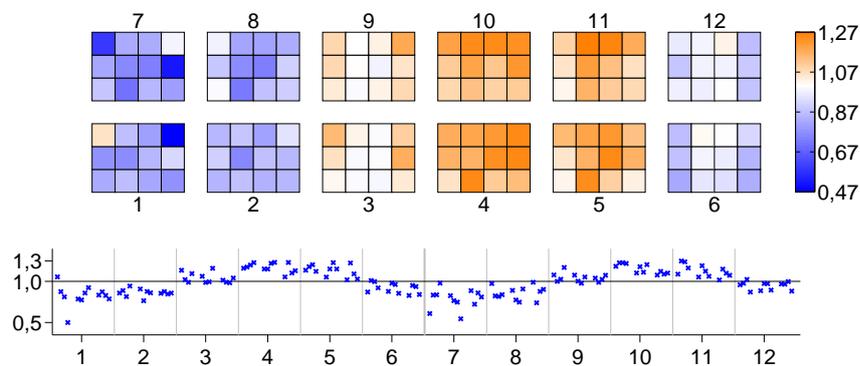


Abbildung 6.65: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 581 bis 601.

Bei den Oberflächenbändern 581 bis 601 (Abbildung 6.65) zeigt sich wieder die repulsive Welle. Die Amplitude am Phosphor ist geringer und dies wirkt sich auf seine Umgebung aus. Hier lässt sich auch wieder die Wechselwirkung, die direkte Nachbarn überspringt, beobachten.

Bänder 602 – 630

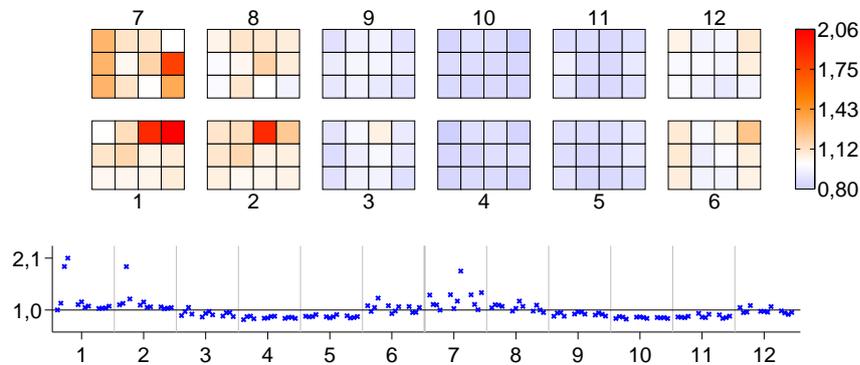


Abbildung 6.66: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 602 bis 630.

Bei den unbesetzten Oberflächenbändern 602 bis 630 (Abbildung 6.66) zeigt sich das genaue Gegenteil. Die Amplitude beim Phosphor ist wie zu erwarten größer und bildet durch seinen Einfluss eine attraktive Welle. Auch die Wechselwirkung in Zelle 7 mit einer Mehrbeteiligung ist vorhanden.

Bänder 631 – 640

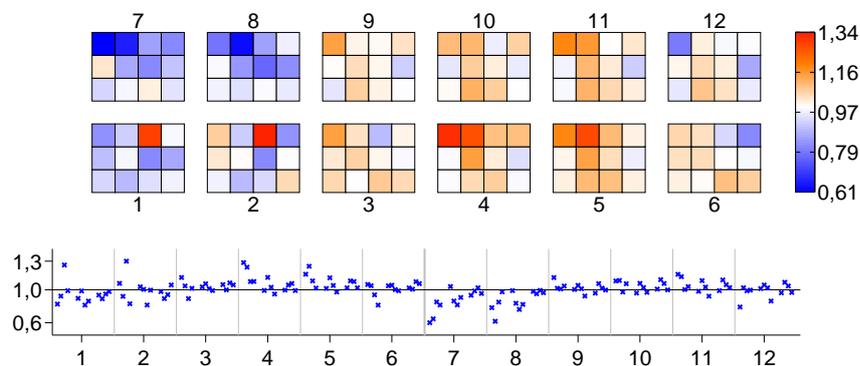


Abbildung 6.67: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 631 bis 640.

