



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6024

**Selbstkonsistente Pseudo-
potentialrechnungen zur
Heteroepitaxie von Diamant
auf Si(100)-Oberflächen**

J. Schöchlin

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Dezember 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6024

**Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen zur
Heteroepitaxie von Diamant auf Si(100)-Oberflächen**

Jürgen Schöchlin

Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen zur Heteroepitaxie von Diamant auf Si(100)-Oberflächen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden numerische Simulationsrechnungen zur Heteroepitaxie von Diamant auf Si(100)-Oberflächen vorgestellt und diskutiert. Der Formalismus basiert auf der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichte-Näherung (LDA) unter Verwendung normerhaltender Pseudopotentiale. Die elektronischen Zustände werden nach einer gemischten Basis aus lokalen atomaren Funktionen und ebenen Wellen entwickelt.

Es werden die Totale Energie und die atomaren Kräfte in einem Modellsystem aus jeweils acht Lagen Silizium und Diamant bestimmt. Grundlage hierfür ist ein direktes heteroepitaktisches Wachstum im Verhältnis der Gitterkonstanten von 3:2. Derartige Grenzschichten wurden von verschiedenen experimentellen Gruppen bei der Beschichtung von Diamant auf Silizium mit dem CVD-Verfahren (**chemical vapor deposition**) beobachtet. Freie Parameter im Modell sind die laterale Verschiebung des Diamantfilmes gegenüber dem Silizium-Substrat und die Relaxation bzw. Rekonstruktion der jeweiligen Extremallagen an der Grenzfläche.

Die erstmalige Berechnung von Grenzflächenenergien führt zu dem Ergebnis, daß ein dreidimensionales Inselwachstum vom Volmer-Weber-Typ aus energetischen Gründen bevorzugt werden sollte. Die Folge hiervon sind polykristalline Filme, wie sie bei allen CVD-Prozessen beobachtet werden. Es wird gezeigt, daß elektronische Grenzflächenzustände und entsprechende Zustände aus den ersten Siliziumlagen in der verbotenen Zone liegen und es dadurch bei dünnen Filmen zu einer metallähnlichen Bandstruktur kommt. Die Visualisierung der elektronischen Dichte in der Grenzfläche ergibt wichtige Aufschlüsse über Art und Struktur der Bindungen im Übergangsbereich zwischen Silizium und Diamant. Die Analyse der atomaren Kräfte in diesem Gebiet weist auf starke Relaxations- und Rekonstruktionseffekte hin. Durch die Kenntnis der elektronischen Dichte im Orts- und Fourierraum ist eine einfache Simulation elektronenmikroskopischer Aufnahmen (HRTEM) möglich. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Modellen mit dem Experiment ergibt Hinweise auf Stufenversetzungen im Diamant.

Selfconsistent pseudopotential calculations concerning the heteroepitaxy from diamond on Si(100) surfaces

Abstract

In this work numerical calculations concerning the heteroepitaxy from diamond on Si(100) surfaces are introduced and discussed. The formalism is based on density functional theory in the local density approximation (LDA) making use of norm-conserving pseudopotentials. The electronic states are expanded in a mixed basis set consisting of plane-waves and local atomic functions.

The total energy and the atomic forces are determined in a model system with eight layers of silicon and diamond each based on a direct local heteroepitaxial growth in the ratio of 3 to 2 of lattice constants. Such interfaces have been reported by several experimental groups when coating diamond on silicon with chemical vapor deposition (CVD). Free parameters in the model are the lateral shift of the diamond film relative to the silicon substrate and the relaxation or reconstruction of the extremal layers of each material at the interface.

This first calculation of interface energy leads to a three-dimensional island growth of Volmer-Weber type which should be preferred for energetical reasons. Consequently, polycrystalline films are observed in all CVD-processes. It will be shown that electronic states localized at the interface and at the silicon top layers are lying in the forbidden zone results in a metal-like band structure in thin films. The visualization of the electronic density at the interface gives important information on nature and structure of binding behavior in transition area between silicon and diamond. The analysis of the atomic forces in this area points to strong effects of relaxation and reconstruction. With the knowledge of the electronic density in real and momentum space a simple simulation of electronic microscopy (HRTEM) pictures is possible. A comparison between the different models and the experiment indicates the existence of dislocations in the diamond film.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Diamant als Halbleitermaterial	9
1.1 Physikalische Eigenschaften	10
<i>Struktur</i>	10
<i>Härte</i>	12
<i>Wärmeleitfähigkeit</i>	12
<i>Thermische Ausdehnung</i>	13
<i>Elektronische Eigenschaften</i>	14
<i>Negative Elektronenaffinität</i>	15
<i>Optische Eigenschaften</i>	16
1.2 Anwendungsmöglichkeiten	16
<i>Diamant als Elektronikmaterial</i>	16
<i>Wärmesenken</i>	17
<i>Strahlungsdetektoren</i>	18
<i>Schleif- und Schneidwerkzeuge</i>	19
<i>Membranen</i>	19
<i>Optische Komponenten</i>	19
<i>Druck- und Temperatursensoren</i>	20
1.3 Herstellung	21
<i>Die Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese</i>	21
<i>Der CVD-Prozeß</i>	21

1.4 Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium	23
<i>Diamant auf Si(100)</i>	23
<i>Das 3:2-Modell</i>	25
<i>Mißorientierungen</i>	26
2 Formalismus der <i>ab initio</i>-Berechnungen	31
2.1 Die Dichtefunktionaltheorie	32
<i>Die adiabatische Näherung</i>	32
<i>Die Hohenberg-Kohn-Theoreme</i>	33
<i>Der Einteilchenformalismus von Kohn und Sham</i>	34
<i>Die Lokale-Dichte-Näherung</i>	36
<i>Der Selbstkonsistenzzyklus für die Grundzustandsenergie</i>	37
2.2 Die frozen core-Näherung	37
2.3 Die Pseudopotentialmethode	38
2.4 Der Impulsraumformalismus	42
2.5 Die <i>mixed basis</i> -Methode	46
<i>Die kombinierte Basis</i>	47
<i>Das verallgemeinerte Eigenwertproblem</i>	49
<i>Die Elektronendichte</i>	50
2.6 Die Berechnung der atomaren Kräfte	51
3 Grundzustandseigenschaften von Silizium und Diamant	53
3.1 Kohäsionseigenschaften	53
<i>Numerisch-technische Parameter</i>	54
<i>Ergebnisse für Silizium</i>	56
<i>Ergebnisse für Diamant</i>	57

3.2 Elektronische Eigenschaften	64
<i>Ergebnisse für Silizium</i>	65
<i>Ergebnisse für Diamant</i>	66
3.3 Ramanmoden.....	69
4 Modellrechnungen zur Heteroepitaxie	71
4.1 Aufbau der Si-C-Superzelle	72
<i>Die tetragonale Verzerrung des Siliziumgitters</i>	72
<i>Die Silizium-Diamant-Superzelle</i>	74
4.2 Grenzflächenenergie.....	78
<i>Die laterale Verschiebung</i>	78
<i>Die Grenzflächenenergie</i>	80
4.3 Elektronische Eigenschaften	81
<i>Die Bandstrukturechnungen</i>	81
<i>Die Grenzflächenzustände</i>	85
<i>Das effektive Potential</i>	89
<i>Die elektronischen Bindungen in Modell 2</i>	90
<i>Die elektronischen Bindungen in Modell 1</i>	96
4.4 Stufenversetzungen	98
4.5 Relaxation und Rekonstruktion.....	101
<i>Die Totale Energie nach Relaxation</i>	102
<i>Die Bandstruktur nach Relaxation</i>	105
<i>Laterale atomare Kräfte und Rekonstruktion</i>	106
Zusammenfassung und Ausblick	109

Anhang A: Numerische Methoden	111
A.1 Konstruktion geeigneter Startpotentiale	111
A.2 Brillouinonenintegration	112
A.3 Symmetrisierung.....	114
A.4 Diagonalisierungsverfahren	116
<i>Die Standard EISPACK-Routinen</i>	117
<i>Das iterative Verfahren nach Davidson</i>	120
A.5 Konvergenzbeschleunigung.....	122
<i>Die lineare Mischungsmethode</i>	122
<i>Das Anderson mixing-scheme</i>	123
<i>Das Broyden-Schema</i>	124
A.6 Kräftekorrekturen	126
A.7 Ewald-Methode	127
Anhang B: Wissenschaftliches Rechnen im Forschungszentrum Karlsruhe	129
B.1 Das virtuelle Rechenzentrum Südwest.....	129
B.2 Der Vektorrechner Cray J916/16-4096.....	130
B.3 Der Vektorrechner Fujitsu VPP300-16	132
Literaturverzeichnis	135

Einleitung

Diamant ist hinsichtlich vieler herausragender Eigenschaften ein besonderes Material. Er zeichnet sich durch extreme Härte, kleine Reibungskoeffizienten, unübertroffene Wärmeleitfähigkeit, chemische Beständigkeit und einen hohen optischen Brechungsindex aus. Reiner Diamant ist breitbandig optisch durchlässig vom phononischen Absorptionsbereich um $2,5 \mu\text{m}$ bis zur elektronischen Bandkante bei 230 nm . Aus diesen Gründen ist Diamant für viele Anwendungen vorzüglich geeignet, z.B. als Werkzeug, als Wärmesenke in der integrierten Hochleistungselektronik, als Beschichtungsmaterial in chemisch aggressiver Umgebung oder als Fenstermaterial. Beispielsweise wurde die Venussonde „Explorer“ von den Konstrukteuren der NASA mit einem Diamantfenster zur IR-Messung ausgestattet [Yod1]. Aufgrund gewisser Oberflächeneigenschaften von Diamant wird auch an Anwendungen in Feldemissionsbildschirmen gedacht.

Die p-Leitung von natürlichen Diamanten ist 1952 entdeckt worden [Cus1]. Seit 1954 kann Diamant unter hohem Druck (ca. 60000 bar) und hohen Temperaturen (1800 bis 2100 K) aus Graphit synthetisiert werden. Dieses sogenannte Hochdruckverfahren liefert Einkristalle guter bis Schmucksteinqualität mit einigen wenigen Millimetern Kantenlänge. Heute werden jährlich mehr als 80 Millionen Tonnen Industriediamanten für Schleif- und Schneidzwecke produziert. Die meisten der oben genannten Anwendungen und vor allem der Einsatz als Elektronikmaterial setzen aber voraus, daß Diamant kristallin, synthetisch und in dünnen Schichten hergestellt werden kann. In den siebziger Jahren gelang es an der russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau, eine polykristalline Diamantschicht aus einem Plasma in einer Mischung aus Wasserstoff und Methan auf verschiedenen Materialien abzuscheiden. Die Ergebnisse wurden jedoch erst 1981 in englischer Sprache veröffentlicht. Dieses Niederdruckverfahren löste weltweit große Forschungsaktivitäten aus, weil sich damit Diamantfilme mit vergleichsweise geringem Aufwand herstellen ließen [Bach1]. Lange Zeit konnte jedoch mit diesem Verfahren kein orientiertes Kristallwachstum innerhalb der Diamantfilme erreicht werden.

Die Epitaxie ist ein etabliertes Kristallzuchtverfahren, wobei auf flächigen Substraten dünne Schichten abgeschieden werden. In der Halbleitertechnik sind Substrate mit Flächen bis zu 100 cm^2 üblich, z.B. einkristalline Silizium-Wafer. Die Dicken der abgeschiedenen Schichten können bis zu einigen Millimetern betragen. Man unterscheidet dabei die Homoepitaxie, wobei Substrat und abgeschiedene Schicht aus dem gleichen Material bestehen, von der Heteroepitaxie bei verschiedenen Materialien. Die Silizium-Homoepitaxie, basierend auf dem CVD-Verfahren (= *chemical vapor deposition*), gehört mit zu den Standardprozessen bei der heutigen Halbleiterherstellung. Ausgangsmaterial ist dabei Silan (SiH_4), welches bei Temperaturen um 1100°C thermisch zersetzt und z.B. auf 3-Zoll-Silizium-Wafern abgeschieden wird [Ben1]. Die Abscheidung von Diamant aus Methan (CH_4) ist also von der grundsätzlichen Idee her nichts Neues.

Die Niederdrucksynthese von Diamant mit dem CVD-Verfahren unterscheidet sich von den analogen Prozessen der Siliziumtechnologie in einem wichtigen Punkt: Damit überhaupt Diamant und nicht Graphit entsteht, muß dem Prozeßgas im Gegensatz zu der Abscheidung von Silizium aus Silan elementarer Wasserstoff in hoher Konzentration beigegeben werden. Die Homoepitaxie von Diamant auf entsprechend präparierten Substraten brachte eine sehr gute kristalline Qualität der abgeschiedenen Filme und die prinzipielle Möglichkeit, Einkristalle herzustellen. Die Methode hat jedoch den Nachteil, daß für technische Anwendungen große Substratflächen benötigt werden, was nur durch Zusammenfügen von in viele kleine Scheiben zersägten Volumenkristallen möglich ist („Mosaik“-Technik). Mit dem sogenannten „lift-off“-Verfahren versucht man derzeit, dieses Problem zu lösen [Loch1, Sam1]. Einen dazu konträren Zugang eröffnete die Möglichkeit, einkristalline Silizium-Wafer als Substratmaterial zu verwenden. 1992 berichteten JIANG und KLAGES erstmals von heteroepitaktischem Wachstum von Diamant auf Silizium-(100)-Oberflächen [Jia3]. Der entscheidende Fortschritt auf diesem Weg war das Anlegen einer Vorspannung an das Substrat während der Nukleationsphase.

In der Folgezeit wurde von verschiedenen Gruppen ein direktes Wachstum von Diamant auf dem Siliziumsubstrat beobachtet. Dies ist deshalb erstaunlich, da sich die beiden Gitterkonstanten um etwas mehr als den Faktor 1,5 unterscheiden. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen sieht man deutlich, wie vier Diamant-(111)-Ebenen in drei Silizium-(111)-Ebenen übergehen, was einem Verhältnis der Gitterkonstanten von 3:2 entspricht. Die Frage, ob ein direktes Wachstum nur lokal möglich ist bzw. in welchem Ausmaß Übergangsschichten aus Siliziumkarbid (SiC) oder amorphem Kohlenstoff für

die Nukleation notwendig sind, ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Dennoch läßt sich ein Trend erkennen: Je besser man in der Vergangenheit die Prozeßbedingungen kontrollieren konnte, um so dünner wurden mit der Zeit die Übergangsschichten.

Gleiches gilt für polare und azimutale Mißorientierungen der Diamantkristallite auf dem Siliziumsubstrat. Diese wurden anfangs dadurch erklärt, daß die beiden Gitterkonstanten nicht genau das Verhältnis 3:2 haben. Zwischenzeitlich haben die mittleren Winkel der Fehlorientierungen drastisch abgenommen. Die Werte von entsprechenden Strukturaufnahmen streuen statistisch um den Winkel Null, was den Schluß zuläßt, daß eine ideal orientierte, direkte Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium möglich ist.

Trotz dieser Fortschritte sind alle Filme derzeit noch polykristallin. Eine wichtige Frage war deshalb, ob anhand energetischer Betrachtungen auf die Wachstumsart während der Nukleation geschlossen werden kann. Homoepitaktische Filme wachsen typischerweise Lage für Lage, während alle Untersuchungen zum Diamantwachstum auf Silizium ein dreidimensionales Inselwachstum ergeben. Dieses sogenannte Volmer-Weber-Wachstum ist nach überwiegender Ansicht für die polykristalline Struktur der Diamantfilme verantwortlich. Da man die Oberflächenenergien von Silizium und Diamant näherungsweise kennt, kommt der Grenzflächenenergie zwischen dem Substrat und der epitaktischen Schicht eine entscheidende Bedeutung zu. Sie in einem Modell theoretisch zu bestimmen, war eine der Zielsetzungen dieser Arbeit.

Von der Kenntnis der mikroskopischen Struktur der Übergangszone beim direkten Wachstum von Diamant auf Silizium erhofft man sich Aufschlüsse für eine bessere Prozeßführung. Nach BOZZOLO *et al.* sind einkristalline Filme trotz Volmer-Weber-Wachstum dann möglich, wenn es gelingt, Mißorientierungen weitgehend zu vermeiden: Die Korngrenzen zwischen den einzelnen Inseln würden dann ab einer gewissen kritischen Filmdicke verschwinden [Boz1]. In dieser Arbeit wurde die elektronische Dichte von entsprechenden Modellsystemen theoretisch bestimmt, was direkte Aussagen über die Art und das Aussehen der elektronischen Bindungen in der Zwischenschicht erlaubt.

Eine weitere interessante Frage betrifft die elektronischen Zustände an der Grenzschicht der beiden Halbleitermaterialien. Da aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit von Diamant an die Passivierung von konventionellen Siliziumbauelementen mit einer heteroepitaktischen Diamantschicht gedacht wird, dürfen derartige Wärmeleiter keinen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Substrates haben. Diamant kann aufgrund seiner großen Bandlücke innerhalb des Festkörpers als Isolator betrachtet werden. Über die elektronische Struktur des Überganges Silizium - Diamant ist aber sehr wenig

bekannt. Da die Wärmeleitung in Halbleitern hauptsächlich durch Phononenstreuung beschrieben wird, ist wiederum die Kenntnis der mikroskopischen Struktur der Grenzschicht von großer Bedeutung. Insgesamt sind dem Verfasser dieser Arbeit nur einige wenige Simulationsrechnungen zu dem beschriebenen Problemfeld bekannt. *Ab initio*-Berechnungen zu der Totalen Energie des heteroepitaktischen Systems Silizium - Diamant auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie wurden bis heute nicht veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser Arbeit eröffnen deshalb einen neuen Zugang zu der Thematik.

Im DAIMLER-BENZ Forschungszentrum in Ulm wird seit mehreren Jahren an der Herstellung von Diamantschichten mit dem CVD-Verfahren experimentell gearbeitet. Um auf die beschriebenen Fragestellungen näher einzugehen, war man an einer entsprechenden theoretischen Untersuchung interessiert. Die seit längerem bestehende Zusammenarbeit zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der DAIMLER-BENZ AG führte schließlich zu der hier vorgestellten Dissertation.

Kapitel 1

Diamant als Halbleitermaterial

Die einzig bekannten Quellen für Diamant waren über 2000 Jahre lang indische Vorkommen. 1866 wurden die „Kimberlite pipes“ in Südafrika entdeckt und erst wieder 1955 fand man weitere Vorkommen in Jakutsk (Rußland). Im Jahre 1986 wurden ca. 80 Millionen Karat (1 Kt = 0,2 g) weltweit gefördert, davon in Australien 33%, in Zaire 23%, in Botswana 15%, in der ehemaligen UdSSR 14% und in der Rep. Südafrika 11% [dtv].

Natürlicher Diamant wird in die vier Hauptklassen Ia, Ib, IIa und IIb eingeteilt [Sau1, Mad2]:

- Typ Ia enthält nichtparamagnetischen, aggregierten Stickstoff (500...2000 ppm), z.B. in Form von Plättchen. Die meisten natürlichen Diamanten sind von diesem Typus. Er ist farblos bis gelblich und hat einen spezifischen Widerstand von $\rho > 10^{14} \Omega\text{cm}$.
- Typ Ib enthält vorzugsweise isolierten, substitutionellen, paramagnetischen Stickstoff (50...500 ppm). Natürliche Diamanten dieses Typs sind selten, die meisten Industriediamanten sind allerdings von diesem Typus. Typ Ib-Diamanten sind gelblich bis grün, ihr spezifischer Widerstand ist mit Typ Ia vergleichbar.
- Typ IIa ohne nominelle Störstellen erscheint farblos und ist transparent bis zur fundamentalen elektronischen Absorptionskante bei $\lambda = 225 \text{ nm}$ (Bandlücken-Absorption). Auch hier sind natürliche Diamanten dieses Typs rar und der spezifische Widerstand ist mit $\rho > 10^{13} \Omega\text{cm}$ sehr hoch.
- Typ IIb erscheint bläulich und enthält Bor ($> 50 \text{ ppm}$). Dieser Typ ist p-leitend mit $\rho = 10 \dots 10^4 \Omega\text{cm}$. Natürliche Typ IIb-Diamanten sind extrem selten (der berühmte Hope-Diamant ist von diesem Typus). Über seine p-leitenden Eigenschaften wurde

von CUSTERS 1952 erstmalig berichtet [Cus1]. Die erste Punktkontakt-Diode aus Typ IIb-Diamant wurde 1956 von DYER und WEDEPOL hergestellt [Dyer1]. Das Bauteil arbeitete sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $T = 300^\circ\text{C}$. In den folgenden Jahren wurden mehrere Prototypenbauelemente aus Typ IIb-Diamant hergestellt und erfolgreich getestet [Col1].

Zur Synthese von künstlichem Diamant stehen heute zwei Verfahren zur Verfügung:

1. Die Hochdrucksynthese von Industriediamanten in kristalliner Form. Diese gelang einem Team der Firma General Electric erstmals im Jahre 1954 [DeV1, Bach1]. Die Methode eignet sich gut zur Herstellung von Typ Ib-Kristalliten für Schleifmittel. Die Synthese von Typ IIa-Diamanten in Edelsteinqualität bis zu 1,5 Kt wird in der Literatur ebenfalls beschrieben [DeV1].
2. Die Herstellung von Diamantfilmen im Niederdruckverfahren mittels der CVD-Technik (= *chemical vapor deposition*). Diese Methode wird in Kapitel 1.3 näher beschrieben.

1.1 Physikalische Eigenschaften

Struktur

Kohlenstoff kristallisiert im wesentlichen in zwei Modifikationen: Diamant und Graphit. Graphit kommt in der Natur weitaus häufiger vor als Diamant, da er bei Raumtemperatur und Normaldruck thermodynamisch stabil ist. Der Phasenübergang zu Diamant erfolgt erst bei hohen Temperaturen und hohem Druck. Diamant ist unter normalen Umständen metastabil; die Umwandlung in Graphit läuft sehr langsam ab [Bach1]. Eine weitere Form des Kohlenstoffs wurde in interstellarer Materie nachgewiesen: Fullerene sind Kohlenstoffmoleküle mit einer in sich geschlossenen Struktur. Bekanntestes Beispiel ist das erstmals 1985 von KROTO, SMALLEY und CURL *et al.* im Labor erzeugte „Fußballmolekül“ C_{60} , wofür diese 1996 den Nobelpreis für Chemie erhalten haben. Die C_{60} -Moleküle kristallisieren zu sogenanntem „Fullerit“. Das Material ist ein elektrischer Isolator und wird nach Dotierung z.B. mit Kalium supraleitend [Nob1, Krät1].

Der Graphitstruktur liegt ein einfaches, hexagonales Bravais-Gitter mit vier Atomen pro primitiver Einheitszelle zugrunde [Ash1]. Die Atome in den Netzebenen senkrecht zur c-Achse sind mit je drei σ -Bindungen (sp^2) in regelmäßigen Sechsecken angeordnet. Das vierte Valenzelektron bildet eine π -Bindung (p_z) parallel zur c-Achse. Die einzel-

nen Lagen sind gegeneinander versetzt (AB-Schichtung). Der Nächste-Nachbar-Abstand beträgt in der Ebene $1,42 \text{ \AA}$ und entlang der c -Achse $6,707 \text{ \AA}$ [Yod1]. Die Netzebenen sind Raman-aktiv mit einer charakteristischen Frequenz von $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

Diamant liegt in einer Zinkblendestruktur vor (siehe Abbildung 1.1). Die Raumgruppe ist $O_h^7 - Fd3m$. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 3,567 \text{ \AA}$ bei $T = 298 \text{ K}$ [Mad2]. Die Bindungslänge der tetraedrisch koordinierten, kovalenten σ -Bindungen (sp^3) beträgt $1,54 \text{ \AA}$. Die charakteristische Ramanfrequenz für Diamant liegt bei $\nu = 1332,5 \text{ cm}^{-1}$ [Klei1]. Das Kohlenstoffatom hat keine p -Elektronen im Rumpfbereich. Dadurch sind die Valenz- p -Elektronen bei Diamant viel näher am Atomkern lokalisiert als z.B. bei Silizium oder Germanium [Yin4].

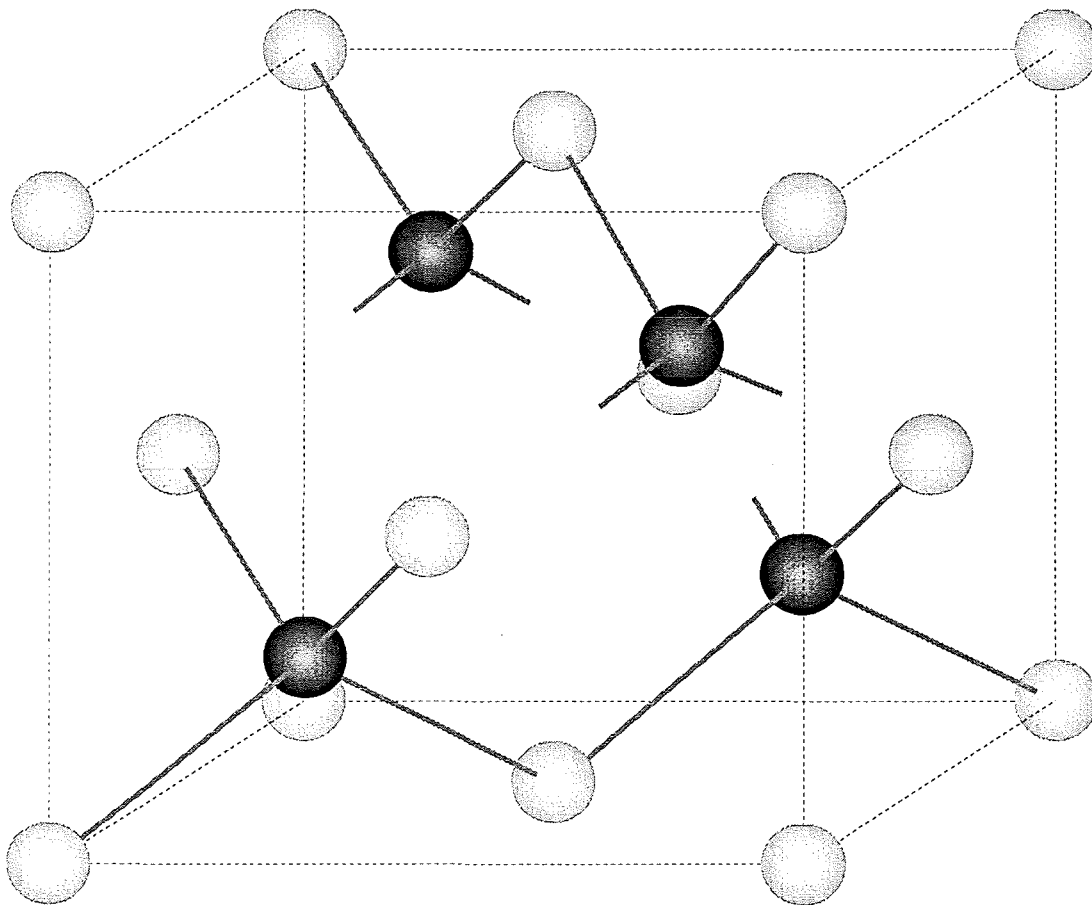


Abbildung 1.1: Zinkblendestruktur von Diamant und Silizium. Das Gitter entsteht aus zwei fcc-Gittern, die um $t = a_0(\frac{1}{4} | \frac{1}{4} | \frac{1}{4})$ gegeneinander verschoben sind. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Bindungen vollständig eingezeichnet; die Tetraederstruktur ist somit besser zu erkennen.

Härte

Diamant ist das härteste bekannte Material. Die Knoop-Härte der (100)-Oberfläche liegt bei Raumtemperatur zwischen 8000 kg mm^{-2} und 10300 kg mm^{-2} [Mad2]. Nur Bornitrid (BN) mit einer Härte von 4500 kg mm^{-2} kommt annähernd an diese außergewöhnliche Materialeigenschaft des Diamanten heran [Yod1].

Wärmeleitfähigkeit

Der in der Natur am häufigsten zu findende Diamant vom Typ Ia besitzt bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit κ von bis zu $10 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ je nach Qualität. Diese wird von Typ IIa-Diamanten mit Werten von $\kappa = 20 \dots 25 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur noch übertroffen [Mad2, Grae2]. Weitere spezifische Wärmeleitfähigkeiten sind zum Vergleich in Tabelle 1.1 angegeben [Yod1]. Die Wärmeleitfähigkeit des Typ IIa-Diamanten ist danach um mindestens den Faktor fünf höher als die von Kupfer, dem heutigen Standardmaterial für Wärmesenken in der Mikroelektronik.

Material	Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
Diamant, Typ IIa	20,0 - 25,0
Diamant, Typ Ia	6,0 - 10,0
Wasser	5,6
Siliziumcarbid (SiC)	4,9
Silber	4,2
Kupfer	3,8
Gold	3,1
Aluminium	2,4
Silizium	1,5

Tabelle 1.1: Spezifische Wärmeleitfähigkeiten bei Raumtemperatur.

Zum Vergleich mit den spezifischen Wärmeleitfähigkeiten aus Tabelle 1.1 werden in Tabelle 1.2 die Wärmeleitfähigkeiten von CVD-Diamantschichten verschiedener experimenteller Gruppen angegeben. Generell läßt sich sagen, daß die laterale Wärmeleitfähigkeit bei dünnen Filmen typischerweise $\kappa = 2 \dots 10 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ beträgt, während bei Schichten, die dicker als $130 \mu\text{m}$ sind, heute schon Werte von $\kappa = 20 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und mehr erreicht werden.

In Halbleitern wie Diamant erfolgt die Wärmeleitung im Kristallgitter nahezu ausschließlich durch Phononen. Die Temperaturabhängigkeit $\kappa = \kappa(T)$ lässt sich mit der Theorie von CALLAWAY sehr gut beschreiben [Call1]. Es zeigt sich, daß bei qualitativ hochwertigen Diamantfilmen im Temperaturbereich von $T > 300$ K hauptsächlich Umklapp-Prozesse für die Phononenstreuung verantwortlich sind [Wör1]. Im praktisch interessanten Bereich zwischen Raumtemperatur und der Debyetemperatur von Diamant von $\Theta_D = 1860$ K [Mad2] ist

$$\kappa(T) \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right). \quad (1.1)$$

T_0 hat in etwa die Größenordnung von Θ_D [Ash1].

Beschreibung	Wärmeleitfähigkeit [Wcm ⁻¹ K ⁻¹]	Referenz
dünner Film (~8 µm)	4,9	[Jan1]
dünner Film (~11 µm)	9,5	[Grae1]
dünner Film (~11 µm)	10,0	[Käd1]
Diamantschicht (>150 µm)	20,0	[Käd1]
Diamantschicht (130 µm)	20,5	[Wör1]
Diamantschicht (~500 µm)	20,5	[Mül]
Diamantschicht (~270 µm), lokaler Wert	21,0	[Grae2]

Tabelle 1.2: Laterale Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur für verschiedene CVD-Diamantfilme.

Thermische Ausdehnung

Diamant besitzt einen sehr geringen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten von verschiedenen Materialien, die in der Halbleitertechnik eingesetzt werden, aufgelistet. Die Angaben beziehen sich auf Raumtemperatur.

MOELLE *et al.* haben den linearen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant an einem 300 µm dicken CVD-Film im Temperaturbereich zwischen $T = 330 \dots 870$ K gemessen

und auf Raumtemperatur extrapoliert. Das Ergebnis $\alpha = 0,7 \times 10^{-6} \pm 0,3 \times 10^{-6}$ K stimmt sehr gut mit den Werten für natürlichen Diamant überein [Moe1].

Material	α [10^{-6} K $^{-1}$]	Referenz
Diamant	1,0	[Mad2]
Silizium	2,6	[Mad2]
Germanium	5,7	[Yod1]
Kupfer	16,7	[Kro1]
Aluminium	23,0	[Kro1]

Tabelle 1.3: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien bei Raumtemperatur.

Elektronische Eigenschaften

Diamant hat von allen Halbleitermaterialien die größte Bandlücke. Diese wird bei den anderen Elementen der IV. Hauptgruppe von Silizium über Germanium immer kleiner und verschwindet schließlich bei Zinn, welches metallischen Charakter besitzt. Je schwerer das entsprechende Atom ist, desto mehr Energie ist nötig, um von der $s^2 p^2$ -Grundzustandskonfiguration zur bindenden sp^3 -Konfiguration zu gelangen [Pan1].

Natürlicher Diamant vom Typ IIb ist durch Bor als substitutioneller Akzeptor p-leitend. Er erscheint deshalb leicht bläulich. Das von Bor gebildete Akzeptorniveau liegt bei $\Delta E_B = 0,37$ eV oberhalb des Valenzbandes. Der typische spezifische Widerstand beträgt $\rho \approx 150$ Ωcm . Dieser Diamanttyp kommt prinzipiell für elektronische Anwendungen in Frage. Synthetische Diamantschichten lassen sich, beispielsweise durch Zugabe von Diboran (B_2H_6) zur Plasmagasmischung (siehe Kapitel 1.3), ebenfalls p-dotieren. Die kristalline Qualität der Filme wird durch die Dotierung mit Bor nicht beeinträchtigt bzw. sogar verbessert [Won1]. Eine n-Dotierung von Diamant ist im Prinzip möglich. Hier sind aber z.Zt. noch elementare technische Probleme zu lösen [Pop1, Roh1]. Dies hat zur Folge, daß im Moment fast ausschließlich Schottky-Kontakte [Mön1] für detaillierte Untersuchungen zur Verfügung stehen.

In Tabelle 1.4 sind einige ausgewählte elektronische Eigenschaften von verschiedenen Halbleitermaterialien im Vergleich zu Diamant aufgeführt. Die Daten entstammen mehreren Referenzen [Sau1, Mad2, Yod1]. Nach dem Johnson-Kriterium für Mikrowellen-Leistungselemente, welches aus dem Produkt von Durchbruchfeldstärke und der maximalen Driftgeschwindigkeit gebildet wird, wäre Diamant - verglichen mit Silizium

oder GaAs - ein überragendes Halbleitermaterial [Sau1]. Dies hat zu teilweise euphorischen Zukunftsvisionen von hochintegrierten Hochtemperaturbauelementen aus Diamant geführt. Bei kritischer Betrachtung stellt sich heraus, daß aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit viele Transporteigenschaften bei den ins Auge gefaßten Anwendungen besonders im Temperaturbereich über 200°C deutlich eingeschränkt werden müssen [Sau1, Col1]. Kritisiert wurde auch, daß sich die meisten der Abschätzungen auf natürlichen Diamant beziehen und man bei künstlich hergestellten Filmen zum Teil noch weit von den gewünschten Eigenschaften entfernt ist.

Auf der anderen Seite konnte die Qualität der CVD-Filme aus Diamant in den vergangenen fünf Jahren durch optimierte Prozeßbedingungen kontinuierlich gesteigert werden. Die Transporteigenschaften derartiger Filme sind offensichtlich unterschätzt worden. Im Vergleich zu natürlichem Diamant, welcher immer Defekte und Verunreinigungen enthält [Fox1], gilt diese prinzipielle Beschränkung für künstliche Kristalle nicht: Zwischenzeitlich erreicht man bei CVD-Diamantfilmen Elektron-Loch-Beweglichkeiten, die mit den besten Typ Ila-Daten vergleichbar sind [Land1]. Ähnliches gilt für die Wärmeleitfähigkeit (s.o.).

Eigenschaft	Silizium	GaAs	β -SiC	Diamant
Bandlücke [eV]	1,17	1,43	2,20	5,48
e^- -Beweglichkeit, 300 K [cm^2/Vs]	1500	8500	900	≈ 2100
e^+ -Beweglichkeit, 300 K [cm^2/Vs]	600	400	20 - 100	≈ 1700
Rel. Dielektrizitätskonstante ϵ	11,4	12,5	9,7	5,7
Durchbruchfeldstärke [10^6 V/cm]	0,5	0,6	$< 5,0$	10,0
max. Driftgeschwindigkeit [10^7 cm/s]	1,0	1,0	2,5	2,7

Tabelle 1.4: Elektronische Eigenschaften verschiedener Halbleitermaterialien.

Negative Elektronenaffinität

Eine Kristalloberfläche hat eine negative Elektronenaffinität (NEA = *negative electron affinity*), wenn das Vakuumniveau unter der niedrigsten Energie des Leitungsbandes liegt [Kern1, Zha3]. Ist dies der Fall, dann existiert für Leitungsbandelektronen keine Energiebarriere, die ein Entweichen aus dem Festkörper ins Vakuum verhindert. Die sehr geringe bzw. negative Elektronenaffinität des Diamanten resultiert aus der großen Bandlücke. Dadurch liegen das Leitungsbandminimum und das Vakuumniveau sehr nahe beieinander [Rob2]. Mit Photoemissionsspektroskopie-Experimenten konnten so-

wohl für wasserstoffterminierte Diamant-(100)-Oberflächen als auch für entsprechende (111)-Oberflächen eine NEA nachgewiesen werden [Died1, Hum1, Kern1, Weid1]. Gleiches gilt für undotierte und bordotierte CVD-Diamantfilme [Wang1, Weid1].

Um die NEA-Eigenschaft von Diamant für Anwendungen zu nutzen, sollte die Fermienergie der Probe so hoch wie möglich in der Bandlücke liegen. Theoretisch ist dies durch n-Dotierung zu erreichen, was aber zum jetzigen Zeitpunkt noch praktische Probleme bereitet (s.o.). Bei p-Dotierung liegt die Fermienergie noch ca. 5 eV unter dem Vakuumniveau. Trotzdem wurde eine NEA bei bordotierten und undotierten CVD-Filmen in relativ niedrigen elektrischen Feldern von $3 \dots 40 \text{ V}/\mu\text{m}$ beobachtet [Wang1]. Es liegt daher nahe, daß dies durch spezielle Oberflächenzustände wie z.B. bei der (2×1) -Rekonstruktion oder durch die Sättigung von Bindungen durch atomaren Wasserstoff an der Diamantoberfläche erfolgt [Kern1].

Optische Eigenschaften

Natürlicher Diamant wurde ursprünglich aufgrund seiner optischen Eigenschaften klassifiziert (s.o.). Typ II-Diamant ist transparent für Wellenlängen von $\lambda = 225 \dots 2500 \text{ nm}$, wobei vor allem Typ IIb im UV-Bereich nahezu ideale Transmissionseigenschaften besitzt [Pri1]. Die Dielektrizitätskonstante von Diamant bei Raumtemperatur beträgt $\epsilon = 5,66$ [Mad2]. Der Brechungsindex ist zwar kleiner als vergleichbare Brechungsindizes von anderen Halbleitern, aber immer noch etwa um den Faktor zwei größer als diejenigen der gebräuchlichsten Isolatoren. Die Brechungsindizes verschiedener Materialien bei Raumtemperatur sind in Tabelle 1.5 aufgeführt [Yod1].

Material	Brechungsindex
Germanium	4,00 - 4,10
Silizium	3,42 - 3,50
GaAs	3,34 - 2,12
Diamant	2,41 - 2,44
Quarzkristall	1,52 - 1,69
Wasser	1,33 - 1,34
Calciumfluorid	1,31 - 1,51
Lithiumfluorid	1,11 - 1,45

Tabelle 1.5: Brechungsindizes für verschiedene Materialien bei Raumtemperatur. Die Daten für Diamant beziehen sich auf einen Wellenlängenbereich von 656 nm bis 486 nm, die übrigen gelten für den IR-Bereich.

1.2 Anwendungsmöglichkeiten

Diamant als Elektronikmaterial

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, bereitet die n-Dotierung von Diamant noch technische Probleme. CVD-Diamantfilme wurden von ROHRER *et al.* zwar erfolgreich stickstoffbeladen, es konnte jedoch aufgrund von verschiedenartigen Defekten kein praktisch verwertbares Akzeptorniveau nachgewiesen werden [Roh1]. Nach POPVICI und PRELAS ist die Reduktion der durch Dotierung entstandenen Defektstrukturen ein vielversprechender Weg zur erfolgreichen n-Dotierung von Diamant [Pop1]. GRAEFF *et al.* berichten von Hinweisen auf einen substitutionellen Stickstoff-Donatorzustand (P1-Zentrum) in CVD-Diamant etwa 1,5 eV unter dem Leitungsband [Grae3]. ROYCHOUDHURY *et al.* veröffentlichten jüngst eine Arbeit zur n-Dotierung mit Phosphor. Allerdings gelang es der Gruppe nicht, den spezifischen Widerstand der so dotierten CVD-Filme unter $\rho = 10^{12} \Omega\text{cm}$ zu bringen. Es ist deshalb anzunehmen, daß in dem Beispiel Phosphor hauptsächlich in den Korngrenzen und nicht im Diamantgitter eingebunden wurde [Roy1].

Metall-Halbleiter-Übergänge werden als Schottky-Kontakte bezeichnet [Mön1]. Aufgrund ihrer konventionellen pn-Dioden-ähnlichen Spannungs-Strom-Kennlinien nennt man diese auch Schottky-Dioden. Solche wurden bereits von verschiedenen Gruppen aus CVD-Diamant hergestellt [Dav3, DeC1, Kiy1-2]. Geeignete Metalle in diesem Zusammenhang sind Silber [Pit1], Aluminium oder Titan.

Eine funktionsfähige pn-Diode aus bordotiertem CVD-Diamant und selendotiertem Galliumarsenid (GaAs) wurde von SUGINO *et al.* beschrieben [Sug1]. Das Beispiel besitzt die typische Spannungs-Strom-Kennlinie. Ein positiver photoelektrischer Effekt tritt ebenfalls auf.

Feldeffekttransistoren (FET) aus CVD-Diamant wurden von verschiedenen Gruppen hergestellt und getestet [Das1, Fox1, Pan1, Tes1]. FOX *et al.* haben einfache digitale und analoge Schaltkreise aufgebaut und bei den Arbeitstemperaturen $T = 523 \text{ K}$ und $T = 673 \text{ K}$ betrieben [Fox1]. Bei dem MISFET (metal-insulator-semiconductor field-effect transistor) von PANG *et al.* wurde erstmalig undotierter CVD-Diamant anstatt wie bisher üblich SiO_2 als Isolatormaterial verwendet [Pan2-3]. Konventionelle FET werden in digitalen Schaltungen üblicherweise in der Sättigungsregion der Kennlinien $I_{DS} = f(V_{DS})$ betrieben. DS steht für die Spannung bzw. den Strom zwischen „drain“ und „source“. Bedauerlicherweise zeigten die beschriebenen Prototypen kein Sätti-

ungsverhalten in den Kennlinien. Die Autoren behaupten aber, daß dies prozeßtechnische Ursachen bei der Herstellung hatte [Pan3]. HOKAZONO *et al.* haben durch Variation der „Gate“-Metalle eine Sättigungsregion in den Kennlinien erreicht und erste logische Bauelemente aus Diamant-FET gebaut [Hok1].

Aufgrund der negativen Elektronenaffinität von Diamantoberflächen (NEA) sind entsprechende Anwendungen als „kalte Kathoden“ bzw. in Feldemissionsbildschirmen (FED = *field emission display*) in der Diskussion [Wang2]. FEDs haben gegenüber Flüssigkristallanzeigen (LCD = *liquid crystal display*) einige Vorteile wie z.B. einfacher Aufbau, größere Helligkeit, besserer Kontrast, größerer Betrachtungswinkel und größerer Temperaturarbeitsbereich. Nicht zuletzt spielen auch betriebswirtschaftliche Gründe eine Rolle [Wang1]. Es sind auch Isolatormaterialien mit einer NEA bekannt (z.B. Al_2O_3), jedoch ist dort der Elektronenverlust über externe Stromquellen nicht so einfach auszugleichen wie bei Halbleitern. Diamant ist außerdem sehr robust und hat als Kathodenmaterial eine hohe Lebensdauer [Yod2]. Weitere geplante Einsatzgebiete von NEA-Oberflächen sind Photokathoden [Weid1].

Wärmesenken

Diamant ist ein hervorragender Wärmeleiter (siehe Kapitel 1.1) und undotiert bei Raumtemperatur ein elektrischer Isolator. Die meisten IMPATT (= *impact avalanche transit time*)-Hochleistungsdioden sind aus diesem Grund auf Diamantunterlagen montiert [Yod1]. Die Anwendungen von Diamanten als Kühlkörper erfordern flächige Bauteile, um die Wärme aus punktförmigen Quellen schnell abzuführen. Hier sind vor allem CVD-Diamantfilme sehr gut geeignet. MÜLLER-SEBERT *et al.* gelang die Herstellung von freistehenden Diamantscheiben auf Siliziumwafern ($\varnothing = 2$ in). Je nach Stickstoffgehalt wurden dabei Wachstumsraten von 0,05...0,3 Kt/h erreicht. Die Wärmeleitfähigkeit für das Beispiel ist in Tabelle 1.2 aufgeführt [Mül].

Problematisch bei allen Basismaterialien für Kühlkörper ist ihre Ankopplung an die jeweiligen Wärmequellen, denn der beste Wärmeleiter nützt nichts, wenn die Wärmeüberleitung zwischen Quelle und Kühlkörper schlecht ist, oder wenn durch amorphe bzw. oxidische Zwischenschichten die totale Wärmeleitung zusätzlich reduziert wird. So ist der Wärmewiderstand bei direktem heteroepitaktischem Wachstum von Diamant auf Silizium um mehr als eine Größenordnung geringer als bei der Ankopplung durch Metallegierungen [Good1]. Über die Wärmeleitung durch die heteroepitaktische Grenzschicht von Silizium und Diamant ist noch wenig bekannt. Gerade hier ist man an der mikroskopischen Struktur und vor allem an den Bindungsverhältnissen zwischen den

beiden Atomsorten interessiert. Erste theoretische Untersuchungen hierzu werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Strahlungsdetektoren

Strahlungsdetektoren aus natürlichem Diamant sind seit über 40 Jahren im Gebrauch [Yod1]. Die wichtigsten Materialparameter für eine derartige Nutzung sind die Beweglichkeit μ und die Lebensdauer τ der Ladungsträger im Festkörper.

Im angelegten Feld E sollte die Driftlänge d der elektrischen Ladungsträger

$$d = \mu\tau E \quad (1.2)$$

so groß wie möglich, idealerweise aber größer als die Dicke des Detektors sein, damit alle von der Strahlung erzeugten Ladungsträger außerhalb des eigentlichen Detektormaterials gesammelt werden können. Die Empfindlichkeit eines Strahlungsdetektors ist direkt proportional zu d .

In einem elektrischen Feld $E = 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ beträgt die Driftlänge für natürliche Typ IIa-Diamanten typischerweise $d = 20 \cdots 50 \mu\text{m}$. In CVD-Diamantfilmen nimmt d mit der Filmdicke zu [Jany1].

Schleif- und Schneidwerkzeuge

Diamantpulver wird seit Jahrzehnten als Schleifmaterial erfolgreich eingesetzt. Je nach Größe der verwendeten Kristallite kann die Oberflächenrauigkeit der damit behandelten Materialien gezielt beeinflusst werden.

Diamanten sind als Schneidwerkzeuge eine bis zwei Größenordnungen schärfer als vergleichbare Messer aus Stahl. Die ersten Erfahrungen mit Diamantskalpellen wurden in der Augenheilkunde gemacht. Weitere chirurgische Bestecke aus Diamant werden in der Neuro-, in der Hand- und Gefäßchirurgie verwendet [Seal1].