Bei den Bändern 631 bis 640 (Abbildung 6.67) liegt beim Phosphor keine Veränderung vor, er wirkt sich aber stark auf seine Umgebung aus. An Position 3 ist die Amplitude deutlich stärker, während sich in Zelle 7 deutlich weniger Beteiligung findet. Es bilden sich in beiden Ketten repulsive Wellen aus, die in der Fehlstellenkette besonders stark ausfallen.

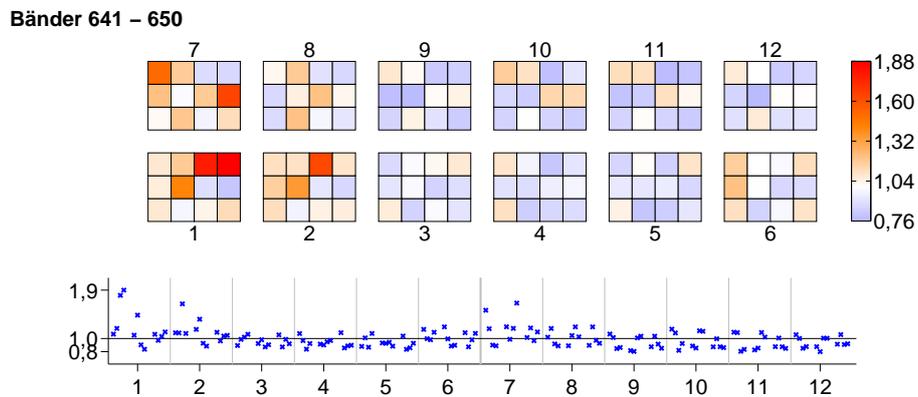


Abbildung 6.68: Darstellung der PDOS Berechnungen für P4 im Vergleich zu reinem Silizium für die Bänder 641 bis 650.

Noch weiter von der Bandlücke entfernt zeigt sich wieder das Verhalten aus P3. Die Amplitude der Zustände 641 bis 650 (Abbildung 6.68) ist bei der Fehlstelle deutlich stärker und dies hat einen großen Einfluss auf seine Umgebung. Die Wechselwirkung in Zelle 7 ist auch wieder zu beobachten.

Fazit

Wie in allen Systemen hat die Phosphorfehlstelle einen Einfluss auf die Beteiligung der Atome in seiner Nähe. In P4 zeigt sich eine Besonderheit, dass schon bei den tieferen Energien der Phosphor einen großen Einfluss auf die Verteilung der Zustände hat. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die am Anfang schon erwähnte Bindungskonfiguration zu seinen Nachbarn, die wie im Volumen vorliegt.

Auch in P4 lässt sich die nachbarüberspringende Wechselwirkung senkrecht zur Kette feststellen. Da diese in allen Systemen auftritt, scheint es sich um ein generelles Phänomen der Fehlstelle zu handeln oder ist ein Artefakt beim dem System, in dem jede zweite Kette eine Fehlstelle aufweist. Dies könnte mit Systemen mit mehr als zwei Ketten simuliert und untersucht werden.

7 Zusammenfassung

Zunächst wurde kristallines Silizium und die (2×1) - (111) -Oberfläche betrachtet. Die spezielle Rekonstruktion der Oberfläche, die sogenannte Pandeyketten ausbildet, wurde näher untersucht. Hierbei wurden beide mögliche Kippungen, die in der DFT und im Experiment gleichwertig auftreten, genauer betrachtet. Wie zu erwarten unterschätzt DFT die Bandlücke des Siliziums, gibt aber die unterschiedlichen Breiten der Bandlücken qualitativ sehr gut wieder.

Durch die Berechnung mit der Vielteilchenstörungstheorie GdW werden diese Werte verbessert, können aber in der hier durchgeführten Form die Daten aus Experimenten nicht wiedergeben. Die Qualität der GdW, die eine Vereinfachung der GWA darstellt, kann in diesem Testsystem bestätigt werden. Dies ermöglicht die Betrachtung größerer Systeme mit MBPT.