Membranen

WINDISCHMANN und EPPS berichteten 1992 erstmals von freistehenden Membranen aus CVD-Diamant mit einer Filmdicke von $d = 3 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von $\varnothing = 75 \text{ mm}$ [Wind1]. Derartige freistehende Membranen werden z.B. für die Röntgenlithographie benötigt, um Lithographiemasken herzustellen. Diamantfilme sind deshalb hierfür besonders geeignet, weil Diamant

- unempfindlich gegenüber prozeßchemischen Bedingungen ist,
- aufgrund seines hohen Bulkmoduls von $B = 4,42$ Mbar den Stabilitätsanforderungen genügt und
- eine gute optische und Röntgentransparenz besitzt.

Im Röntgenbereich ist der Absorptionskoeffizient von Diamant zwar nicht so gering wie z.B. derjenige von Beryllium, aufgrund der großen Steifigkeit können aber sehr dünne Filme hergestellt werden [Yod1].

Optische Komponenten

Seine Härte, die chemische Beständigkeit und die gute Transparenz macht Diamant zum gefragten Material als Schutzschicht für optische Komponenten. Vor allem in der Raumfahrt kommt es entscheidend darauf an, optische Komponenten vor der Zerstörung durch Mikropartikel hoher kinetischer Energie zu schützen. Beispielsweise wurde die Sonde „Venus Explorer“ von den Konstrukteuren der NASA mit einem Diamantfenster zur IR-Messung ausgestattet [Yod1].

Der Reflexionsindex für Schichtmaterialien ist gegeben durch

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2, \quad (1.3)$$

wobei n_0 , n_1 und n_2 die Brechungsindizes von Luft/Vakuum, Schutzschicht und darunterliegendem Substrat sind.

Andere Halbleitermaterialien wie Silizium und Germanium besitzen viel höhere Brechungsindizes als Diamant (siehe Tabelle 1.5). Durch $\lambda/4$ -Deckschichten aus Diamant kann z.B. die von Silizium-Solarzellen oder Infrarotdetektoren reflektierte Intensität um den Faktor fünf reduziert werden [Yod1].

Weitere Anwendungen von Diamantfilmen sind z.B. als Austrittsfenster von Hochleistungslasern denkbar. Auch hier sind extreme Materialeigenschaften wie hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe thermische Ausdehnung und gute optische Transparenz gefragt [Seal1].

Druck- und Temperatursensoren

Druck- oder Temperatursensoren aus Diamant könnten bei außerordentlich hohen Temperaturen und in chemisch aggressiver Umgebung arbeiten [DB1].

Bei Drucksensoren aus Halbleitermaterialien wird der Piezowiderstandseffekt ausgenutzt. Dabei ändert sich der elektrische Widerstand eines Halbleiterkristalls, wenn dieser gestaucht oder gedehnt wird. Die Empfindlichkeit derartiger Drucksensoren ist besonders hoch, wenn Diamant als Sensormaterial verwendet wird. Von DAVIDSON *et al.* wurden 1993 Drucksensoren im CVD-Verfahren hergestellt und erfolgreich getestet [Dav2]. DEGUCHI *et al.* haben einen Piezowiderstand aus p-dotiertem CVD-Diamant entwickelt, der bei Raumtemperatur etwa sechs mal empfindlicher ist als vergleichbare Siliziumsensoren. Das Studienbeispiel wurde bei Temperaturen bis 200°C und Drücken bis 10 MPa erfolgreich getestet [Deg1].

Bei Thermistoren ändert sich der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur. Thermistoren aus natürlichem und synthetischem Diamant wurden bereits 1960 von ROGERS und RAAL demonstriert und 1969 in den USA patentiert, hatten aber wegen der hohen Herstellungskosten nie einen ernstzunehmenden Marktanteil. Temperatursensoren aus CVD-Diamant mit hoher Empfindlichkeit im Temperaturbereich zwischen $T = 80$ K und $T = 1270$ K können heute unter weitaus günstigeren betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten erfolgreich hergestellt werden [Asl1].

1.3 Herstellung

Die Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese

Nachdem im Jahre 1797 TENNANT gezeigt hat, daß Diamant aus Kohlenstoff besteht, war es in letzter Konsequenz nur eine Frage der Zeit, bis die technische Herstellung von künstlichen Diamanten gelang: Da die Dichte von Diamant mit $\rho = 3,52 \text{ g cm}^{-3}$ höher ist als die von Graphit mit $\rho = 2,25 \text{ g cm}^{-3}$, erreicht man den Phasenübergang von Graphit zu Diamant prinzipiell durch genügend hohen Druck.

1954 gelangen HALL *et al.* bei der Firma General Electric die Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese (HTHP) von kristallinem Diamant [Bun1, Bov1]. Dazu müssen Temperaturen von $T > 1500^\circ\text{C}$ und Drücke $P > 6 \times 10^4$ bar erreicht werden unter der Voraussetzung, daß ein metallisches Lösemittel wie z.B. Nickel beigegeben wird. Derartig hohe Drücke wurden erst möglich, nachdem BRIDGEMAN entsprechende Amboßkon-

struktionen realisiert hatte [Nas1]. Bei geeigneten Bedingungen lassen sich Ausgangsmaterialien wie Paraffinwachs und sogar Zucker direkt in Diamant umformen. Mit dem Standardverfahren ist es möglich, Einkristalle mit einigen wenigen Millimetern Kantenlänge herzustellen. Die Endprodukte liegen als kubische, oktaedrische und dodekaedrische Formen oder als Mischformen vor [Nas1]. Ungefähr 90% der heute für Schneid- und Schleifwerkzeuge verwendeten Diamanten werden per HTHP-Synthese hergestellt.

Der CVD-Prozeß

Die Idee, Diamantschichten durch Pyrolyse von Methan zu erzeugen, wurde bereits 1958 von EVERSOLE ausgesprochen. Bei den ersten Versuchen wurde aber stets mehr Graphit als Diamant abgeschieden [Hae1]. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Synthese von Diamantfilmen zwischen der Homoepitaxie (Substrat: Diamant) und der Heteroepitaxie (Substrat: Silizium, SiC, usw.).

Ein entscheidender Durchbruch gelang DERYAGIN *et al.* im Jahre 1976: Die Gruppe schlug vor, Wasserstoff im Überschuß im Arbeitsgas zu verwenden (z.B. im Verhältnis $\text{CH}_4:\text{H}_2 \approx 1:99$) und dicht über dem Substrat in atomarem Wasserstoff zu dissoziieren [Der1]. Mit Hilfe eines geheizten Wolframdrahtes konnten 1981 von SPITSYN *et al.* homoepitaktische Diamantfilme mit einer Wachstumsrate von etwa $1 \mu\text{m h}^{-1}$ erzeugt werden [Spi1].

Auf diesen Ergebnissen bauten vor allem japanische Wissenschaftler in den folgenden Jahren auf: MATSUMOTO *et al.* verwendeten 1982 zur H_2 -Dissoziation einen 2000°C heißen Wolframdraht, der 1 cm über dem 1000°C heißen Substrat angeordnet ist, wobei eine durch Radiofrequenz angeregte Entladung aufrechterhalten wird (HFECVD = *heated filament enhanced CVD*) [Mat1-2]. KAMO *et al.* benutzten 1983 erstmals ein Mikrowellenplasma (MPECVD = *microwave plasma enhanced CVD*) zur H_2 -Dissoziation [Hae1]. Das MPECVD-Verfahren wurde von verschiedenen Gruppen in den USA, z.B. von STONER *et al.* [Sto1], und in Deutschland z.B. von JIANG und KLAGES [Jia1] sukzessive weiterentwickelt. Ein signifikanter Fortschritt wurde erreicht, nachdem YUGO *et al.* [Stu1] zusätzlich eine negative Vorspannung zwischen Substrat und Plasma mit $-U_{\text{Bias}} = 0 \dots 300 \text{ V}$ angelegt hatten. Ein schematischer Aufbau einer derartigen Anlage ist in Abbildung 1.2 skizziert.

Nach HAEFNER ist es bei den CVD-Prozessen von entscheidender Wichtigkeit, die Entstehung der sp^2 -Kohlenstoffbindungen zu verhindern, die das unerwünschte Graphitwachstum nach sich ziehen, und die für das Diamantwachstum wesentlichen sp^3 -Bindungen zu ermöglichen. Nach dem Frenklach-Spear-Mechanismus [Hae1] ist hierfür der

im Prozeßgas in hoher Konzentration enthaltene Wasserstoff verantwortlich: Die freien Bindungen der Diamantoberfläche (= *dangling bonds*) sind durch H-Atome abgesättigt. In der Plasmaumgebung werden diese durch freie Wasserstoffionen abgelöst und bilden molekularen Wasserstoff. An die entstandenen freien Bindungen lagern sich nun kontinuierlich Kohlenwasserstoffmoleküle bzw. Radikale an, wobei neue C—C-Bindungen entstehen. Die jeweils freiwerdenden H-Atome wandern zur neu entstandenen Oberfläche, sättigen diese ab oder bilden Wasserstoffgas. Auf diese Weise wächst Schritt für Schritt die gewünschte Diamantstruktur [Hae1].

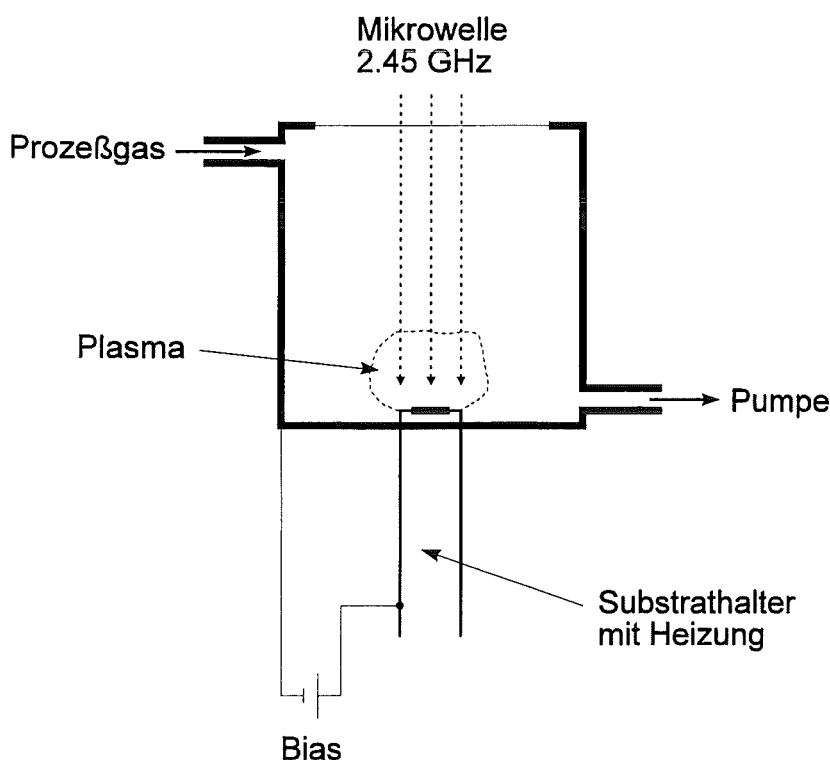


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau einer Mikrowellen-Plasma-CVD-Anlage.

Bereits die 1988 von WILLIAMS *et al.* hergestellten und untersuchten Diamantfilme waren in Struktur und Art der Bindungen mit natürlichem Diamant vergleichbar bzw. innerhalb der Auflösung der verwendeten Untersuchungsmethoden identisch [Wil1]. Heute ist man prinzipiell in der Lage, Silizium-Wafer von 2 bis 3 Zoll Durchmesser heteroepitaktisch mit Diamant zu beschichten [Jia10, Lor1]. Eine möglichst große laterale

Ausdehnung der Filme ist eine wichtige Voraussetzung für die kommerzielle Nutzung von Diamant in der Mikroelektronik.

1.4 Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium

Die Idee, Diamant heteroepitaktisch auf Siliziumsubstraten abzuscheiden, folgt aus den in Kapitel 1.2 beschriebenen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Erste Experimente Ende der achtziger Jahre von WILLIAMS *et al.* [Wil1] und verschiedener Gruppen Anfang der neunziger Jahre beschäftigten sich vorwiegend mit der CVD-Beschichtung von Si(111)-Substraten. Die meisten Versuche erzielten aber als Ergebnis lediglich ein zufällig orientiertes Inselwachstum. Zu diesem Zeitpunkt wurden noch verschiedenartige amorphe Schichten aus SiC oder Graphit zwischen dem Substrat und den Diamantkristalliten beobachtet. Trotzdem gab es einige Hinweise auf lokales epitaktisches Wachstum von Diamant auf Silizium [Tze1, Kar2, Sto1, Jia2].

Diamant auf Si(100)

1992 berichteten JIANG und KLAGES erstmals von heteroepitaktischem Wachstum kontinuierlicher Diamantfilme bis zu 100 μm Dicke auf Si(100)-Oberflächen [Jia1]. Die verwendeten Prozeßbedingungen sind in Tabelle 1.6 zusammengefaßt.

Abscheidungs-methode	MPECVD
Strahlungsleistung	700 bis 2000 W
Substrat	2 in n-Si(100)-Wafer
Substrattemperatur	650 bis 850 °C
Methankonzentration	0,5 bis 3,0%
Gasdruck	15 bis 40 mbar
Vorspannung am Substrat während der Nukleationsphase	-70 bis -300 V

Tabelle 1.6: Typische Prozeßbedingungen bei der Heteroepitaxie von Diamantfilmen auf Si(100)-Substraten.

Zwischen Silizium und Diamant war weder durch Röntgen- noch durch Ramanstreuung eine SiC-Phase detektierbar. In den Proben waren noch gewisse Anteile von amorphem Kohlenstoff enthalten. Die kristallografische Orientierung großer Teile dieser Filme

stimmte mit der des Substrates überein: $(001)_{Dia} \parallel (001)_{Si}$ und $[110]_{Dia} \parallel [110]_{Si}$. Entsprechende Orientierungsübereinstimmungen wurden auch für Diamantfilme auf Si(111)- und Si(110)-Substraten beobachtet [Jia3, Rös1]. Einige der Diamantkristallite waren leicht gegenüber der Substratoberfläche verkippt. Die Qualität der Filme ist empfindlich von den Prozeßbedingungen abhängig. Eine zu hohe Nukleationsdichte führt z.B. zu statistisch orientierten Filmen [Jia1-4, Rös1].

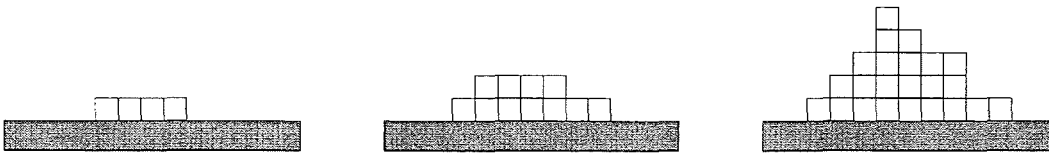
Über die Art und Zusammensetzung der Kontaktschicht zwischen Silizium und Diamant herrschte lange Zeit Uneinigkeit: Verschiedene Gruppen berichteten von einer 2...10 nm dicken SiC-Schicht, welche aber als Funktion der Depositionszeit abnimmt [Sto1, Geo1]. REINKE *et al.* nahmen an, daß die Nukleation von Diamantkristalliten in einer amorphen Kohlenstoffmatrix stattfindet [Rei1]. JIANG *et al.* konnten zeigen, daß die Entstehung einer intermediären Schicht von den Prozeßbedingungen (Vorbehandlung der Substratoberfläche, Methankonzentration usw.) abhängt und nicht für die Heteroepitaxie von Diamant auf Si(100)-Oberflächen notwendig ist [Jia5]. Nach YANG *et al.* ist die Vorbehandlung der Substratoberfläche ein Schlüsselfaktor bezüglich der Entstehung amorpher Zwischenschichten: Ziel ist die möglichst zerstörungsfreie Reinigung der Siliziumoberfläche von Oxidschichten [Yang1]. Es gibt weitere Hinweise, daß amorphe Zwischenschichten mit zunehmender Abscheidungszeit „ausheilen“ [Sta1]. Zwischen zufällig orientierten Kristalliten und dem Siliziumsubstrat findet man häufig eine amorphe Zwischenschicht [Jia6-7].

Aufgrund der viel größeren Oberflächenenergie von Diamant ($E_{S(100)} = 9,2 \text{ Jm}^{-2}$) verglichen mit Silizium ($E_{S(100)} = 2,6 \text{ Jm}^{-2}$) [Fie1, Ish1] wird bei der Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium nach der Kapillartheorie [Ohr1] ein dreidimensionales Volmer-Weber-Wachstum erwartet. Bei diesen Überlegungen wurde die bis *dato* unbekannte Grenzflächenenergie nicht berücksichtigt. Eine erste Abschätzung hierzu liefert diese Arbeit (siehe Kapitel 4). *In situ* Versuche während der Nukleationsphase von heteroepitaktischem CVD-Diamant zeigten eindeutig ein Inselwachstum vom Volmer-Weber-Typ [Gei1, Geo1, Schi1, Jia6]. Bei der Homoepitaxie von Diamant auf einem natürlichen Diamantkristall bzw. nach der vollständigen Bedeckung des Siliziumsubstrates durch Diamant findet man ein Lagenwachstum nach Frank-van-der-Merwe [Schi1]. Die beiden Wachstumsarten sind schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt.

Der eigentliche Nukleationsprozeß und vor allem die Rolle der Substratvorspannung sind bis heute im Detail nicht verstanden. Es herrscht lediglich Einigkeit darüber, daß eine Vorspannung am Substrat während des Keimbildungsprozesses signifikant höhere Nukleationsdichten zur Folge hat [Lee1, Stu1]. Von einigen Autoren wird dies mit dem

Bombardement der Substratoberfläche durch Ionen erklärt [Jia6, Cui1], während eine andere Theorie die Emission von Elektronen und die Erzeugung von atomarem Wasserstoff und Hydrocarbonradikalen über dem Substrat favorisiert [Lee1, Chen2].

Volmer-Weber



Frank-van-der-Merwe

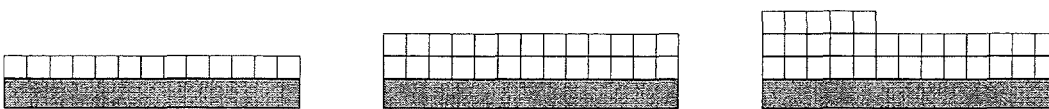


Abbildung 1.3: Die Wachstumsarten bei der Epitaxie von Diamant.

Die Vorspannung ist offensichtlich auch maßgeblich für die achsengerechte Orientierung der Filme und damit für das eigentliche epitaktische Wachstum verantwortlich. Die Reaktionskinetik muß also während der Bekeimungsphase derart verändert werden, daß bei angelegter Spannung amorphe und mißorientierte Körner durch das Wasserstoffplasma bevorzugt weggeätzt werden [Kim2, Schre1-2].

Das 3:2-Modell

Zur Zeit ist kein Substratmaterial bekannt, das bezüglich der Gitterkonstanten exakt zu Diamant paßt. Es gab Versuche, kubisches Bornitrid (1,5%)[†], Nickel (1,2%), Kupfer (1,2%) oder Cobalt (0,6%) als Substratmaterial zu verwenden. Wegen seiner Gitterkonstanten und aufgrund der zu erwartenden kovalenten Bindungen zu Diamant ist kubi-

[†]Die Prozentzahlen geben die Abweichung des betreffenden Materials zur Gitterkonstanten von Diamant an.

ches Bornitrid (cBN) zwar prinzipiell interessant, jedoch sind große Einkristalle und insbesondere Wafer aus cBN sehr schwierig herzustellen. Bei Metallen wie Nickel oder Cobalt löst sich der Kohlenstoff während des Beschichtungsprozesses im Substratmaterial, so daß überwiegend Graphit (und nicht Diamant) abgeschieden wird. Lediglich Nickelsilizid (Ni_3Si) verspricht als Substratmaterial geeignet zu sein: Der Grund ist die noch relativ geringe Abweichung von 1,8% zu der idealen Gitterkonstanten sowie die zu erwartenden kovalenten Bindungen zwischen Silizium und Kohlenstoff. Sowohl die (111)- als auch die (100)-Oberfläche von Ni_3Si zeigt in *tight binding*-Rechnungen von TUCKER *et al.* eine gewisse Neigung zur Diamantnukleation [Tuck1].

Das direkte epitaktische Wachstum von Diamant auf Silizium ist nicht einfach zu verstehen: Die Gitterkonstanten von Silizium und Diamant unterscheiden sich um über 50% ($a_{\text{Si}}/a_{\text{Dia}} \approx 1,52$). Beide Festkörper werden durch kovalente Bindungen gebildet. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Grenzschicht wurde aber mehrfach ein direktes epitaktisches Wachstum der beiden Materialien beobachtet [Chen3, Feng1, Jia6-7, Jia9, Tuck1, Yang1]. Schnitte entlang der $[001] \times [110]$ -Ebene zeigen ein Übergangsverhältnis der jeweiligen (111)-Ebenen von 3:2, entsprechend dem ungefähren Verhältnis der Gitterkonstanten, wie schematisch in Abbildung 1.4a dargestellt.

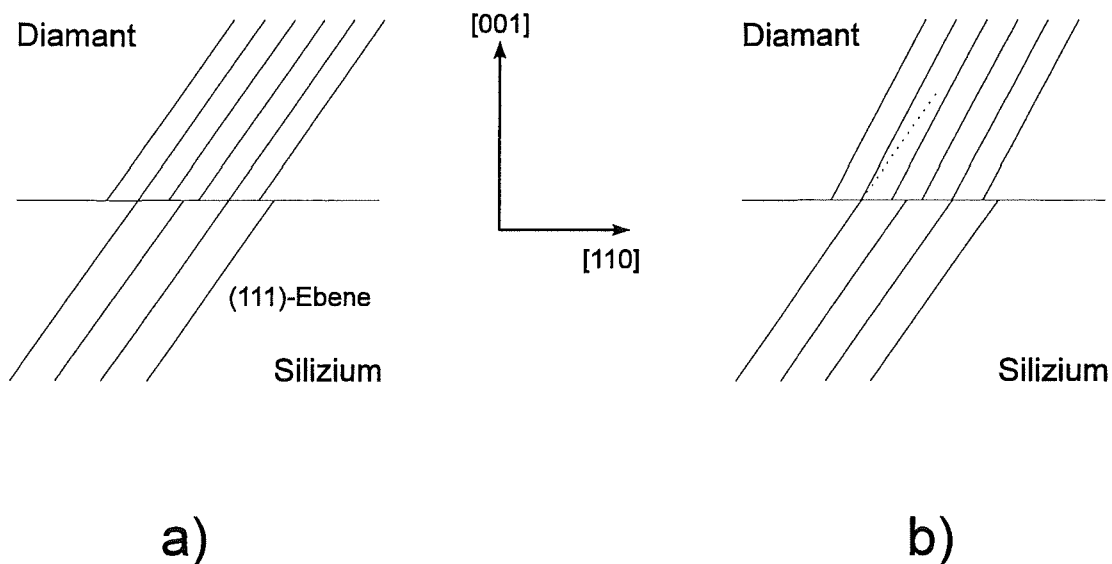


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer TEM-Aufnahme entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die (111)-Ebenen von Diamant und Silizium gehen im Verhältnis 3:2 ineinander über. Teilbild a) zeigt die ideale Orientierung des Diamanten, in Teilbild b) ist das Gitter des Diamanten leicht um die $[1\bar{1}0]$ -Richtung verkippt. In diesem Fall spricht man von „tilting“ oder polarer Mißorientierung. Eine weitere Möglichkeit der Mißorientierung entsteht durch azimutale Rotation um die $[001]$ -Achse (siehe auch [Kis1]).