Weiterhin wurde eine deutlich größere Zelle erstellt, um Oberflächendefekte untersuchen zu können. Diese Zelle musste zunächst auf Vergleichbarkeit mit dem bewährten, kleineren System verglichen werden. Es zeigte sich, dass ein System gebaut werden kann, das groß genug ist, um Defekte in der Oberfläche zu simulieren und klein genug ist, um mit der GdW behandelt werden zu können.

In diesem System konnte auch das Verhalten der Pandeykette innerhalb der LDA untersucht werden. Es zeigte sich, dass die Ketten untereinander keine strukturellen Wechselwirkungen aufweisen. Innerhalb der Kette gibt es klare Wechselwirkungen, die die Länge einer Kippung und den Übergang zwischen zwei Kippungen beeinflussen. So ist eine Kippung mindestens zwei Einheitszellen lang und weist am Rand zwei sogenannte down Atome auf, wodurch zwei Kippungen nicht direkt aneinanderstoßen.

Die Berechnungen innerhalb der Annahmen der LDA zeigen, dass es möglich ist, einzelne Bits in einer stabilen Oberfläche auf sehr kleinem Raum zu speichern, was Speicher mit einer hohen Datendichte ermöglichen würde. Die praktische Umsetzung hängt davon ab, wie zuverlässig man die einzelnen Glieder der Pandeykette, zum Beispiel durch STM, kippen kann und wie realistisch die Vorhersagen zur Stabilität aus der LDA wirklich sind. Dabei spielt es auch eine Rolle, wie sensibel die kurze Kette auf diese Beeinflussung reagieren. Wie bei allen Ideen zur Speicherung von Daten durch STM oder AFM spielt hier die geringe Schreib und Lesegeschwindigkeit eine große Rolle.

Der zweite Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung von Phosphordotierung-

gen als Fehlstellen in der Siliziumoberfläche. Dieses wurde für jeweils ein Fremdatom an den vier möglichen, unterschiedlichen Positionen in der (2×1) Rekonstruktion durchgeführt. Wie schon im Experiment beobachtet wurde, ist die zusätzliche Ladung eng an den Phosphorkern gebunden. Auch das dotierte Oberflächensystem kann in der GdW berechnet werden, liefert allerdings selbst keine Erkenntnisse, die über die Berechnungen innerhalb der (2×1) -Einheitszelle hinaus gehen. Es zeigt aber, dass auch Systeme mit mehreren hundert Elektronen in der GdW behandelt werden können.

Das Phosphoratom hat nur einen geringen Einfluss auf die räumliche und elektronische Struktur, sowie die Bandstruktur des Systems. Die Ausnahme bildet hier das System P2, bei dem das Atom der Pandeykette ersetzt wird, das besonders an den Oberflächenzuständen beteiligt ist. In diesem Fall zeigt sich ein deutlicher Einfluss auf die Bandstruktur, der zu einer deutlichen Verkleinerung der Bandlücke führt.

Abschließend wurde die räumliche Verteilung der Zustände betrachtet, um Wechselwirkungen und den Einfluss des Phosphors im Vergleich zum reinen Silizium zu erkennen. Dabei hebt sich der Phosphor zum einen deutlich vom Rest des Kristalls ab, da ihm gewisse Zustände zuzuordnen sind, aber vor allem werden die Zustände nahe der Bandlücke und die Oberflächenzustände deutlich vom Phosphor beeinflusst. Es zeigt sich eine Wechselwirkung entlang und senkrecht zur Pandeykette bei der sich auch die bei der STM zu beobachtende räumliche Verteilung der Zustände wiederfindet [43].

Außerdem zeigen sich Wechselwirkungen, die dazu führen, dass sich Phosphor bei bestimmten Zuständen wie Silizium verhält, dafür aber die Amplitude an anderen Atomen deutlich verändert wird. Diese Wechselwirkungen überspringen teilweise einzelne oder mehrere benachbarte Atome und scheinen mit der Struktur der Oberfläche zusammenzuhängen. Da die beeinflussten Atome unter der Oberfläche liegen, zeigt sich dies nicht bei STM-Experimenten, daher bleibt zunächst ungeklärt, ob dies eine wirkliche Eigenschaft der Dotierung oder ein Artefakt der LDA ist.