Nach NISHITANI-GAMO *et al.* ist ein lokales direktes Wachstum von Diamant auf Silizium notwendig, um die epitaktische Information vom Substrat in den Diamantfilm zu übertragen. Die Koexistenz von direkt gebundenen Inseln und amorphen Phasen dazwischen könnte helfen, Spannungen abzubauen und damit der Nukleation von orientierten Diamantkristalliten Vorschub zu leisten [Nis1].

Nach JIANG *et al.* endet bei idealem epitaktischen Wachstum jede dritte Diamant-(111)-Ebene an der Grenzschicht und bildet somit eine Stufenversetzung. Auch bei leichter Verkippung der Diamant-(111)-Ebenen gegenüber dem Substrat ändert sich die Gesamtversetzungsdichte nicht [Jia7]. Eine von VERWOERD anhand quantenchemischer Rechnungen vorausgesagte Drehung des Diamantfilmes von 45° um die [001]-Achse [Ver1-2] konnte von keiner experimentellen Gruppe bestätigt werden.

Mißorientierungen

Die direkt gewachsenen Diamant-Polykristalle sind bei genauerer Betrachtung statistisch leicht mißorientiert. Dabei sind sowohl polare Verkippungen („tilt“) als auch azimutale Rotationen um die [001]-Achse möglich [Kis1]. Im allgemeinen werden Kombinationen beider Möglichkeiten beobachtet. Die Standardabweichungen der Mißorientierungswinkel hängen offensichtlich von den Prozeßbedingungen und der Schichtdicke der Filme ab [Gei1, Kis1, Jia6-9, Kim1]. JIANG *et al.* berichten von einer systematischen Abnahme der Verkippungswinkel in röntgenographischen Untersuchungen von $\text{FWHM} \approx 12^\circ$ im Jahre 1992 auf heute $\text{FWHM} < 2^\circ$ bei sehr guten Filmen [Jia8]. Dabei wurden die *full width half-maximum* (= FWHM)-Werte entsprechender Polfiguren vermessen. Nach diesen Ergebnissen scheint klar, daß die beobachteten Verkippungen nicht in der Fehlanpassung zum idealen 3:2-Verhältnis der beiden Gitterkonstanten begründet sind, wie dies von einigen Autoren vorgeschlagen wurde [Feng1, Yang1, Tuck1]. Durch die erwartete hohe Grenzflächenenergie aufgrund der vorhandenen Stufenversetzungen bringen leichte Verkippungen kaum einen Energiegewinn, was auch die Statistik der Winkelverteilungen erklären würde [Jia6]. Nach CHEN *et al.* sind die Standardabweichungen der Verkippungswinkel eine Funktion der Versetzungsdichte: Je näher die reale Versetzungsdichte an die ideale Versetzungsdichte nach dem 3:2-Modell kommt, desto kleiner sind die FWHM-Werte der Mißorientierungen [Chen1]. Schnittbilder über größere Filmbereiche zeigen säulenartige Strukturen, die typisch für ein Volmer-Weber-Wachstum aus leicht mißorientierten Körnern sind. Die Wärmeleitfähigkeit der Schichten ist in Wachstumsrichtung der Kristallite generell höher als senkrecht dazu. Bei hochwertigen Filmen sind die meisten Korngrenzen Kleinwinkelkorngrenzen. Mit zunehmender Schichtdicke verschwinden einzelne Korngrenzen oder än-

dern ihre Richtung. Das läßt auf ein „Verschmelzen“ der Polykristalle zu einer einkristallinen Oberflächenlage schließen. KAENEL *et al.* haben die Spannungsverhältnisse in CVD-Filmen mittels Ramanspektroskopie untersucht. Sie gelangen zu dem Ergebnis, daß die Diamantfilme generell unter Druckspannungen stehen, welche aber - vor allem bei dickeren Filme - von der Grenzschicht zum Siliziumsubstrat bis zur Filmoberfläche stark abgebaut werden [Kae1]. Die lokale laterale Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{||, lokal}$ nimmt mit größerem Abstand zum Substrat ebenfalls stetig zu [Grae2]. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Filmqualität mit dem Abstand zum Substrat zunimmt und Störstellen wie z.B. Korngrenzen verschwinden. Hier könnte der Schlüssel zur Herstellung einkristalliner Diamantfilme auf Siliziumsubstraten liegen [Jia8]. In einer jüngst veröffentlichten Arbeit von RALCHENKO *et al.* wurden Diamantfilme in einem 8-kW-MPECVD-Reaktor von bis zu einem Millimeter Dicke auf einer 2,25-Zoll-Siliziumscheibe heteroepitaktisch abgeschieden. Erstaunlicherweise wurden an der Oberfläche des Beispiels bis zu 1 mm große Diamantkristallite beobachtet. Die Autoren bezeichnen diese außergewöhnlichen Formen als „Wachstumsinstabilität“ aufgrund einer erhöhten Methankonzentration im Prozeßgas [Ral1].

Nach dem NCSL-Modell (*NCSL = near coincidence-site lattice*) von BALLUFFI *et al.* können für das ideale 3:2-Wachstum sogenannte „coincidence parameter“ berechnet werden [Ball1]. Danach ist

$$\Sigma_{Dia} = \frac{\omega_{CSL}}{\omega_{Dia}} = \frac{3^3 a_{Dia}^3}{4} \bigg/ \frac{a_{Dia}^3}{8} = 54 \quad (1.4a)$$

und

$$\Sigma_{Si} = \frac{\omega_{CSL}}{\omega_{Si}} = \frac{2^3 a_{Si}^3}{4} \bigg/ \frac{a_{Si}^3}{8} = 16. \quad (1.4b)$$

ω_{CSL} bezeichnet das atomare Volumen im *coincidence-site lattice* (= *CSL*), d.h. des Gitters, das sich aus deckungsgleichen Atomen bildet, wenn man die beiden Einzelgitter übereinanderprojiziert [Jia7]. Das CSL im 3:2-Modell (Diamant - Silizium) ist ein fcc-Gitter. ω_{Dia} und ω_{Si} sind die jeweiligen atomaren Volumina von Diamant und Silizium. Eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für eine möglichst kleine Grenzflächenenergie ist, daß

$$\frac{\Sigma_{Dia}}{\Sigma_{Si}} \approx R = \frac{\omega_{Si}}{\omega_{Dia}} = 3,52. \quad (1.5)$$

Im 3:2-Modell beträgt das Verhältnis $\Sigma_{Dia}/\Sigma_{Si} = 3,38$. Diese Struktur ist die zweitbeste Anordnungsvariante nach rein geometrischen Überlegungen und konnte mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden simuliert werden (siehe Kapitel 4). Daneben gibt es noch eine weitere von JIANG *et al.* diskutierte Möglichkeit mit $\Sigma_{Dia}/\Sigma_{Si} = 3,56$, bei der die [001]-Achsen von Diamant und Silizium um $13,3^\circ$ gegeneinander verdreht sind und das Siliziumgitter zusätzlich um wenige Prozent verzerrt wurde [Jia7]. Eine derartige Anordnung war jedoch aufgrund der Größe der potentiellen Einheitszelle mit den im Forschungszentrum Karlsruhe vorhandenen Rechenkapazitäten nicht zu modellieren.

Die Stabilität des Interfaces Silizium - Diamant ist nicht nur durch die NCSL-Theorie bzw. durch die Versetzungsanordnung bestimmt, sondern auch durch die elektronische Struktur bzw. die Bindungsverhältnisse im Übergangsbereich zwischen den beiden Halbleitermaterialien. Die folgenden Untersuchungen hatten unter anderem das Ziel, hier neue Erkenntnisse zu erlangen.

Kapitel 2

Formalismus der *ab initio*-Berechnungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten *ab initio*-Berechnungen basieren auf der von HOHENBERG, KOHN und SHAM entwickelten Dichtefunktionaltheorie. Die Implementierung in ein FORTRAN77-Programmpaket und die Verwendung normerhaltender Pseudopotentiale erfolgte durch LOUIE und HO. Eine entscheidende Verringerung des Rechenaufwandes, besonders für Metalle mit schmalen d-Bändern und Halbleiter mit kovalenten Bindungen wie z.B. Diamant, brachte die Einführung einer gemischten Basis aus lokalisierten Funktionen und ebenen Wellen durch LOUIE, HO und COHEN.

Die wichtigsten physikalischen Näherungen, die den Berechnungen zugrundeliegen, sind die Born-Oppenheimer-Näherung, die Lokale Dichte-Näherung (LDA), die „Frozen Core-Approximation“ sowie der Pseudopotentialformalismus.

Die Methode erlaubt die numerische Bestimmung der Totalen Energie einer Einheitszelle im Grundzustand bei $T = 0$ K. Mittels des Hellmann-Feynman-Theorems ist eine Berechnung der inneren Kräfte möglich.

Die Darstellung des Formalismus erfolgt in atomaren Einheiten. Die atomare Längeneinheit ist ein Bohrscher Radius ($1 \text{ a.u.} = 0,529 \text{ \AA}$), die Einheit der Energie ein Rydberg ($1 \text{ Ry} = 13,6058 \text{ eV}$). Spinkoordinaten werden unterdrückt. Auf eine ausführliche Beschreibung und Herleitung der Theorie wird verzichtet und auf die Literatur verwiesen. Die wichtigsten Formeln, die zum Verständnis der technischen Zusammenhänge in Verbindung mit der Programmimplementation von Bedeutung sind, sollen im folgenden erläutert werden. Details zur numerischen Umsetzung der Methode befinden sich im Anhang.

2.1 Die Dichtefunktionaltheorie

Die adiabatische Näherung

Die Gesamtenergie eines kristallinen Festkörpers ist gegeben durch den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_e + \hat{H}_{K-e} \quad (2.1)$$

bezüglich der normierten Vielteilchenwellenfunktion

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.2)$$

in einem System von N_K Atomkernen und N_e Elektronen an den Orten \mathbf{R}_α bzw. \mathbf{r}_β . \hat{H}_K beschreibt die Wechselwirkung der Kerne untereinander, \hat{H}_e die der Elektronen untereinander und \hat{H}_{K-e} die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen.

In der adiabatischen oder Born-Oppenheimer-Näherung [Born1, Mad1, Boet1] nimmt man an, daß sich die Elektronen aufgrund der großen Massenunterschiede instantan auf die jeweilige Position der Gitterionen einstellen und sich in ihrem Grundzustand mit der Energie $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ befinden. Deshalb kann in einem Näherungsschritt für die Elektronen eine Schrödingergleichung der Form

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_{K-e})\varphi = E^e\varphi \quad (2.3)$$

aufgestellt werden, in der die Kernkoordinaten festgehalten werden. Die Wellenfunktion φ hängt nur noch von den Elektronenkoordinaten ab. Die Kernkoordinaten gehen als Parameter ein. Als Ansatz für die Lösung des Gesamtproblems benutzt man das Produkt

$$\Psi = \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \cdot \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}). \quad (2.4)$$

Eine Kopplung zwischen der Elektronen- und Kernbewegung (Elektron-Phonon-Kopplung) soll in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

Die Gesamtenergie für das Elektronensystem im Grundzustand für eine vorgegebene Anordnung von Kernen lautet damit:

$$\begin{aligned}
 E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) &= \langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{N_K} \frac{2Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \langle \varphi_0 | \hat{H}_e + \hat{H}_{K-e} | \varphi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Z_α bezeichnet die Kernladungszahl des jeweiligen Atoms.

Durch Berechnung von $E_0^e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ für verschiedene Kernkonfigurationen kann das System statisch relaxiert werden. Die numerische Berechnung von Gleichung (2.5) ist in der Praxis nicht möglich, da im Prinzip über N_e Elektronenkoordinaten integriert werden muß. Hier liefert die Dichtefunktionaltheorie einen gangbaren Weg.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert auf einer Arbeit von HOHENBERG und KOHN [Hoh1]. Dabei wird ein System von N_e wechselwirkenden Elektronen betrachtet, welches sich unter dem Einfluß eines externen Potentials $V_{ext}(\mathbf{r})$ in einem nicht entarteten Grundzustand befindet.

Die Autoren konnten zeigen, daß in dem betrachteten System folgende zwei Theoreme gelten:

- (i) Die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ bestimmt eindeutig (bis auf eine additive Konstante) das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$. Damit ist der Hamiltonoperator bekannt und mit ihm alle Eigenschaften des Systems wie Eigenfunktionen und Eigenwerte, Greensfunktionen, Suszeptibilitäten, thermodynamische Eigenschaften usw.
- (ii) Die Grundzustandsenergie ist ein Funktional der Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r})$ und minimal für die zum Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ gehörende Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int_{\Omega} d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

$$E_0 = \min E[n(\mathbf{r})] = E[n_0(\mathbf{r})], \quad (2.7)$$

mit

$$n_0(\mathbf{r}) = \langle \varphi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \varphi_0 \rangle. \quad (2.8)$$

φ_0 sei die vollständig antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktion des gesuchten Grundzustandes. $F[n]$ ist ein universelles Funktional der Dichte und hängt nicht vom externen Potential ab.

GUNNARSSON und LUNDQVIST zeigten später, daß die Dichtefunktionaltheorie nicht nur für den Grundzustand eines Atoms, Moleküls oder Kristalls, sondern für jeden tiefsten Zustand zu einer vorgegebenen Symmetrie gilt [Gun1].

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme bieten ein allgemeines Verfahren zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften. Eine wichtige Voraussetzung für den praktischen Nutzen der Dichtefunktionaltheorie war die Bestimmung eines ausreichend genauen Näherungsausdrucks für den noch unbekanntem Term $F[n]$ durch KOHN und SHAM.

Der Einteilchenformalismus von Kohn und Sham

KOHN und SHAM zeigten, daß das Vielteilchenproblem durch einen äquivalenten Einteilchenformalismus näherungsweise gelöst werden kann [Kohn1]. Dies geschieht durch Minimalisierung des Energiefunktionals bezüglich der Elektronendichte unter der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl.

Das Energiefunktional wird hierzu umgeschrieben:

$$E[n] = T[n] + \iint_{\Omega} d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_{\Omega} d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n]. \quad (2.9)$$

$T[n]$ wird angesetzt als die kinetische Energie eines fiktiven, wechselwirkungsfreien Elektronengases der Dichte $n(\mathbf{r})$:

$$\hat{T}[n] = \sum_{i=1}^{N_e} -\nabla_i^2 \quad (2.10)$$

Der zweite Term in Gleichung (2.9) beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen.

Das verbleibende Funktional $E_{xc}[n]$ ist durch Gleichung (2.9) definiert. Man nennt diesen Beitrag zur Gesamtenergie, der neben Austausch- und Korrelationseffekten auch den Unterschied zwischen den kinetischen Energien des „echten“ und des durch $T[n]$ beschriebenen, fiktiven Elektronengases enthält, die Austausch- und Korrelationsenergie ($xc = exchange-correlation$).

Durch diese Umformulierung führt das Variationsproblem zu einer Einteilchen-Schrödingergleichung

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

mit dem effektiven Potential

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= -\sum_{\alpha=1}^{N_k} \frac{2Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \int_{\Omega} d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{ext} + V_H + V_{xc}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

V_{ext} bezeichnet das externe Potential, V_H das Hartree-Potential und V_{xc} das Austausch-Korrelationspotential.

Aus den Lösungen der Eigenwertgleichung (2.11) können $n(\mathbf{r})$ und $T[n]$ berechnet werden:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.13)$$

$$T[n] = - \sum_{i=1}^{N_e} \int_{\Omega} d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Weiterhin unbekannt ist $E_{xc}[n]$ und damit auch V_{xc} . Läßt man diese Terme weg, so ist die Schrödingergleichung (2.11) gerade HARTREES Bewegungsgleichung [Hart1].

Die Lokale-Dichte-Näherung

Eine der möglichen Näherungen für den Ausdruck $E_{xc}[n]$ ist die Lokale-Dichte-Näherung (*LDA = local density approximation*). Es wird angenommen, daß die Austausch-Korrelationsenergie ein lokales Funktional einer langsam veränderlichen Dichte $n(\mathbf{r})$ ist:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int_{\Omega} d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n). \quad (2.15)$$

Dabei ist $\varepsilon_{xc}(n)$ die Austausch-Korrelationsenergie eines Elektrons in einem *homogenen* wechselwirkenden Elektronengas der Dichte n .

Für $\varepsilon_{xc}(n)$ existieren geeignete Parametrisierungen. In dieser Arbeit wurde die Interpolationsformel von HEDIN und LUNDQVIST verwendet [Hed1]:

$$\varepsilon_{xc}(r_s) = - \frac{\sqrt[3]{\left(\frac{3}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{\pi}\right)^2}}{r_s} - 0,045 \left\{ \left[1 + \left(\frac{r_s}{21}\right)^3 \right] \ln \left[1 + \frac{21}{r_s} \right] - \left(\frac{r_s}{21}\right)^2 + \frac{r_s}{42} - \frac{1}{3} \right\}, \quad (2.16)$$

wobei der Radius r_s wieder von der Elektronendichte abhängt:

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}. \quad (2.17)$$

Der Selbstkonsistenzzyklus für die Grundzustandsenergie

Die Grundzustandsenergie des Elektronensystems in der LDA kann nun in einem Selbstkonsistenzzyklus berechnet werden:

- I. Ausgehend von einem Startpotential $V_{eff} = V_{in}$ wird Gleichung (2.11) numerisch gelöst.
- II. Aus den Einteilchenwellenfunktionen wird nach Gleichung (2.13) die elektronische Dichte berechnet.
- III. Aus der so gewonnenen Dichte läßt sich mittels Gleichung (2.12) ein neues, effektives Potential V_{out} konstruieren, welches in einem Selbstkonsistenzzyklus so lange verbessert wird, bis sich die beiden Potentiale nicht mehr wesentlich unterscheiden: $|V_{out} - V_{in}| < \varepsilon$.

Durch geschicktes Umformen kann die Gesamtenergie wie folgt angegeben werden:

$$E_0^{e,LDA} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \iint_{\Omega} d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_{\Omega} d^3r n(\mathbf{r})[\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - V_{xc}(\mathbf{r})] + E_{KK}. \quad (2.18)$$

$T[n]$ muß nun nicht mehr explizit berechnet werden, dafür geht in Gleichung (2.18) die Summe über die Energieeigenwerte ein. Die Energie E_{KK} beinhaltet nach Gleichung (2.5) den Beitrag des Kernsystems zur Gesamtenergie und kann nach einer Methode von EWALD [Zim1] berechnet werden (siehe Anhang A).

Die Gleichungen (2.11) bis (2.13) und (2.18) definieren den Selbstkonsistenzzyklus und heißen Kohn-Sham-Gleichungen.

2.2 Die *frozen core*-Näherung

In der bisherigen Darstellung werden alle Elektronen eines Atoms im Kristall in gleicher Weise behandelt (*all electron method*). Der numerische Aufwand bei der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen steigt jedoch mit der Zahl der betrachteten Elektronen.

Setzt man voraus, daß die Elektronen in den abgeschlossenen inneren Schalen ausreichend nahe um die Kerne lokalisiert und nur die Valenzelektronen an den Bindungen im Festkörper beteiligt sind, kann man den Atomkern mit seinen inneren Elektronen zu einem Ionenrumpf zusammenfassen (*FC = frozen core*). Das Problem aller Elektronen im Feld der Atomkerne reduziert sich auf ein Problem der Valenzelektronen, die sich im Potential der Ionenrümpfe befinden.

VON BARTH und GELATT zeigten, daß die durch die FC-Näherung in den Elektronendichten auftretenden Fehler Korrekturen in den Grundzustandsenergien hervorrufen, die erst in zweiter Ordnung von den Ladungsdichtefehlern abhängen. Korrekturen erster Ordnung treten nicht auf [Bar1].

2.3 Die Pseudopotentialmethode

Aufgrund ihrer Orthogonalität zu den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen weisen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in FC-Näherung im Rumpfbereich starke Amplitudenoszillationen mit Knoten auf. Als Folge davon benötigt man für deren Darstellung viele elementare Basisfunktionen, z.B. ebene Wellen. Um das Problem zu beheben, wurde die Pseudopotentialtheorie entwickelt.

Dabei wird das externe Ionenpotential V_{ion} , das die Oszillationen verursacht, durch ein neues externes Potential V_{ion}^{PS} ersetzt, das eine Reihe von Bedingungen erfüllen muß: Es soll knotenfreie Wellenfunktionen für die Valenzelektronen liefern und auf die Elektronen außerhalb des Rumpfbereiches möglichst die gleiche Streuwirkung haben wie V_{ion} .

Während das Potential V_{ion} eine physikalische Bedeutung als externes Potential eines „gefrorenen“ Ionenrumpfes auf die Valenzelektronen hat, werden mit V_{ion}^{PS} einige physikalische Eigenschaften simuliert, ohne daß es selbst eine reale Bedeutung hat. Man spricht deshalb von einem „Pseudopotential“.

Für einen gegebenen Bahndrehimpuls l sei $r_{c,l}$ der Radius des Rumpfbereiches und die ε_l Energieeigenwerte der Wellenfunktionen der Valenzelektronen. Die Funktionen $\xi_l(r) = r \cdot R_{nl}(r)$ seien Radialteile der Einteilchenwellenfunktion $\varphi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Die Energiequantenzahl n wird der Übersichtlichkeit wegen im folgenden weggelassen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale erfüllen folgende Bedingungen [Ham1]:

$$\xi_l^{PS}(r) \text{ ist glatt und hat keine Knoten,} \quad (2.19)$$

$$\xi_l^{PS}(r) = \xi_l(r) \text{ für } r \geq r_{c,l}, \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l, \quad (2.21)$$

$$\int_0^r dr' |\xi_l^{PS}(r')|^2 = \int_0^r dr' |\xi_l(r')|^2 \text{ für } r \geq r_{c,l}. \quad (2.22)$$

Mit der Bedingung (2.19) wird die Darstellbarkeit durch wenige, einfache Funktionen erreicht. Durch die Bedingungen (2.20) und (2.21) wird sichergestellt, daß das Pseudopotential außerhalb $r \geq r_{c,l}$ die Eigenschaften des ionischen Potentials exakt simuliert.

Aus (2.19) bis (2.21) folgt die Übereinstimmung der logarithmischen Ableitungen

$$\frac{d\xi_l(r)}{dr} \frac{1}{\xi_l} \text{ für } r \geq r_{c,l}. \quad (2.23)$$

Diese sind ein Maß für die Streueigenschaften der Potentiale.

Die Bedingung (2.22) stellt sicher, daß die Anzahl der Valenzelektronen im Rumpfbereich durch das Pseudopotential nicht verändert wird. Man spricht hier von der „normerhaltenden“ Eigenschaft des Pseudopotentials.

Über die Form der Pseudopotentiale wurde bisher keine Aussage gemacht. Sie müssen nur so konstruiert sein, daß o.g. Bedingungen erfüllt sind. Da die Pseudopotentiale dadurch nicht eindeutig festgelegt sind, kann man bei ihrer Konstruktion praktische Vorzüge anstreben, z.B. eine glatte Form im Ortsraum oder eine einfache Darstellung durch analytische Funktionen.