Literatur

- [1] CAPELLE, K.: *A bird's-eye view of density-functional theory*. November 2002
- [2] BUSSETTI, G. ; BONANNI, B. ; CIRILLI, S. ; VIOLANTE, A. ; RUSSO, M. ; GOLETTI, C. ; CHIARADIA, P. ; PULCI, O. ; PALUMMO, M. ; SOLE, R. D. ; GARGIANI, P. ; BETTI, M. G. ; MARIANI, C. ; FEENSTRA, R. M. ; MEYER, G. ; RIEDER, K. H.: *Coexistence of Negatively and Positively Buckled Isomers on $n+$ -Doped Si(111)-(2x1)*. 2011
- [3] APPELBAUM, I. ; W., T. ; FAN, S. ; JOANNOPOULOS, J. D. ; NARAYANAMURTI, V.: *Can silicon dimers form logic gates?* 2001
- [4] ROHLFING, M.: *Electronic excitations from a perturbative LDA + GdW approach*. 2010
- [5] MARTIN, R. M.: *Electronic Structure*. April 2004
- [6] GREULING, A.: *Ab-initio-Untersuchungen von Oberflächen- und Bulk-systemen*. 2010
- [7] BORN, M. ; OPPENHEIMER, J.R.: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. 1927
- [8] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: *Inhomogeneous Electron Gas*. 1964
- [9] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. 1965
- [10] ORDEJÓN, P. ; ARTACHO, E. ; SOLER, J. M.: *Self-consistent order- N densityfunctional calculations for very large systems*. 1996
- [11] SOLER, J. M. ; ARTACHO, E. ; GALE, J. D. ; GARCIA, A. ; JUNQUERA, J. ; ORDEJÓN, P. ; SANCHEZ-PORTAL, D.: *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*. 2002
- [12] KLEINMAN, L. ; BYLANDER, D. M.: *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. 1982
- [13] CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J.: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Methods*. 1980
- [14] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. 1996

-
- [15] MARINI, A. ; GARCÍA-GONZÁLEZ, P. ; RUBIO, A.: *First-Principles Description of Correlation Effects in Layered Materials*. 2006
- [16] HARL, J. ; SCHIMKA, L. ; KRESSE, G.: *Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids*. 2010
- [17] ROHLFING, M. ; BREDOW, T.: *Binding Energy of Adsorbates on a Noble-Metal Surface: Exchange and Correlation Effects*. 2008
- [18] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. 1993
- [19] PERDEW, J. P. ; PARR, R. G. ; LEVY, M. ; JR., J. L. B.: *Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy*. 1982
- [20] L., Hedin: *New Method for Calculating 1-Particle Greens Function with Application to Electron-Gas Problem*. 1965
- [21] SHAM, L.J. ; RICE, T.M.: *many-particle derivation of effective-mass equation for wannier exciton*. 1969
- [22] HEDIN, L. ; LUNDQVIST, S.: *in Solid State Physics*. 1969
- [23] HANKE, W. ; SHAM, L.J.: *Many-Particle Effects in the Optical-Excitations of a Semiconductor*. 1979
- [24] MATTAUSCH, H.J. ; HANKE, W. ; STRINATI, G.: *many-body effects in the screening of substitutional impurities in covalent crystals*. 1982
- [25] HYBERTSEN, M.S. ; LOUIE, S.G.: *1st-principles theory of quasiparticles - calculation of band-gaps in semiconductors and insulators*. 1985
- [26] GODBY, R.W. ; SCHLUTER, M. ; SHAM, L.J.: *accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron*. Jun 2 1986
- [27] MAHAN, G.D.: *Many-Particle Physics*. 1990
- [28] BECHSTEDT, F. ; ENDERLEIN, R. ; WISCHNEWSKI, R.: *Binding energies and chemical shifts of least bound core electron excitations in cubic $A_N B_{8-N}$ semiconductors*. 1981