Während das Ionenrumpfpotential V_{ion} unabhängig von der Drehimpulsquantenzahl l der Valenzzustände ist, unterscheiden sich die Pseudopotentiale $V_{ion,l}^{PS}$ für verschiedene Bahndrehimpulse [Coh1]. Üblicherweise werden diese als nichtlokale Operatoren dargestellt:

$$\hat{V}_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{l=0}^{l_{\max}} V_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \hat{P}_l. \quad (2.24)$$

\hat{P}_l ist der Projektionsoperator auf den Drehimpuls l . Da sich ein Ionenrumpf für große r wie eine Punktladung der Stärke Z_{α} (= Zahl der Valenzelektronen) verhält, gilt für alle l :

$$V_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) \rightarrow -\frac{2Z_{\alpha}}{r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (2.25)$$

Es ist daher zweckmäßig, das Pseudopotential in einen lokalen und einen nichtlokalen Anteil zu zerlegen:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{l_{\max}} V_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) \hat{P}_l &\equiv U^{PS}(\mathbf{r}) \sum_{l=0}^{l_{\max}} \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{\max}} [V_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) - U^{PS}(\mathbf{r})] \hat{P}_l \\ &= U^{PS}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \bar{U}_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \\ &= V_{ion,0}^{PS}(\mathbf{r}) + \sum_{l=1}^{l_{\max}} \bar{U}_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \end{aligned} \quad (2.26)$$

Dabei wurde $U^{PS} = V_{ion,0}^{PS}$ gesetzt und die Eigenschaft des Projektionsoperators $\sum \hat{P}_l = 1$ ausgenutzt.

Die Nichtlokalität des Pseudopotentials, das im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie an Stelle des externen Potential V_{ext} eingesetzt wird, verursacht ein formales Problem:

GILBERT zeigte, daß für nichtlokale externe Potentiale die Dichtefunktionaltheorie im Prinzip nicht gilt [Gil1]. Sie ist durch eine Dichtematrixfunktionaltheorie zu ersetzen, deren fundamentale Größe die Dichtematrix $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist, und in der ein nichtlokales Austausch-Korrelationspotential $V_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho) = \delta E_{xc}(\rho) / \delta \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ auftritt.

In der Praxis wird das Problem durch eine analoge LDA gelöst, die nur vom Diagonaleil der Dichtematrix $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ abhängt. Mit einer solchen Näherung wird die Dichtefunktionaltheorie für nichtlokale externe Potentiale gerechtfertigt [Chou1].

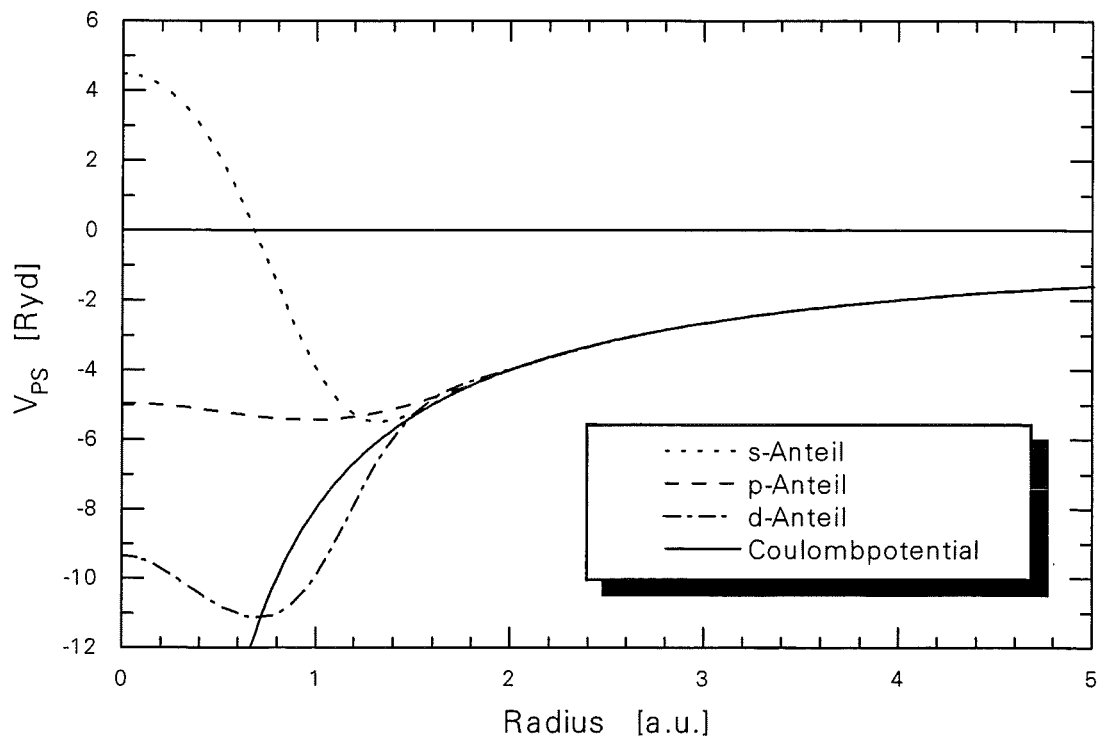


Abbildung 2.1: Das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential für Silizium.

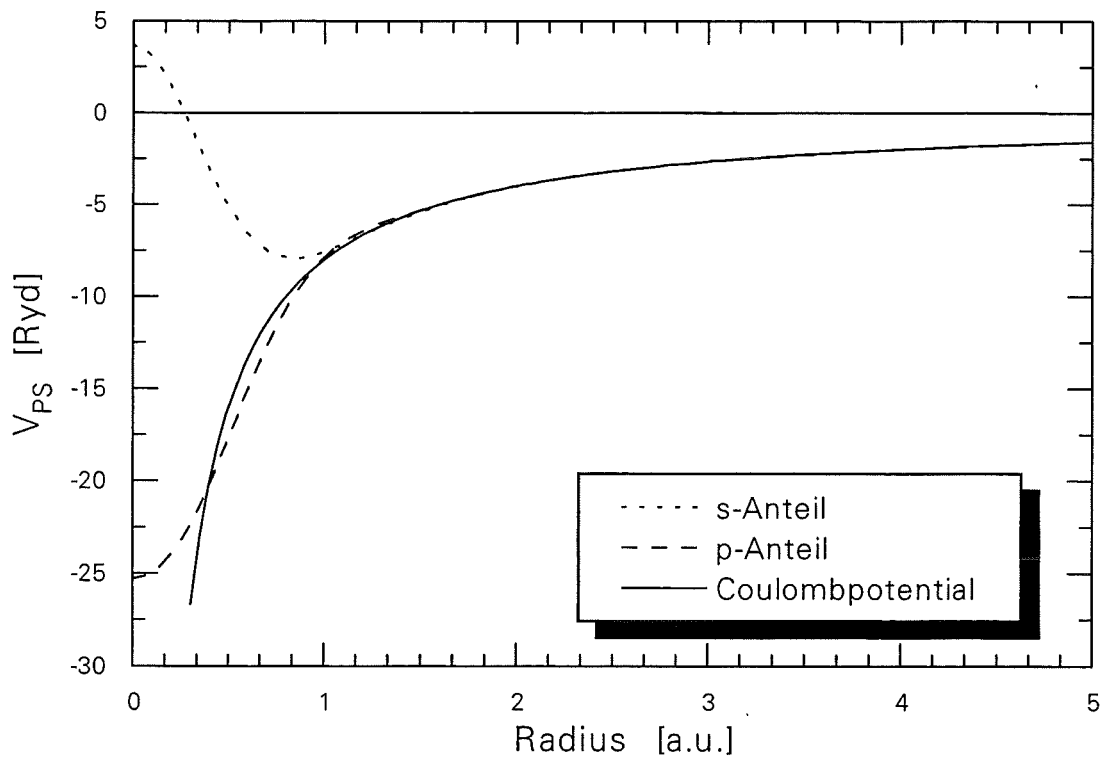


Abbildung 2.2: Das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential für Diamant.

Weitere Details zur Konstruktion von Pseudopotentialen sind in [Elsa1] beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale für Silizium und Diamant sind in den Abbildungen 2.1 und 2.2 dargestellt. Die Konstruktion des Pseudopotentials für Kohlenstoff ist aufgrund der fehlenden p -Rumpfelektronen nicht trivial, da dadurch keine Orthogonalisierung vorgenommen werden kann [Bohn1].

2.4 Der Impulsraumformalismus

Die Schrödingergleichung in der Form von (2.11) hat den Nachteil, daß die Lösung der Differentialgleichung oft numerische Probleme bereitet. Besser zu handhaben sind Matrixgleichungen. Dies war die Motivation, einen geeigneten Impulsraumformalismus zu entwickeln [Ihm1].

Das effektive Potential der Dichtefunktionaltheorie hat die gleiche Translationssymmetrie wie das Gitter der Atomrümpfe, die durch die Ionenpseudopotentiale repräsentiert werden. Die Wellenfunktionen der Einteilchenzustände erfüllen daher das BLOCH-Theorem [Ash1]:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

$u_{nk}(\mathbf{r})$ ist eine gitterperiodische Funktion. Der Index n numeriert die Energieeigenwerte ϵ_{nk} zu jedem auf die erste Brillouinzone reduzierten reziproken Gittervektor \mathbf{k} . Die Blochwellen $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ sind normiert.

Durch Fourierentwicklung der $u_{nk}(\mathbf{r})$ erhalten die BLOCH-Funktionen folgende Form:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}}^{nk} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.28)$$

Die Darstellung ist äquivalent zu einer Entwicklung nach ebenen Wellen. Die Vektoren \mathbf{G} sind Gittervektoren des reziproken Gitters.

Die Elektronendichte ist jetzt gegeben durch:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.29)$$

mit

$$\begin{aligned} n(\mathbf{G}) &= \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{nk} f_{nk} \Psi_{\mathbf{G}'}^{nk} \cdot (\Psi_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{nk})^* \\ &= \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{nk} f_{nk} \Psi_{\mathbf{G}'+\mathbf{G}}^{nk} \cdot (\Psi_{\mathbf{G}'}^{nk})^* \end{aligned} \quad (2.30)$$

Die f_{nk} geben die Besetzungszahlen der entsprechenden Einteilchenzustände an. Da die Elektronendichte im Ortsraum ein reelles skalares Feld ist, gilt im Fourierraum:

$$n(\mathbf{G})^* = n(-\mathbf{G}) \quad (2.31)$$

Schreibt man alle Terme der Totalen Energie aus Gleichung (2.18) in die Impulsraumdarstellung um, so erhält man die Bewegungsgleichung für die Fourierkomponenten der Einteilchenzustände:

$$\sum_{\mathbf{G}'} [(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}] \Psi_{\mathbf{G}'}^{nk} = \epsilon_{nk} \Psi_{\mathbf{G}}^{nk} \quad (2.32)$$

mit

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} &= V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{N_c} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}_\alpha} \left[U_\alpha^{PS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_{l=1}^{l_{\max}} \bar{U}_{\alpha,l}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

$V_H(\mathbf{G})$ ist die Fouriertransformierte des Hartreepotentials:

$$V_H(\mathbf{G}) = 8\pi \frac{n(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.34)$$

$V_{xc}(\mathbf{G})$ wird durch eine FFT (= *fast fourier transformation*) numerisch aus $V_{xc}(\mathbf{r})$ bzw. aus $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ berechnet. \mathbf{r}_α ist die Position des entsprechenden Atoms in der Einheitszelle, welche N_c Atome enthält.

$U_\alpha^{PS}(\mathbf{G})$ und $\bar{U}_{\alpha,l}^{PS}(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$ sind die Fouriertransformierten des lokalen bzw. nichtlokalen Anteils des Pseudopotentials. Durch lokale Entwicklung von ebenen Wellen nach sphärischen Besselfunktionen j_l und Kugelflächenfunktionen Y_{lm} können diese in folgender Form geschrieben werden [Schw1]:

$$U_\alpha^{PS}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{1}{G} \int_0^\infty dr U_\alpha^{PS}(r) \sin(Gr) \quad (2.35)$$

$$\bar{U}_{\alpha,l}^{PS}(\mathbf{g}, \mathbf{g}') = \frac{4\pi}{\Omega_c} (2l+1) P_l(\cos\gamma) \int_0^\infty dr r^2 \bar{U}_{\alpha,l}^{PS}(r) j_l(gr) j_l(g'r). \quad (2.36)$$

P_l sind die Legendrepolynome, γ ist der von \mathbf{g} und \mathbf{g}' eingeschlossene Winkel, und Ω_c ist das Volumen der Einheitszelle.

$V_H(\mathbf{G})$ und $U_\alpha^{PS}(\mathbf{G})$ sind für $\mathbf{G} = 0$ divergente Größen. Sie werden deshalb in der Bestimmungsgleichung (2.32) null gesetzt und später bei der Berechnung der totalen Energie zusammen mit dem divergenten Anteil der Ionenrumpfgitterenergie V_{KK} (siehe Anhang A) getrennt behandelt [Ihm1, Elsa1]. Alle drei Größen konvergieren wieder zu einer konstanten Größe D , da die totale Energie eine konvergente Größe sein muß.

Für die totale Energie pro Einheitszelle ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} E_0^{e,LDA}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) &= \sum_{nk} f_{nk} \varepsilon_{nk}^0 \\ &+ \Omega_c \left[\sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) \{ \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) - V_{xc}(\mathbf{G}) \} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) V_H(\mathbf{G}) \right] \\ &+ V'_{KK} + D. \end{aligned} \quad (2.37)$$

ε_{nk}^0 sind die Eigenwerte für $V_H(\mathbf{G}=0) = V_\alpha^{PS}(\mathbf{G}=0) = 0$. V'_{KK} ist nach Gleichung (A.43) definiert.

Die Konstante

$$D = \left(\sum_{\alpha=1}^{N_c} Z_\alpha \right) \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^{N_c} a_\alpha \right) \quad (2.38)$$

ist unabhängig von der Elektronendichte und den Atompositionen.

Der Term

$$a_\alpha = \frac{4\pi}{\Omega_c} \int_0^\infty dr r^2 \left[U_\alpha^{PS}(r) - \frac{2Z_\alpha}{r} \right] \quad (2.39)$$

beschreibt den Unterschied zwischen dem lokalen Anteil des Pseudopotentials und dem Coulombpotential.

In der Gesamtenergie nach Gleichung (2.37) ist formal über $V_H(\mathbf{G})$ und $V_{xc}(\mathbf{G})$ auch die Dichte $n^{alt}(\mathbf{G})$ des vorhergehenden Iterationsschrittes enthalten [Che1]. Sie ist fortan kein Funktional einer einzigen Dichte. Daher treten bei fehlender Selbstkonsistenz der Dichte Fehler in der ersten Ordnung von $\Delta n = n - n^{alt}$ auf. Die Grundzustandsenergie konvergiert langsam.

Die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie von der Dichte $n^{alt}(\mathbf{G})$ kann durch Korrektur der störenden Terme aus Gleichung (2.37) eliminiert werden [Che1]. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} E_0^{e,LDA}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) &= \sum_{nk} f_{nk} \varepsilon_{nk}^0 \\ &\quad - \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) V_H^{alt}(\mathbf{G}) - \Omega_c \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) V_{xc}^{alt}(\mathbf{G}) \\ &\quad + \Omega_c \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) V_H(\mathbf{G}) + \Omega_c \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \\ &\quad + V'_{KK} + D. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Mit *alt* sind die Größen bezeichnet, die aus der im vorhergehenden Iterationsschritt berechneten Elektronendichte $n^{alt}(\mathbf{G})$ bestimmt wurden. Damit treten auch für nicht-

selbstkonsistente Dichten keine Fehler erster Ordnung in der Gesamtenergie auf. Bei Selbstkonsistenz verschwinden die Korrekturterme wieder, und Gleichung (2.37) gilt exakt.

Die Gleichungen (2.37) bzw. (2.40) für die Grundzustandsenergie enthalten keine Komponenten $\Psi_{\mathbf{G}}^{nk}$ der Eigenfunktionen. Man kann daher die Einteilchenwellenfunktionen $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ statt durch Fourierkomponenten $\Psi_{\mathbf{G}}^{nk}$ auch durch Entwicklungskoeffizienten nach beliebigen anderen Funktionensystemen darstellen, wenn diese ausreichend vollständig sind (siehe nächster Abschnitt). Lediglich für die damit berechnete Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ sind die Fourierkomponenten $n(\mathbf{G})$ neu zu bestimmen.

Gleichung (2.32) ist eine Matrixdarstellung des Eigenwertproblems

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} |\Psi_{nk}\rangle = \varepsilon_{nk} |\Psi_{nk}\rangle \quad (2.41)$$

durch das vollständige, orthogonale und normierte Funktionensystem der ebenen Wellen. Die Funktionenbasis $\{|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle\}$ umfaßt unendlich viele ebene Wellen. In der Praxis berücksichtigt man nur eine endliche Anzahl ebener Wellen, deren kinetische Energien kleiner als eine Maximalenergie E_{PW} ($PW = plane\ waves$) sind:

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{PW} \quad (2.42)$$

Der überwiegende Teil der Computer-Rechenzeit für einen Iterationsschritt zur selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen wird zur numerischen Lösung des Eigenwertproblems (2.32) verbraucht.

2.5 Die *mixed basis*-Methode

Die Anzahl der zur Konvergenz notwendigen Basisfunktionen kann sowohl bei Übergangsmetallen mit stark lokalisierten d-Elektronen als auch bei kovalenten Kristallen wie z.B. Diamant stark reduziert werden, indem zusätzlich zu den ebenen Wellen lokalisierte Basisfunktionen verwendet werden. Solche Funktionen sind z.B. analytische Gauß- oder Slaterfunktionen oder numerische, reine oder modifizierte Atompseudowel-

lenfunktionen. Eine derartige *mixed basis*-Methode nach LOUIE *et al.* [Lou1] wurde in dieser Arbeit verwendet.

Die kombinierte Basis

Die Darstellung der Einteilchenwellenfunktionen durch die kombinierte Basis ist gegeben durch:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{\alpha lm} \beta_{\alpha lm}^{nk} \phi_{\alpha lm}^k(\mathbf{r}), \quad (2.43)$$

mit den ebenen Wellen

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.44)$$

und den Blochfunktionen aus lokalisierten Funktionen in der sog. WANNIER-Darstellung:

$$\phi_{\alpha lm}^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\mathbf{r}_{\alpha})} w_{\alpha lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{\alpha}). \quad (2.45)$$

$\Omega = N\Omega_c$ ist das Kristallvolumen. Der Index α numeriert die Atome in der Einheitszelle, l und m sind die Bahndrehimpuls- und die magnetischen Quantenzahlen. Die lokalisierten Funktionen sind an den Orten der Atomkerne im Kristall zentriert ($\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{\alpha}$):

$$w_{\alpha lm}(\mathbf{r}') = i^l f_{\alpha l}(r') K_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{r}}' = \frac{\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}'|}. \quad (2.46)$$

Die kubischen Kugelflächenfunktionen K_{lm} sind gegeben durch [Abra1]:

$$\left. \begin{array}{l} K_{l,+m}(\theta, \phi) \\ K_{l,-m}(\theta, \phi) \end{array} \right\} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi(1+\delta_{0,m})}} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} (-1)^m P_l^m(\cos\theta) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases} \quad (2.47)$$

Für die Radialfunktionen $f_{\alpha l}(r)$ wurden von LOUIE *et al.* [Lou1] ursprünglich normierte Gaußfunktionen verwendet. Eine verbesserte Konvergenz der Basisdarstellung kann man durch die Verwendung atomarer Pseudowellenfunktionen erreichen [Tak1]:

$$f_{\alpha l}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{C}} \zeta_{\alpha l}(r) \left[1 - \exp\left\{ -\gamma_{\alpha l} (r_{\alpha l} - r)^2 \right\} \right] & \text{für } r \leq r_{\alpha l}, \\ 0 & \text{für } r > r_{\alpha l}. \end{cases} \quad (2.48)$$

C ist eine Normierungskonstante; $\zeta_{\alpha l}(r)$ sind atomare Pseudowellenfunktionen von Valenzzuständen. Zur Vermeidung von Mehrzentrenintegralen bei der Berechnung von Matrixelementen sind die Abschneideradien $r_{\alpha l}$ der lokalisierten Funktionen so zu wählen, daß sich an benachbarten Atomorten zentrierte Funktionen nicht überlappen.

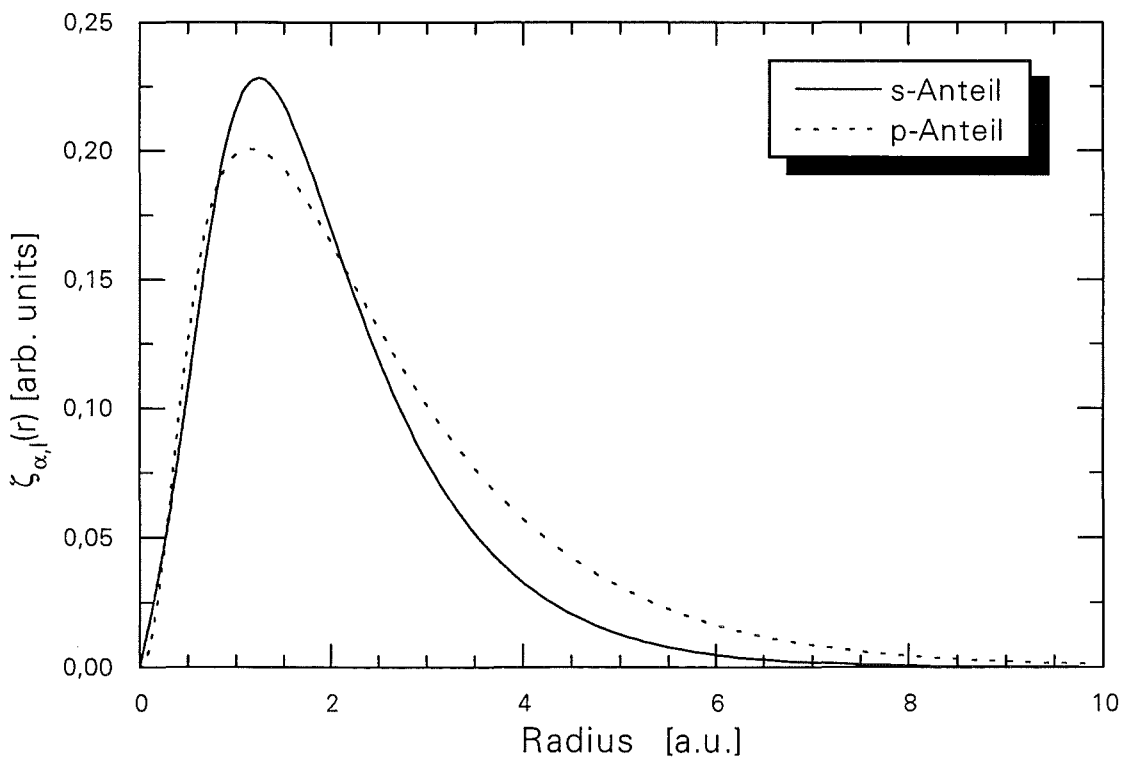


Abbildung 2.3: Atomare Pseudowellenfunktionen von Diamant.

Abbildung 2.3 zeigt die Funktionen $\zeta_{\omega}(r)$ für Diamant, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Für Silizium wurden nur ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet.

Das verallgemeinerte Eigenwertproblem

Die Verwendung einer gemischten Basis nach Gleichung (2.43) führt zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem der Form:

$$(\hat{H} - E\hat{S})\mathbf{X} = 0. \tag{2.49}$$

\hat{H} ist die Hamiltonmatrix und \hat{S} die Überlappmatrix. Das verallgemeinerte Eigenwertproblem wird durch eine CHOLESKY-Transformation [Zur1] auf ein gewöhnliches Eigenwertproblem transformiert und numerisch diagonalisiert (siehe Anhang A):

$$(\hat{H}' - E\hat{1})\mathbf{X}' = 0. \tag{2.50}$$

Zur Bestimmung der Hamilton- und der Überlappmatrix sind Integrale zu berechnen, die sowohl nur ebene Wellen

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \dots | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \tag{2.51}$$

oder nur lokalisierte Funktionen

$$\langle \phi_{\alpha'l'm'}^{\mathbf{k}} | \dots | \phi_{\alpha l m}^{\mathbf{k}} \rangle \tag{2.52}$$

als auch beides

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \dots | \phi_{\alpha l m}^{\mathbf{k}} \rangle \tag{2.53}$$

enthalten.

In der ursprünglichen Methode von LOUIE *et al.* [Lou1] werden die Blochfunktionen der lokalisierten Funktionen nach ebenen Wellen entwickelt. Wegen der starken Lokalisie-

rung wird in dieser Entwicklung eine viel größere Anzahl ebener Wellen benötigt als in der Entwicklung nach Gleichung (2.43). Obwohl die Dimension des Eigenwertproblems unverändert ist, verbrauchen die notwendigen Fourierraumsummationen eine beträchtliche Menge an Rechenzeit. Die Effizienz der Methode läßt sich deutlich steigern, wenn die Matrixelemente (2.52) und (2.53) im Ortsraum berechnet werden [Elsa1].

Die Elektronendichte

Die Berechnung der Elektronendichte in der *mixed basis*-Darstellung erfolgt in drei Schritten [Elsa1]:

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 \\
 &= \sum_{nk} f_{nk} \left| \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{\alpha lm} \beta_{\alpha lm}^{nk} \phi_{\alpha lm}^k(\mathbf{r}) \right|^2 \\
 &= n^1(\mathbf{r}) + n^2(\mathbf{r}) + n^3(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Der erste Anteil $n^1(\mathbf{r})$ enthält nur die Beiträge aus den ebenen Wellen und erstreckt sich über den gesamten Raum. Die Fourierkomponenten $n^1(\mathbf{G})$ können mit Gleichung (2.30) berechnet werden.

Im zweiten Anteil $n^2(\mathbf{r})$ sind die Beiträge der lokalisierten Funktionen allein enthalten. Der dritte Anteil $n^3(\mathbf{r})$ enthält die gemischten Terme. Die Anteile $n^2(\mathbf{r})$ und $n^3(\mathbf{r})$ liefern nach den Gleichungen (2.43) bis (2.48) nur innerhalb von $r \leq r_{\alpha l}$ um die Atompositionen \mathbf{r}_{α} Beiträge zur Gesamtdichte:

$$n^{2,3}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \alpha} n_{\alpha}^{2,3}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{\alpha}), \tag{2.55}$$

mit

$$n_{\alpha}^2(\mathbf{r}') = \sum_{l, l'} \sum_{m, m'} f_l(r') f_{l'}(r') K_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') K_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}') \cdot \left\{ i^{l'-1} \frac{1}{N} \sum_{nk} f_{nk} \beta_{\alpha l'm'}^{nk} (\beta_{\alpha lm}^{nk})^* \right\} \tag{2.56}$$

und

$$\begin{aligned}
 n_{\alpha}^3(\mathbf{r}') = & \sum_{\mathbf{G}} \sum_{lm} \frac{1}{N} \sum_{nk} f_{nk} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \frac{4\pi}{\Omega_c} f_l(r') j_L(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r') \\
 & \cdot K_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') K_{LM}(\hat{\mathbf{r}}') K_{LM}\left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|}\right) \cdot 2 \operatorname{Re} \left\{ i^{L-l} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}'_{\alpha}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} \left(\beta_{\alpha lm}^{nk} \right)^* \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

Die Gittersummen in Gleichung (2.55) werden wieder mittels Fouriertransformation berechnet [Elsa1].

Erfolgt die Summation über die \mathbf{k} -Punkte in den Gleichungen (2.54) bzw. (2.56) und (2.57) nur im irreduziblen Anteil der Brillouinzone, so muß die Gesamtdichte noch symmetrisiert werden (siehe Anhang A).

Eine explizite Darstellung der Matrixelemente und der Elektronendichte im Fourierraum findet sich in der angegebenen Literatur.

2.6 Die Berechnung der atomaren Kräfte

Neben der Berechnung der totalen Energie eines Kristallsystems interessieren oft die inneren Kräfte, die auf einzelne Atome bzw. Ionenrümpfe wirken. Als Beispiele seien hier Relaxationsphänomene an Festkörperober- und -grenzflächen oder die *ab initio*-Berechnungen von Phononendispersionen genannt.

Man erhält die innere Kraft \mathbf{F}_{α} auf ein Atom an der Position \mathbf{r}_{α} , indem man die totale Energie nach \mathbf{r}_{α} differenziert:

$$\delta E_0^{e,LDA} = - \sum_{\alpha=1}^{N_C} \mathbf{F}_{\alpha} \delta \mathbf{r}_{\alpha}. \tag{2.58}$$

Die Änderung der Grundzustandsenergie für ein selbstkonsistentes Potential berechnet sich im *mixed basis*-Formalismus wie folgt [Elsa1, Ho1]:

$$\begin{aligned}
\delta E_0^{e,LDA} &= \delta V'_{KK} \\
&+ \sum_{nk} f_{nk} \left[\delta \epsilon_{nk}^0 - \langle \Psi_{nk} | \delta \hat{V}_H + \delta \hat{V}_{xc} + \delta \hat{U}^{PS} | \Psi_{nk} \rangle \right] \\
&+ \Omega_c \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n^*(\mathbf{G}) \delta U^{PS}(\mathbf{G})
\end{aligned} \tag{2.59}$$

mit

$$U^{PS}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_{\alpha,0}^{PS}(\mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{G}r_\alpha)}. \tag{2.60}$$

Der erste Term in Gleichung (2.59) resultiert von der Wechselwirkung der Ionenrümpfe (konvergenter Anteil, siehe Anhang A).

Der zweite Term beschreibt die Veränderungen der kombinierten Basis bei virtuellen Verrückungen der Atome, der letzte Term ist analog dem traditionellen HELLMANN-FEYNMAN-Kraftausdruck [Hell1, Feyn1, Ihm1].

Die Variation der Besetzungszahl nahe der Fermienergie ist bei Metallen in den meisten praktischen Fällen vernachlässigbar klein und kann deshalb weggelassen werden [Ho3, Elsa3]. Bei Isolatoren und Halbleitern ist sie trivialerweise gleich Null.

Kapitel 3

Grundzustandseigenschaften von Silizium und Diamant

Die Berechnung der Grundzustandseigenschaften von Silizium und Diamant mit den in Kapitel 2 vorgestellten Methoden war Voraussetzung, um die numerischen Parameter für die Modellierung des eigentlichen heteroepitaktischen Systems abzustecken. Gleichzeitig konnten dadurch die verwendeten Pseudopotentiale und schließlich das ganze Programmpaket einer Plausibilitätsprüfung unterzogen werden.

Von hauptsächlichem Interesse war die Frage, wie groß die Abschneideenergie E_{PW} nach Gleichung (2.42) für die Entwicklung der Wellenfunktionen nach ebenen Wellen in der *mixed basis*-Darstellung mindestens sein muß, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Gitterkonstante, der Bulkmodul, die Kohäsionsenergie sowie die Bandlücken für beide Materialien als Funktion von E_{PW} bestimmt.

3.1 Kohäsionseigenschaften

Aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen dem Volumen der primitiven Einheitszelle und der totalen Energie können die Gleichgewichtsgitterkonstante, der Bulkmodul (oder Elastizitätsmodul) sowie die Kohäsionsenergie des betrachteten Festkörpers berechnet werden.

Dazu ist es notwendig, an die numerischen Daten eine geeignete analytische Funktion anzupassen. Ein einfacher Ansatz von MURNAGHAN geht davon aus, daß für $T = 0$ der Bulkmodul von Halbleitermaterialien wie Silizium oder Diamant linear vom Druck P abhängt [Che1, Kar1]:

$$B(P) = B_0 + B'_0 P, \quad (3.1)$$

wobei B_0 der Bulkmodul der Gleichgewichtssituation und B'_0 die Ableitung des Bulkmoduls nach dem Druck P ist. Die Murnaghan-Zustandsgleichung erhält man nach Integration [Che1]:

$$E(V) = \frac{B_0 V_0}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E(V_0). \quad (3.2)$$

Als Kohäsionsenergie wird die Energiedifferenz zwischen einem freien Atom und der atomaren Energie im Festkörper bezeichnet:

$$E_{coh} = \frac{E(V_0)}{N_C} - E_{Atom}^{frei}. \quad (3.3)$$

N_C ist die Zahl der Atome pro Einheitszelle. E_{Atom}^{frei} wird in einer atomaren Rechnung für das verwendete Pseudopotential bestimmt.

Numerisch-technische Parameter

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Berechnungen wurde eine primitive Einheitszelle der Zinkblendstruktur zugrunde gelegt. Die dazugehörigen Basisvektoren bezüglich der kartesischen Basis sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Ortsraum	Reziprokraum
$\mathbf{a}_1 = a_0 \left(\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid 0 \right)$	$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0} (1 \mid 1 \mid -1)$
$\mathbf{a}_2 = a_0 \left(0 \mid \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \right)$	$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} (-1 \mid 1 \mid 1)$
$\mathbf{a}_3 = a_0 \left(\frac{1}{2} \mid 0 \mid \frac{1}{2} \right)$	$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a_0} (1 \mid -1 \mid 1)$

Tabelle 3.1: Basisvektoren der primitiven Einheitszelle von Silizium und Diamant bezüglich der kartesischen Basis.

In dieser Basis befinden sich die beiden Atome der Zinkblendestruktur an den Positionen $\mathbf{R}_{1,2} = \pm(\frac{1}{8} | \frac{1}{8} | \frac{1}{8})$. Die Raumgruppe enthält 48 Symmetrieoperationen.

Zur numerischen Brillouinzoneintegration (siehe Anhang) wurde ein spezielles Stützpunktenetz nach CHADI und COHEN verwendet [Ch1]. Die selbstkonsistenten Potentiale im Fourierraum wurden bis zu einem Radius von $q_{Pot} = 20 \text{ a.u.}^{-1}$ berücksichtigt. Bei diesem „Cutoff“ unterscheidet sich das verwendete Pseudopotential von Diamant vom entsprechenden Coulombpotential im Fourierraum um $|V_{PS} - V_{Coul}| \approx 2 \text{ mRy}$. Testrechnungen mit verschiedenen q_{Pot} haben ergeben, daß der o.g. Wert eine ausreichend genaue Beschreibung der physikalischen Eigenschaften erlaubt. Der Übergang der verwendeten Pseudopotentiale in die entsprechenden Coulombpotentiale ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

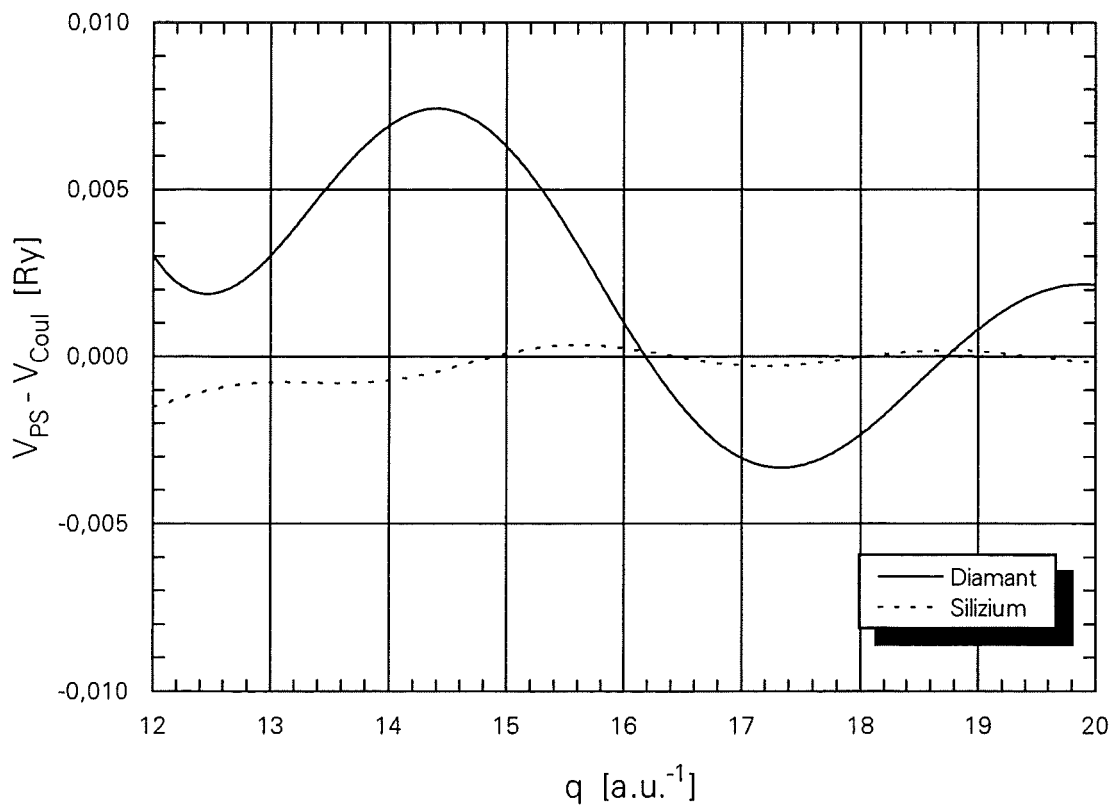


Abbildung 3.1: Übergang der fouriertransformierten Pseudopotentiale von Diamant und Silizium in die jeweiligen Coulombpotentiale.

Die Fouriertransformation der elektronischen Dichte nach Gleichung (2.55) erfolgte generell bis zu einem Abschneideradius von $q_n = 25 \text{ a.u.}^{-1}$. Größere Radien bis $q_n = 40 \text{ a.u.}^{-1}$ wurden getestet, brachten aber keine nennenswerten Veränderungen.

Ergebnisse für Silizium

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß bei der Berechnung der Kohäsionseigenschaften von Silizium aufgrund der relativ schwachen Lokalisierung der Valenzelektronen auf eine gemischte Basis verzichtet werden kann. Die Entwicklung der Wellenfunktionen erfolgte ausschließlich durch ebene Wellen. Bereits bei einer Energie von $E_{PW} = 12 \text{ Ry}$ können die Grundzustandseigenschaften von Silizium sehr gut beschrieben werden. Aus Konsistenz- und Kompatibilitätsgründen zum heteroepitaktischen System Silizium - Diamant wurde bei den folgenden Berechnungen jedoch ein Entwicklungsparameter von $E_{PW} = 17 \text{ Ry}$ verwendet.

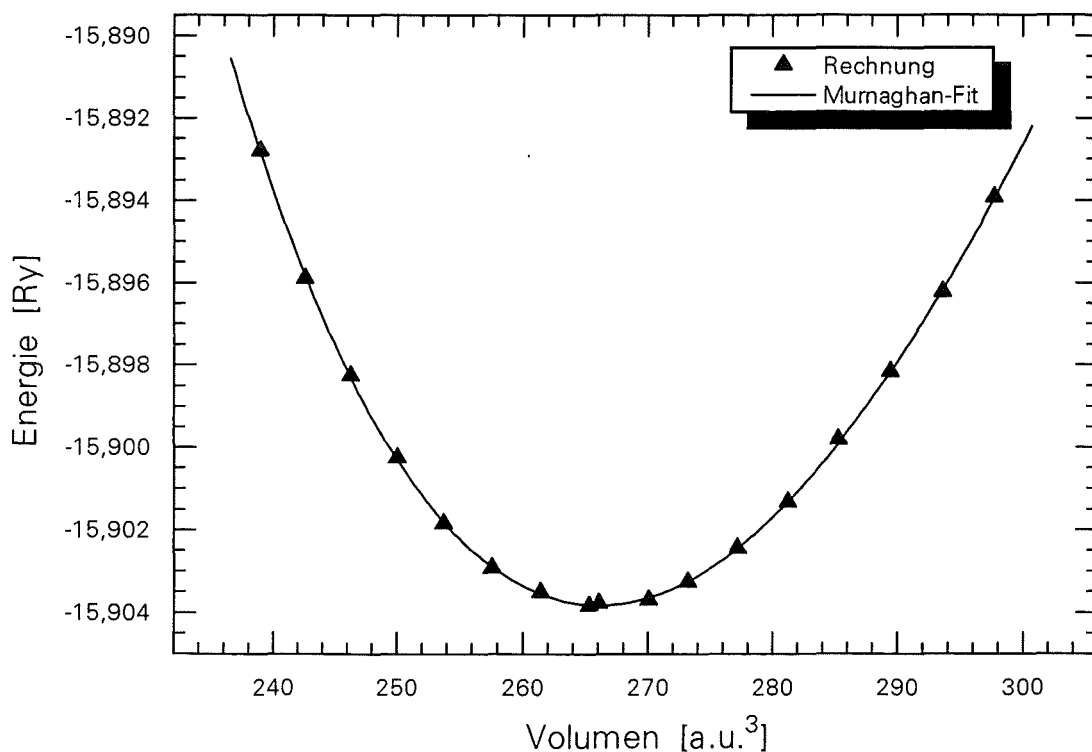


Abbildung 3.2: Energie pro Einheitszelle von Silizium in Abhängigkeit vom Volumen der fcc-Einheitszelle. Die Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen beträgt $E_{PW} = 17 \text{ Ry}$. Die durchgezogene Linie ist der Murnaghan-Zustandsgleichung (3.2) angepaßt.

Die Energie-Volumen-Abhängigkeit von Silizium ist in Abbildung 3.2 dargestellt und wird in Tabelle 3.2 mit den Ergebnissen anderer Gruppen verglichen. Sowohl die Gleichgewichtsgitterkonstante als auch der Bulkmodul sind mit einer Abweichung von 0,6% bzw. 4,0% zum experimentellen Wert sehr gut durch die verwendete Methode *ab initio* bestimmt. Die pseudoatomare Grundzustandsenergie von Silizium mit $E_{Atom}^{frei} = -103,16 \text{ eV/Atom}$ wurde von CHAN ermittelt. Dabei wurde eine Spinpolarisationsenergie von $0,757 \text{ eV/Atom}$ berücksichtigt [Chan2]. Die Abweichung dieser Größe vom Experiment beträgt 8,6% und liegt in der üblichen Fehlertoleranz, vergleicht man das Ergebnis mit anderen Gruppen.

a_0 [Å]	B_0 [MBar]	E_{coh} [eV/Atom]	Methode	Referenz
5,43	0,92	4,84	DFT/LDA	[Cha2]
5,40	0,94	—	DFT/LDA	[Kar1]
5,37	1,15	5,03	DFT/LDA	[Krü2]
5,39	0,97	—	DFT/LDA	[Moll1]
5,37	0,98	5,44	DFT/LDA	[Ram1]
5,38	0,95	—	DFT/LDA	[Wiel,2]
5,45	0,98	4,67	DFT/LDA	[Yin1-3]
5,45	0,95	4,94	LMTO	[McM1]
5,41	0,99	—	LMTO	[Meth1]
5,41	1,10	4,90	LMTO	[Lam1]
5,50	0,91	5,03	TB	[San1]
5,46	0,92	—	TB	[Wang3-4]
5,43	0,99	4,63	Experiment	[Mad2, Yin3]
5,40	0,95	5,03	DFT/LDA	selbst

Tabelle 3.2: Kohäsionseigenschaften von Silizium im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen. Die eigenen Werte beziehen sich auf $E_{PW} = 17 \text{ Ry}$. Der experimentelle Wert bezieht sich auf $T = 298 \text{ K}$.

Ergebnisse für Diamant

Die Grundzustandseigenschaften für Diamant wurden aufgrund der im Vergleich zu Silizium viel stärker lokalisierten Valenzelektronen mit der *mixed basis*-Methode berechnet. KARCH hat 1993 die Grundzustandseigenschaften von Diamant *ab initio* mit einer LDA-Pseudopotentialtheorie berechnet. Er verwendete eine reine Ebene-Wellen-Entwicklung der Kristallwellenfunktionen. In diesem Fall war eine Abschneideenergie von

$E_{pW} > 50$ Ry notwendig, um ein konvergentes Verhalten bei der Größe des Bulkmoduls zu erhalten [Kar1]. FURTHMÜLLER *et al.* berichten von ähnlich großen Abschneideenergien bei LDA-Rechnungen mit normerhaltenden Pseudopotentialen für Diamant [Fur1]. Mit der in dieser Arbeit verwendeten *mixed basis*-Methode genügt bei Kohlenstoff bereits eine Abschneideenergie von $E_{pW} \approx 20$ Ry, um die Grundzustandseigenschaften ausreichend gut beschreiben zu können.

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war es, eine geeignete Abschneideenergie E_{pW} in der *mixed basis*-Darstellung zu ermitteln, um einerseits den numerischen Aufwand für die geplanten Hetroepitaxierechnungen in Grenzen zu halten und andererseits die Grundzustandseigenschaften des Diamanten noch gut beschreiben zu können. Ein weiterer Untersuchungsgegenstand war die Frage, wie gut sich spezielle Stützstellen bei der Brillouinonenintegration [Cha1, Monk1, Froy1] in der Praxis bewähren. Tabelle 3.3 listet die Ergebnisse dieser Untersuchungen auf.

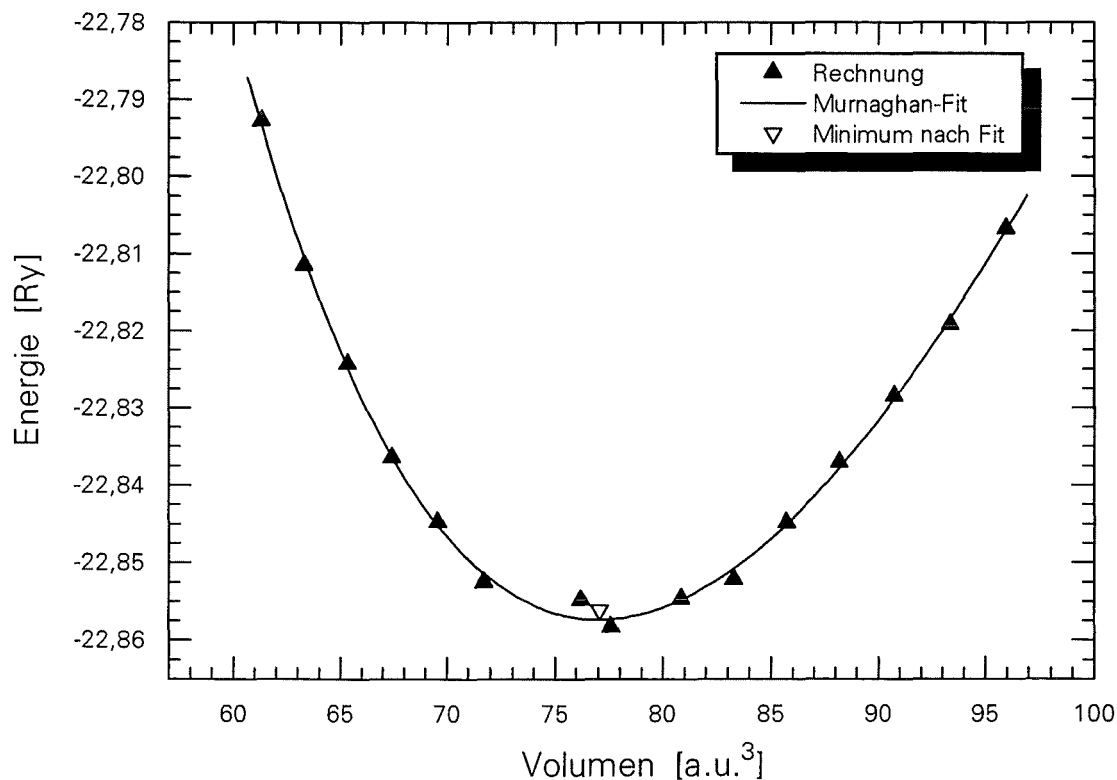


Abbildung 3.3: Energie pro Einheitszelle von Diamant in Abhängigkeit vom Volumen der fcc-Einheitszelle. Die Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen beträgt $E_{pW} = 17$ Ry. Die durchgezogene Linie ist der Murnaghan-Zustandsgleichung (3.2) angepaßt. Das ermittelte Minimum liegt nach der *ab initio*-Rechnung energetisch höher als z.B. der Nachbarwert.