-
- [29] ROHLFING, M. ; LOUIE, S. G.: *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*. Aug 2000
- [30] ROHLFING, M. ; KRÜGER, P. ; POLLMANN, J.: *Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2x1) surface*. Jul 1995
- [31] KITTEL, Charles: *Introduction to Solid State Physics*. 1996
- [32] TAKAYANAGI, K. ; TANISHIRO, Y. ; TAKAHASHI, M. ; TAKAHASHI, S.: *Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. 1985
- [33] STROSCIO, Joseph A. ; FEENSTRA, R. M. ; FEIN, A. P.: *Electronic Structure of the Si(111)2 x 1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy*. 1986
- [34] FEENSTRA, R. M. ; THOMPSON, W. A. ; FEIN, A. P.: *Real-space observation of π -bonded chains and surface disorder on Si(111) 2x1*. 1986
- [35] FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, Joseph A.: *Reconstruction of steps on the Si(111)2x1 surface*. 1987
- [36] FEENSTRA, R.M. ; STROSCIO, Joseph A. ; FEIN, A.P.: *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 x 1 surface*. 1987
- [37] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. 1982
- [38] LÖSER, K. ; WENDEROTH, M. ; SPAETH, T. K. A. ; GARLEFF, J. K. ; ULBRICH, R. G. ; PÖTTER, M. ; ROHLFING, M.: *Spectroscopy of positively and negatively buckled domains on Si(111)-(2x1)*. 2012
- [39] PANDEY, K. C.: *New π -Bonded Chain Model for Si(111)-(2x1) Surface*. 1984
- [40] LEE, Sung-Hoon ; KANG, Myung-Ho: *Model-dependent electronic structure of the Si(111)-2x1 surface*. 1996
- [41] NIE, Shu ; FEENSTRA, R. M. ; LEE, Ji Y. ; KANG, Myung-Ho: *Buckling of Si and Ge(111)-(2x1) surfaces*. 2004
- [42] ROHLFING, Michael ; PALUMMO, Maurizia ; ONIDA, Giovanni ; SOLE, Rodolfo D.: *Structural and Optical Properties of the Ge(111)-(2x1) Surface*. 2000

-
- [43] GARLEFF, J. K. ; WENDEROTH, M. ; SAUTHOFF, K. ; ULBRICH, R. G. ; ROHLFING, M.: *2x1 reconstructed Si(111) surface: STM experiments versus ab initio calculations*. 2004
- [44] GARLEFF, J. K. ; WENDEROTH, M. ; ULBRICH, R. G. ; SÜRGER, C. ; LÖHNEISEN, H. v. ; ROHLFING, M.: *Identification of P dopants at nonequivalent lattice sites of the Si(111)-(2x1) surface*. 2007
- [45] LÖSER, K.: *Buckling Type, Domain Boundaries and Donor Atoms: Atomic Scale Characterization of the Si(111)-2x1 Surface*. 2012
- [46] BRILLOUIN, Léon: *Les électrons dans les métaux et le classement des ondes de de Broglie correspondantes*. 1930
- [47] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. 1976
- [48] ROHLFING, M. ; LOUIE, S. G.: *Excitons and Optical Spectrum of the Si(111)-(2x1) Surface*. 1999

Danksagung

An erster Stelle geht mein besonderer Dank an Herrn Prof. Dr. Rohlfing für die ausgezeichnete, freundliche und langjährige Betreuung meiner Arbeit und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Auch bei Herrn Prof. Dr. Ziegler möchte ich mich für die Begutachtung dieser Dissertation besonders bedanken.

Weiterhin danke ich meinen Bürokollegen Andreas und Marcin und der gesamten Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ständige Hilfsbereitschaft. Darüber hinaus möchte mich bei allen bedanken, die mir geholfen haben, die Unebenheiten in Stil und Grammatik zu beseitigen.

Zuletzt möchte ich mich besonders bei meinen Eltern, aber auch allen Freunden bedanken, die mir während dieser Zeit stets zur Seite standen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

- dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt und verfasst habe, dass alle Hilfsmittel und sonstigen Hilfen angegeben und dass alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus anderen Veröffentlichungen entnommen habe, kenntlich gemacht worden sind;
- dass die Dissertation in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung noch nicht zu einem früheren Zeitpunkt an der Universität Osnabrück oder einer anderen in- oder ausländischen Hochschule als Dissertation eingereicht worden ist.

Osnabrück, den _____

Mirco Pötter