Abbildung 3.3 zeigt eine typische Energie-Volumen-Abhängigkeit von Diamant bei $E_{PW} = 17$ Ry. Die Streuung der berechneten Werte ist im Vergleich zu Silizium relativ groß (verglichen mit Abbildung 3.2).

Die Ergebnisse für die *ab initio* berechnete Gleichgewichtsgitterkonstante a_0 sind nicht sehr empfindlich gegenüber dem Grad der Konvergenz. Für Abschneideenergien von $E_{PW} = 12 \dots 24$ Ry beträgt die Abweichung im Vergleich zum experimentellen Wert mit $a_0 = 3,567 \text{ \AA}$ durchweg weniger als 1%. Die Ergebnisse für den Bulkmodul B_0 konvergieren ab $E_{PW} > 20$ Ry und weichen dann etwa 5% vom experimentellen Wert $B_0 = 4,42$ Mbar ab (siehe auch Abbildung 3.5).

Das verwendete Netz aus 10 speziellen **K**-Punkten nach CHADI und COHEN [Cha1] ist ab einer Abschneideenergie von $E_{PW} > 20$ Ry dem viel feineren 60 **K**-Punkte-Netz praktisch gleichzusetzen. Dies ist auch aus dem mittleren Fehlerquadrat (RMS-Error) ersichtlich. Damit sollte gezeigt werden, daß die speziellen **K**-Punkte bei den betrachteten Halbleitermaterialien ein sehr gutes Abtasten der Brillouinzone ermöglichen. Dies bestätigt auch die Aussagen früherer Arbeiten von GIANOZOTTI *et al.* sowie von HO und BOHNEN [Gia1, Ho2].

E_{PW} [Ry]	K -Punkte	a_0 [\AA]	B_0 [Mbar]	RMS-Error [mRy]
12,0	10	3,560	3,832	2,6
	60	3,561	3,883	0,6
15,0	10	3,584	3,641	1,6
	60	3,585	3,743	0,3
16,0	10	3,585	4,019	1,1
	60	3,583	4,067	0,3
17,0	10	3,575	4,272	0,9
18,0	10	3,565	4,454	0,6
19,0	10	3,557	4,579	0,6
20,0	10	3,551	4,648	0,3
	60	3,551	4,639	0,1
24,0	10	3,542	4,630	0,2

Tabelle 3.3: Gitterkonstante und Bulkmodul von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} und dem verwendeten **K**-Punkte-Netz der Brillouinonenintegration. Die einzelnen Werte sind aus der Zustandsgleichung von Murnaghan (3.2) ermittelt. Der RMS-Error bezeichnet den mittleren Fehler und damit die Güte der Anpassung.

Die Streuung (RMS-Error) nimmt mit der Feinheit des verwendeten \mathbf{K} -Punkte-Netzes und mit zunehmendem E_{PW} ab. Das ist verständlich, denn mit der Gitterkonstanten bzw. mit $2\pi/a$ verändern sich sowohl das Stützpunktenetz als auch die Zahl der ebenen Wellen bei konstantem E_{PW} sowie die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} der Fouriertransformationen. Je feiner das \mathbf{K} -Punkte-Netz, desto weniger wirken sich die Effekte der diskreten Stützstellen numerisch aus.

Abbildung 3.4 zeigt die Abhängigkeit der ermittelten Gleichgewichtsgitterkonstanten a_0 von Diamant als Funktion der Abschneideenergie E_{PW} .

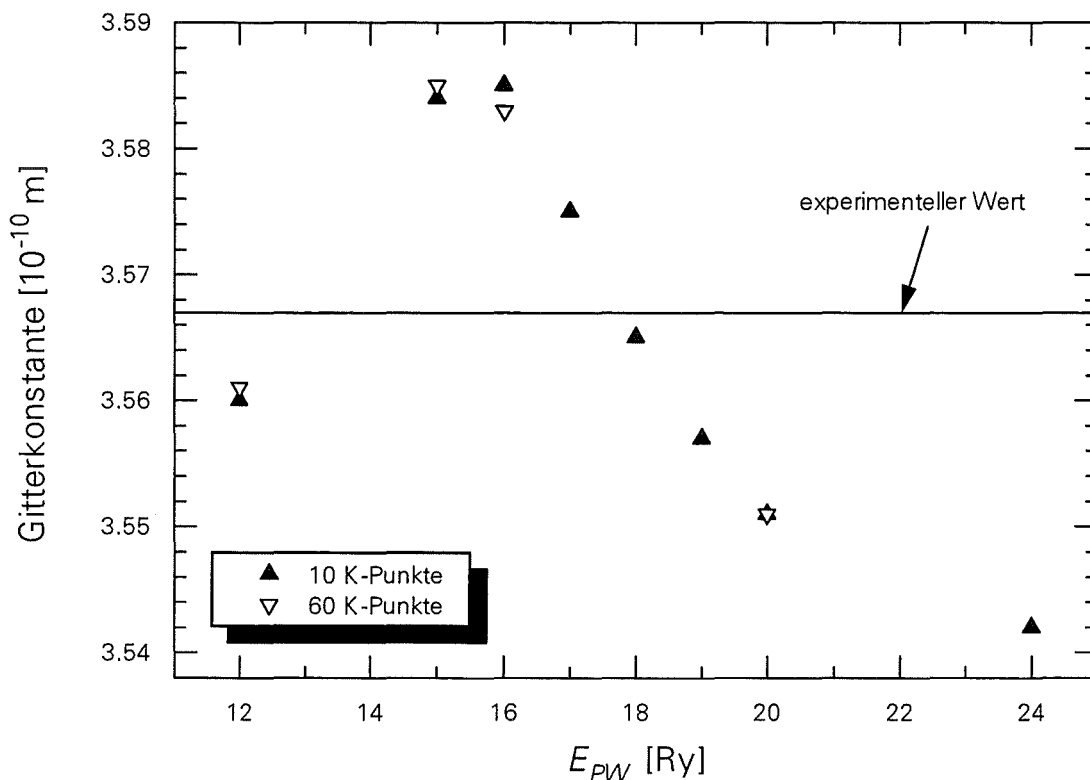


Abbildung 3.4: Die Gitterkonstante von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} . Zum Vergleich sind die Ergebnisse für zwei verschiedene bei der Brillouinonenintegration verwendete \mathbf{K} -Punkte-Netze aufgetragen.

In Abbildung 3.5 wird die Abhängigkeit des ermittelten Bulkmoduls B_0 von Diamant als Funktion von E_{PW} aufgetragen. Alle Ergebnisse beziehen sich auf $T = 0$. Der Bulkmodul ist im Rahmen der *ab initio*-Methode nicht so genau zu bestimmen wie die Gleichgewichtsgitterkonstante, da die zweite Ableitung der $E(V)$ -Kurve im Minimum

eingeht. Die Ergebnisse für $E_{PW} \geq 17$ Ry sind aber durchweg im Rahmen der üblichen Abweichungen der LDA-Pseudopotentialtheorie bzw. der *mixed basis*-Methode von ca. 5%, verglichen mit den experimentellen Werten des jeweiligen Bulkmoduls [Elsa1, Fel1, Kohl1, Rod1, Wach1-2].

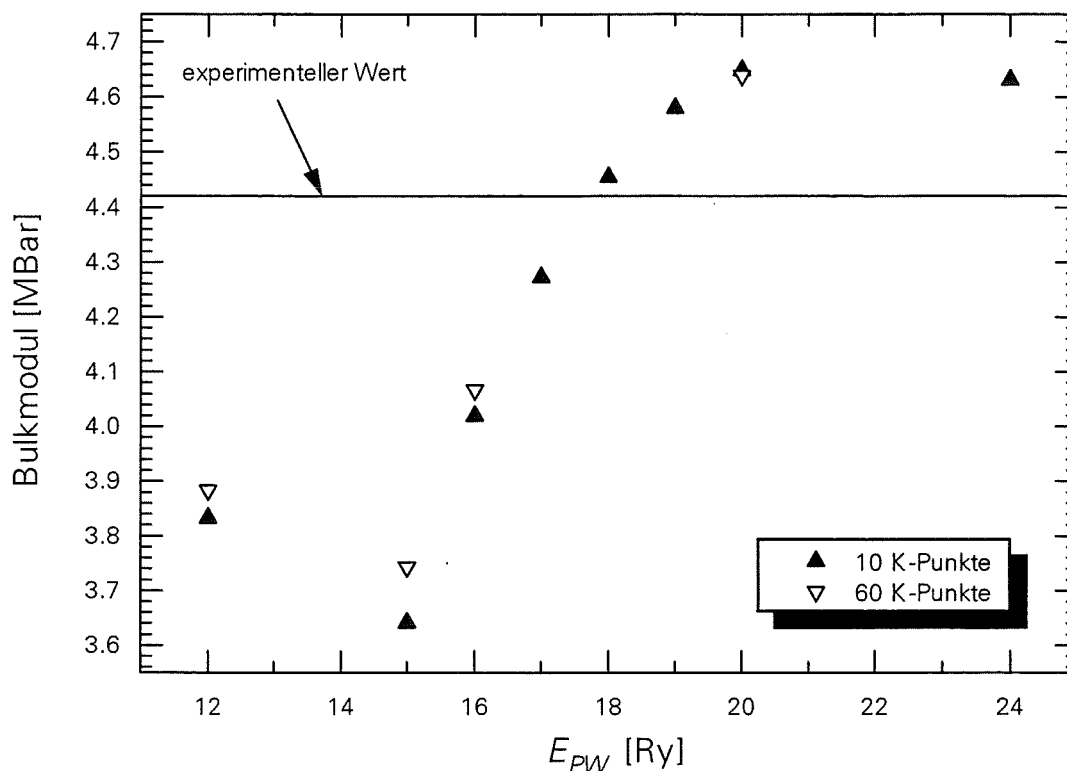


Abbildung 3.5: Der Bulkmodul von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} . Zum Vergleich sind die Ergebnisse für zwei verschiedene bei der Brillouinonenintegration verwendete K-Punkte-Netze aufgetragen.

Die pseudoatomare Grundzustandsenergie von $E_{Atom}^{frei} = -145,47$ eV / Atom ist einer Veröffentlichung von CHELIKOWSKY und LOUIE entnommen [Che1]. Die Spinpolarisationsenergie wurde dabei berücksichtigt. Die Autoren benutzten bei ihren Berechnungen der Kohäsionseigenschaften von Diamant eine LCAO-Methode (*LCAO = linear combination of atomlike orbitals*). Das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential für Diamant stammt von LOUIE (siehe Abbildung 2.2).

In Tabelle 3.4 ist die berechnete Kohäsionsenergie von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} und dem verwendeten Stützpunktenetz der Brillouinonenintegration aufgetragen.

E_{PW} [Ry]	K-Punkte	E_0 [Ry]	E_{coh} [eV / Atom]
12,0	10	-22,651967	6,46
	60	-22,651064	6,45
15,0	10	-22,802845	7,49
	60	-22,802726	7,49
16,0	10	-22,833731	7,70
	60	-22,834323	7,70
17,0	10	-22,856000	7,85
18,0	10	-22,874506	7,97
19,0	10	-22,886622	8,06
20,0	10	-22,895163	8,11
	60	-22,895127	8,11
24,0	10	-22,910180	8,22

Tabelle 3.4: Totale Energie der primitiven Einheitszelle und Kohäsionsenergie von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} und dem verwendeten K-Punkte-Netz der Brillouinzoneintegration.

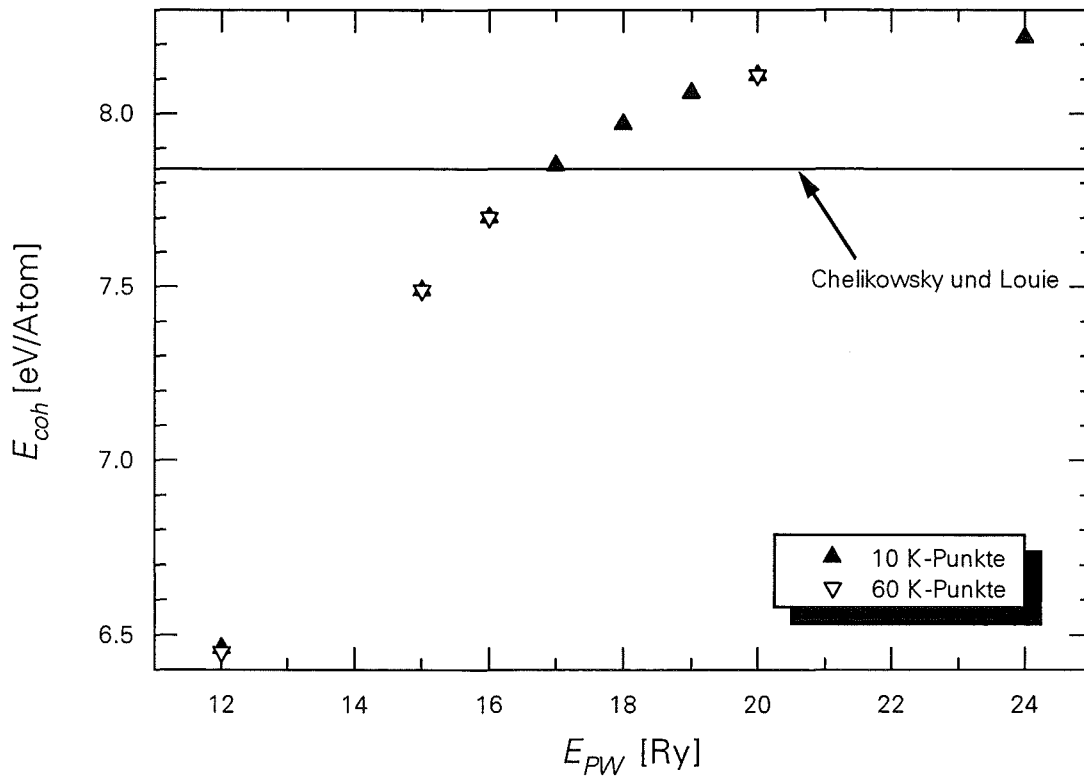


Abbildung 3.6: Kohäsionsenergie von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} und dem verwendeten K-Punkte-Netz der Brillouinzoneintegration. Zum Vergleich ist das Ergebnis von CHELIKOWSKY und LOUIE [Che1] eingezeichnet.

Die Werte für die Gleichgewichtsenergie E_0 wurden aus den Minima der jeweiligen Anpassungsrechnungen nach Gleichung (3.2) bestimmt. Abweichend von Gleichung (3.3) ist die Kohäsionsenergie noch um die Energie der Nullpunktschwingungen von 0,18 eV/Atom [Che1, Zung1] korrigiert worden, um mit den Ergebnissen von CHELIKOWSKY und LOUIE verglichen werden zu können. Abbildung 3.6 zeigt diesen Vergleich grafisch.

In Tabelle 3.5 sind die für $E_{PW} = 17$ Ry berechneten Kohäsionseigenschaften von Diamant noch einmal zusammenfassend den Ergebnissen anderer Gruppen gegenübergestellt. Bei diesem Vergleich wird deutlich, daß bei der gewählten Abschneideenergie recht gute Werte dieser grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Diamant aus den *ab initio*-Rechnungen abgeleitet werden können.

a_0 [Å]	B_0 [MBar]	E_{coh} [eV/Atom]	Methode	Referenz
3,69	4,56	—	DFT/LDA	[Bach3]
3,62	4,38	7,90	DFT/LDA	[Bern1]
3,56	4,30	7,94	DFT/LDA	[Cha2]
3,54	4,67	8,99	DFT/LDA	[Fur1]
3,53	4,62	—	DFT/LDA	[Kar1]
3,53	4,60	9,03	DFT/LDA	[Kern1, Kre1]
3,60	4,33	7,58	DFT/LDA	[Yin2]
3,59	4,30	8,20	LMTO	[Lam1]
3,55	4,64	8,43	LMTO	[McM1]
3,59	4,19	—	TB	[Tang1]
3,56	4,37	—	TB	[Wang4]
3,56	4,37	7,84	LCAO	[Che1]
3,57	4,42	7,37	Experiment	[Mad2]
3,58	4,27	7,85	DFT/LDA	selbst

Tabelle 3.5: Kohäsionseigenschaften von Diamant im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen. Die eigenen Werte beziehen sich auf $E_{PW} = 17$ Ry.

Zu bemerken ist, daß die mit den verwendeten Pseudopotentialmethoden berechneten Kohäsionsenergien immer mit einem relativ großen Fehler behaftet sind, wenn man diese mit experimentellen Daten vergleicht. Das liegt daran, daß bereits kleine Fehler bei den pseudoatomaren Energien oder den totalen Energien im Festkörper sich aufgrund der Differenzbildung massiv auf die Kohäsionsenergie auswirken.

Wie in Tabelle 3.5 deutlich zu sehen ist, schwanken die Ergebnisse anderer Gruppen je nach Verfahren beträchtlich. Dies belegen auch Erfahrungen von BOHNEN *et al.* mit Rechnungen zu anderen Elementen wie Gold, Platin, Palladium, Rhodium oder Iridium, wonach Abweichungen zum Experiment von 10% bis 15% typisch für die Methode sind [Elsa1, Fel1, Kohl1, Rod1, Wach1-2].

3.2 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften von Silizium und Diamant wurden wie folgt berechnet: Basierend auf den selbstkonsistenten Potentialen zu den in den vorangegangenen Untersuchungen ermittelten Gleichgewichtsgitterkonstanten wurden die Energieeigenwerte entlang der Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone bestimmt. Die so ermittelten Bandstrukturen von Silizium und Diamant sind in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellt.

Die Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband bei einem Halbleiter wird ermittelt, indem man dem System ein Elektron (Loch) „hinzufügt“ und danach die Grundzustandsenergie des $N+1$ ($N-1$) Elektronensystems berechnet. Die mit der Dichtefunktionaltheorie in LDA berechneten Bandlücken von Halbleitermaterialien sind typischerweise zu klein, vergleicht man diese mit experimentellen Daten. Die Form der einzelnen Bänder ist jedoch meist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Dies ist verständlich, denn die LDA berücksichtigt in der verwendeten Parametrisierung für das Austausch-Korrelationspotential $\varepsilon_{xc}(n)$ nicht, daß nach Hinzufügen eines Elektrons (Loches) die Ladungsneutralität des Gesamtsystems aufgehoben ist und es dadurch zu Polarisierungseffekten kommt. Die Folge hiervon ist eine Unstetigkeit im Austausch-Korrelationspotential als Funktion der Quasiteilchenenergie $\varepsilon(\mathbf{k})$. Ergänzungen der LDA verwenden für besetzte und unbesetzte Bänder unterschiedliche Austausch-Korrelationspotentiale $\varepsilon_{xc}(n)$. Sehr gute Ergebnisse liefert auch HEDINS *GW*-Methode zur Berechnung der elektronischen Selbstenergie $\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$, welche die entsprechenden Korrekturen zur LDA-Selbstenergie $\Sigma^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = v_{xc}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ liefert [Ful1, Gun2, Hed2, Hott1, Win1].

Der Abstand zwischen dem Valenz- und Leitungsband am Γ -Punkt bzw. der Abstand zwischen dem Valenzband am Γ -Punkt und dem tiefsten Punkt des Leitungsbandes bei $\approx 0,75X$ werden als direkte und indirekte Bandlücke E_d und E_i bezeichnet. Die beiden Größen wurden aus o.g. Bandstrukturechnungen ermittelt.

Ergebnisse für Silizium

Die Ergebnisse für Silizium sind in Tabelle 3.6 im Vergleich zu anderen Gruppen aufgelistet. Die Berechnungen wurden wieder für $E_{PW} = 17$ Ry durchgeführt. Die Werte für die indirekte und direkte Bandlücke sind im Rahmen der methodischen Möglichkeiten der LDA.

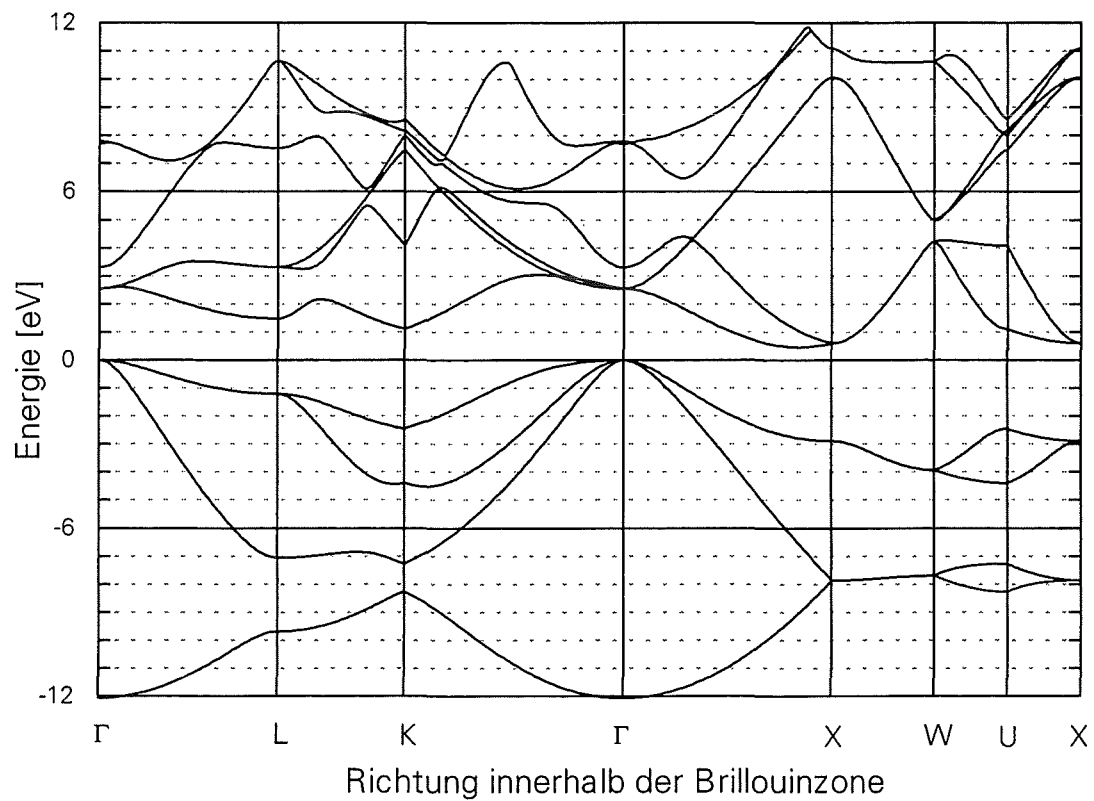


Abbildung 3.7: Bandstruktur von Silizium für $E_{PW} = 17$ Ry. Der höchste Wert des Valenzbandes wurde als Energienullpunkt definiert. Der Verlauf der Bänder ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen von YIN *et al.* und KARCH [Yin1, Kar1].

E_i [eV]	E_d [eV]	Method	Referenz
0,51	2,56	DFT/LDA	[Kar1]
0,54	—	DFT/LDA	[Krü1]
0,50	—	DFT/LDA	[Yin1]
1,74	—	TB	[San1]
1,17	2,74	Experiment	[Sha1, Thu1]
0,46	2,55	DFT/LDA	selbst

Tabelle 3.6: Indirekte und direkte Bandlücke von Silizium im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen. Die eigenen Werte beziehen sich auf $E_{PW} = 17$ Ry.

Ergebnisse für Diamant

Abbildung 3.8 zeigt die berechnete Bandstruktur von Diamant für $E_{PW} = 17$ Ry entlang den Hochsymmetrierichtungen in der Brillouinzone.

Bei den Rechnungen zur Bandstruktur von Diamant wurde wieder die Abhängigkeit der Kenngrößen E_d und E_i von E_{PW} untersucht und in Tabelle 3.7 aufgelistet. Aufgrund der Streuung der $E(V)$ -Wertepaare für $E_{PW} < 20$ Ry wurden die Bandlücken bei den gefitteten Gleichgewichtsgitterkonstanten berechnet. Für $E_{PW} = 15$ und 17 Ry wurden zusätzliche Testrechnungen bei jenen Gitterkonstanten durchgeführt, die den absoluten Minima der totalen Energie entsprachen. Es konnte gezeigt werden, daß die Wahl der Gitterkonstanten innerhalb der methodisch bedingten Streuung keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe der ermittelten Bandlücken hat (siehe Tabelle 3.7).

Aus Abbildung 3.9 läßt sich ein ähnliches Verhalten für die Konvergenz der Bandlücken ablesen, wie er schon bei den Kohäsionseigenschaften zu sehen war: Für $E_{PW} \geq 18$ Ry sind die Werte von E_d und E_i gut konvergiert.

Die Abweichung von den konvergierten bzw. den experimentellen Werten bei $E_{PW} = 17$ Ry ist im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit LDA immer noch akzeptabel, was auch der Vergleich mit Arbeiten von FURTHMÜLLER *et al.* [Fur1] oder YIN und COHEN [Yin2] zeigt (siehe Tabelle 3.8).

Die Berechnungen zum heteroepitaktischen System Silizium - Diamant (siehe Kapitel 4) wurden alle bei einer Abschneideenergie von $E_{PW} = 17$ Ry durchgeführt.

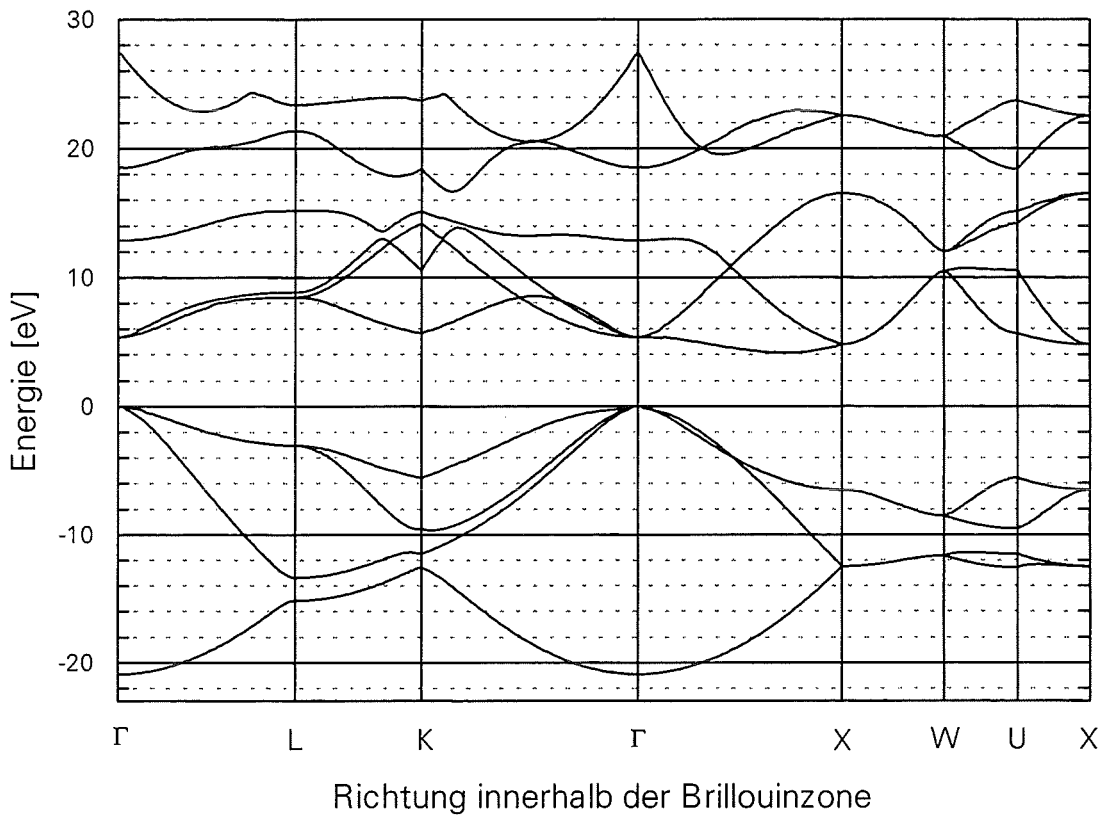


Abbildung 3.8: Bandstruktur von Diamant für $E_{PW} = 17$ Ry. Der höchste Wert des Valenzbandes wurde als Energienullpunkt definiert. Der Verlauf der Bänder ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen von KARCH und FURTHMÜLLER *et al.* [Kar1, Fur1].

E_{PW} [Ry]	a_0 [Å]	E_i [eV]	E_d [eV]
12,0	3,56	4,39	5,76
15,0	3,57	4,08	5,51
	3,58	4,04	5,48
16,0	3,58	4,00	5,47
17,0	3,57	4,15	5,37
	3,58	4,15	5,37
18,0	3,57	4,51	5,75
19,0	3,56	4,52	5,77
20,0	3,55	4,52	5,78
24,0	3,56	4,51	5,69

Tabelle 3.7: Indirekte und direkte Bandlücke von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} und der zugrunde gelegten Gitterkonstanten.

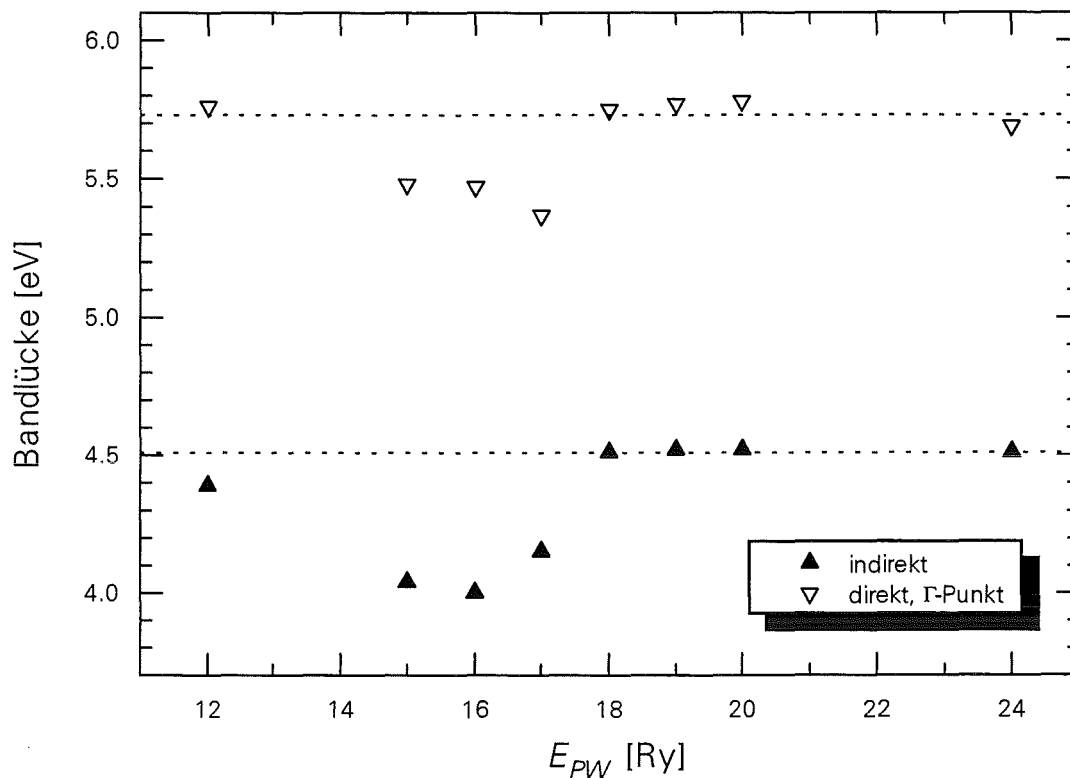


Abbildung 3.9: Indirekte und direkte Bandlücke von Diamant in Abhängigkeit von E_{PW} . Die gestrichelten Hilfslinien deuten die Konvergenzwerte an.

E_i [eV]	E_d [eV]	Methode	Referenz
—	5,59	DFT/LDA	[Bach3]
4,25	—	DFT/LDA	[Fur1]
4,62	5,68	DFT/LDA	[Karl1]
4,14	—	DFT/LDA	[Krü1]
4,10	—	DFT/LDA	[Yin2]
5,05	6,02	LCAO	[Che1]
5,50	6,00	Experiment	[Him1]
4,15	5,37	DFT/LDA	selbst

Tabelle 3.8: Indirekte und direkte Bandlücke von Diamant im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Gruppen. Die eigenen Werte beziehen sich auf $E_{PW} = 17$ Ry.

3.3 Ramanmoden

Die optischen Moden des Phononenspektrums von Silizium und Diamant am Γ -Punkt sind Raman-aktiv. Bei der Charakterisierung von CVD-Diamantfilmen ist die Messung der Ramanfrequenz von Diamant ein wichtiges Charakteristikum für die Qualität der Filme. Hochwertige Filme zeichnen sich durch einen schmalen Peak bei $\nu \approx 1333 \text{ cm}^{-1}$ aus [Huo1]. Steht der Film unter Druckspannungen, so werden die Ramanmoden typischerweise zu höheren Frequenzen hin verschoben [Spi2]. Nach SINGH *et al.* kann dies dazu verwendet werden, um quantitative Aussagen über biaxiale Spannungen τ in CVD-Filmen zu erhalten [Sin1]. Danach gilt der Zusammenhang:

$$\tau = -0,617(\nu_s - \nu_0) \left(\frac{\text{GPa}}{\text{cm}^{-1}} \right), \quad (3.4)$$

wobei ν_s die Frequenz der Ramanlinie im unter Spannung stehenden CVD-Film ist und $\nu_0 = 1332,5 \text{ cm}^{-1}$.

Die *frozen-phonon*-Methode [Ho3] erlaubt die Bestimmung der Ramanfrequenzen für Silizium und Diamant mittels Energiedifferenzen. Bei diesem Verfahren werden die Atome entsprechend dem Verzerrungsmuster des zu untersuchenden Phonons ausgelenkt. Aus der Energiedifferenz zwischen verzerrter und unverzerrter Situation kann mit einem harmonischem Ansatz die Phononenfrequenz berechnet werden:

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{m} \right)_{Atom} \frac{2}{\delta^2}}. \quad (3.5)$$

Dabei ist $\left(\frac{\Delta E}{m} \right)_{Atom}$ die Energiedifferenz pro Masse der betrachteten Atomsorte und δ die entsprechende Auslenkung. Diese sollte erfahrungsgemäß etwa 0,5% bis 1% der jeweiligen Gitterkonstante betragen.

Erfolgt zusätzlich Auswertung der atomaren Kräfte F_{Atom} (siehe Kapitel 2), dann berechnet sich die Schwingungsfrequenz des betrachteten Phonons wie folgt:

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{F}{m}\right)_{Atom} \frac{1}{\delta}}. \quad (3.6)$$

Mit der o.g. Methode wurden die Phononenfrequenzen der optischen Moden von Silizium und Diamant am Γ -Punkt für $E_{pW} = 17$ Ry berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 im Vergleich zu anderen Gruppen aufgelistet. Für Silizium ergibt sich eine Abweichung von 1,6% zum experimentellen Wert, bei Diamant sind es 2,6%. Beide Frequenzen liegen innerhalb der für *frozen-phonon*-Rechnungen üblichen Toleranz [Scho1, Ho3, Lam2].

Silizium	Diamant	Methode	Referenz
517	—	DFT/LDA	[Gia1]
516	1324	DFT/LDA	[Kar1, Pav1]
484	—	DFT/LDA	[Krü1]
—	1312	DFT/LDA	[Mäd1]
506	—	DFT/LDA	[Yin1-3]
516	—	LMTO	[Meth1]
—	1388	TB	[Tang1]
565	1514	TB	[Wang3-4]
—	1261	TB	[Xu1]
—	1338	LCAO	[Che1]
517	1333	Experiment	[Klei1, Mad2]
510	1298	DFT/LDA	selbst

Tabelle 3.9: Phononenfrequenzen der optischen Moden von Silizium und Diamant am Γ -Punkt in cm^{-1} . Die eigenen Werte beziehen sich jeweils auf $E_{pW} = 17$ Ry.

Auf eine Untersuchung der Raman-Mode von Diamant in Abhängigkeit von E_{pW} wurde verzichtet, da die Ergebnisse hauptsächlich von dem bereits berechneten Bulkmodul abhängen. Für $E_{pW} = 20$ Ry wurde eine Phononenfrequenz von $\nu_E = 1330 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_F = 1324 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt, je nachdem, ob eine Energieauswertung nach Gleichung (3.5) oder eine Kräfteauswertung nach Gleichung (3.6) vorgenommen wurde. Da die atomaren Kräfte sehr empfindlich auf den Grad der Selbstkonsistenz reagieren, ist die Differenz der Frequenzen $\Delta\nu = |\nu_F - \nu_E|$ ein Maß für die Güte der Kräfteberechnung.

Kapitel 4

Modellrechnungen zur Heteroepitaxie

Wie bereits in Kapitel 1 dargelegt, ist man vom genauen Verständnis der mikroskopischen Vorgänge in der Kontaktschicht zwischen Silizium und Diamant noch weit entfernt. Offene Fragen betreffen vor allem die Grenzflächenenergie und somit den Wachstumstyp, eine eventuell vorhandene Relaxation bzw. Rekonstruktion sowie die elektronischen Eigenschaften und Bindungen der Zwischenschicht. Weiter interessant ist die Frage, ob Stufenversetzungen entstehen, wenn Diamantlagen aufgrund fehlender Partner an der Siliziumoberfläche enden.

Dem Verfasser sind nur wenige Arbeiten bekannt, die mittels theoretischer Betrachtungen versuchen, offene Fragen zur CVD-Beschichtung von Silizium mit Diamant zu beantworten. Die hier vorgestellten Untersuchungen sind vermutlich die ersten *ab initio*-Berechnungen zu dieser Problematik.

BRENNER und HARRISON haben mittels klassischer Molekulardynamik die Ablöse- bzw. Anlagerungswahrscheinlichkeiten von atomarem Wasserstoff auf Diamant-(111)-Oberflächen in einer CVD-typischen Plasmaumgebung für verschiedene Substrattemperaturen berechnet [Bre1]. Auf heteroepitaktische Systeme gehen die Autoren jedoch nicht ein.

VERWOERD hat 1992 erstmals quantenchemische Modellrechnungen (PM3-Methode) zur Heteroepitaxie von Diamant auf Si(100)-Oberflächen veröffentlicht [Ver1]. Er vertritt in dieser Arbeit die Ansicht, daß ein um 45° gegenüber dem Substrat um die [001]-Achse gedrehter Diamantfilm energetisch günstig ist. In dieser Geometrie wäre das Verhältnis zwischen den entsprechenden Abständen der beiden Gitter $\sqrt{2}:1=1,41$. Aufgrund der relativ großen Abweichung von über 7% zum idealen Verhältnis

$a_0^{\text{Si}}/a_0^{\text{C}} = 1,52$ wurde dieses Ergebnis von vielen Experten stark kritisiert. Keine der experimentellen Gruppen konnte in orientierten CVD-Filmen eine derartige Drehung beobachten. VERWOERD hat in einer späteren Arbeit darauf hingewiesen, daß die 45°-Drehung nur für sehr dünne Diamantfilme (1 bis 3 Lagen) in Frage komme. In dieser Veröffentlichung favorisiert der Autor für dickere Filme das 3:2-Modell [Ver2].

Nach ZHANG *et al.* ist das 3:2-Modell die geeignetste Geometrie, um das heteroepitaktische Wachstum von Diamant auf Si(100)-Oberflächen zu modellieren. Aufgrund quantenchemischer Berechnungen mit der semi-empirischen PM3-Methode finden die Autoren eine weitere, sehr gut geeignete Struktur. Diese bezieht sich jedoch auf Si(111)-Oberflächen und soll deshalb hier nicht diskutiert werden [Zha2].

4.1 Aufbau der Si-C-Superzelle

Die tetragonale Verzerrung des Siliziumgitters

Die Gitterkonstanten von Diamant und Silizium haben nicht genau das für die folgenden Berechnungen zugrundegelegte 3:2-Verhältnis, sondern

$$a_0^{\text{Si}}/a_0^{\text{C}} = 1,52 . \quad (4.1)$$

Die Gitterkonstante von Silizium ist für eine exakte 3:2-Passung etwas zu groß. Eine Modellierung des Systems nach dem experimentellen Verhältnis nach Gleichung (4.1) ist aus rechentechnischen Gründen nicht möglich; die dazu notwendige Elementarzelle würde die maximalen Speicherkapazitäten heutiger Großrechner bei weitem übersteigen. Aus diesem Grund wurde folgende Idealisierung angenommen: Wegen der extremen Härte des Diamanten ist eine Anpassung der Gitterkonstanten a_0^{C} an das Substrat unwahrscheinlich und wurde bisher bei keinem der CVD-Filme beobachtet. Eine lokale Verzerrung des im Vergleich zu Diamant relativ „weichen“ Siliziumgitters im Übergangsbereich von Substrat zur epitaktischen Schicht ist aber durchaus denkbar. KAENEL *et al.* berichten von Beobachtungen plastischer Deformationen des Silizium-Substrates [Kae1].

Die Gitterkonstanten des Siliziums in der a - b -Ebene hätten nach Kompression das ideale 3:2-Verhältnis zum Diamant. Dies würde aber mit einer Streckung des Siliziumgitters entlang der c -Achse einhergehen:

$$a_0^{\text{Si}} = b_0^{\text{Si}} = 1,5 \cdot a_0^{\text{C}} < c_0^{\text{Si}}. \quad (4.2)$$

Die Gitterkonstante c_0^{Si} dieser tetragonal verzerrten Einheitszelle wurde ermittelt, indem die Energie- c^{Si} -Abhängigkeit für $E_{\text{PW}} = 17$ Ry berechnet und daraus das Minimum bestimmt wurde. Dabei wurden die Wertepaare an ein Polynom vierter Ordnung angepaßt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

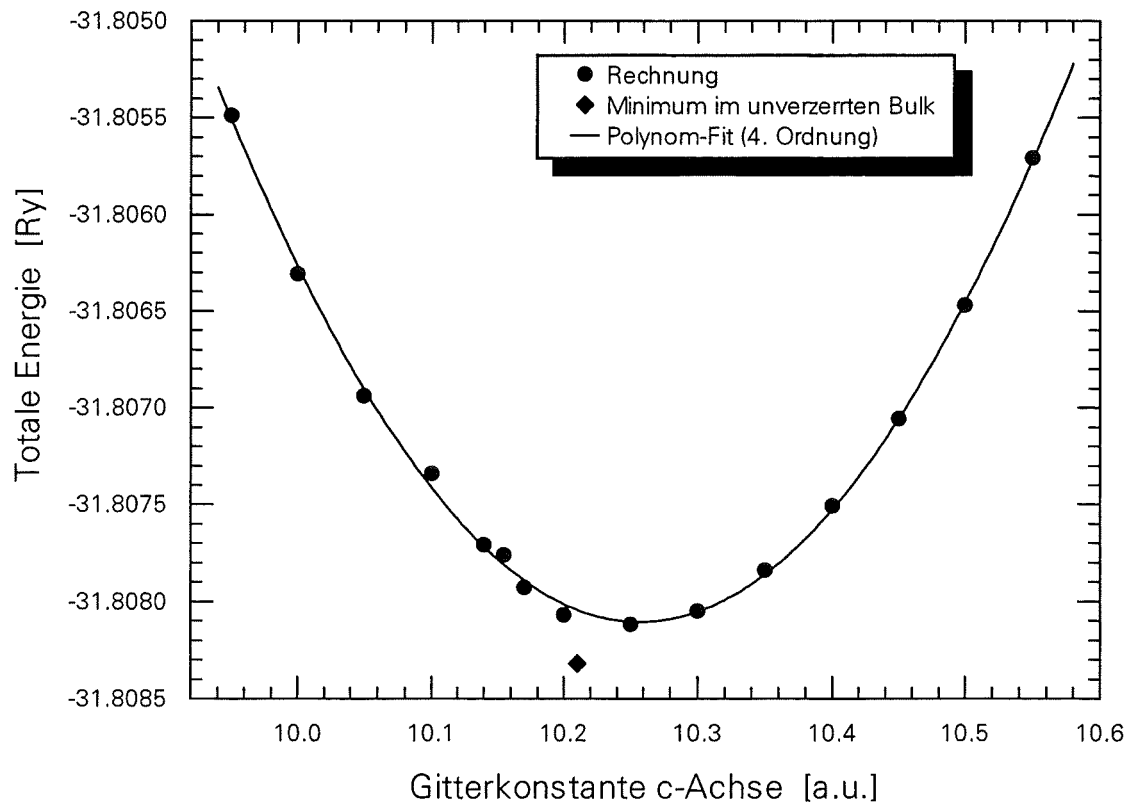


Abbildung 4.1: Totale Energie der tetragonal verzerrten Silizium-Einheitszelle (4 Atome) als Funktion der Gitterkonstanten der c -Achse für $E_{\text{PW}} = 17$ Ry. Die einzelnen Wertepaare sind einem Polynom vierter Ordnung angepaßt. Zum Vergleich ist das Energieminimum $E_0(a_0 = 10,21$ a.u.) des unverzerrten Kristalls eingezeichnet.

Mit der entsprechenden Gleichgewichtsgitterkonstanten von Diamant erhält man:

$$\begin{aligned} a_0^{\text{Si}} &= b_0^{\text{Si}} = 1,5 \cdot a_0^{\text{C}} \\ &= 1,5 \cdot 6,77 \text{ a. u.} \\ &= 10,155 \text{ a. u.} \end{aligned} \quad (4.3a)$$

und

$$c_0^{\text{Si}} = 10,26 \text{ a. u.} \quad (4.3b)$$

Die Abweichung der Energieminima zwischen dem unverzerrten und dem tetragonal verzerrten Kristall beträgt

$$\Delta E_0 \approx 0,05 \text{ mRy/Atom.} \quad (4.4)$$

Die Silizium-Diamant-Superzelle

Die den Heteroepitaxierechnungen zugrundegelegte Superzelle wurde wie folgt aufgebaut:

Wegen der notwendigen Periodizität besteht die Si-C-Einheitszelle aus jeweils acht Lagen Silizium und Diamant. Pro Lage Silizium enthält der Film vier, pro Diamantschicht jeweils neun Atome. Dies entspricht dem zu simulierenden 3:2-Modell. Der Interlagenabstand im Silizium bezieht sich auf die tetragonal verzerrte Struktur; im Diamant basiert der Interlagenabstand auf der entsprechenden fcc-Gitterkonstanten für $E_{PW} = 17 \text{ Ry}$:

$$d_{\text{Si}}^{\text{tetra}} = \frac{1}{4} c_0^{\text{Si}}, \quad (4.5a)$$

$$d_{\text{C}} = \frac{1}{4} a_0^{\text{C}}. \quad (4.5b)$$

Als Abstand zwischen den beiden Halbleiterschichten wurde zuerst der Mittelwert aus den Gleichungen (4.5a, 4.5b) angenommen:

$$d_{\text{SiC}} = \frac{d_{\text{Si}}^{\text{tetra}} + d_{\text{C}}}{2} = 2,129 \text{ a. u.} \quad (4.6)$$

Die Gitterkonstante in z -Richtung beträgt nach diesem Modell:

$$c' = 34,06 \text{ a.u.} \tag{4.7}$$

Die Si-C-Superzelle ist in den Abbildungen 4.2a und 4.2b schematisch dargestellt. Tabelle 4.1 listet die verwendeten Basisvektoren im Orts- und Reziprokraum auf.

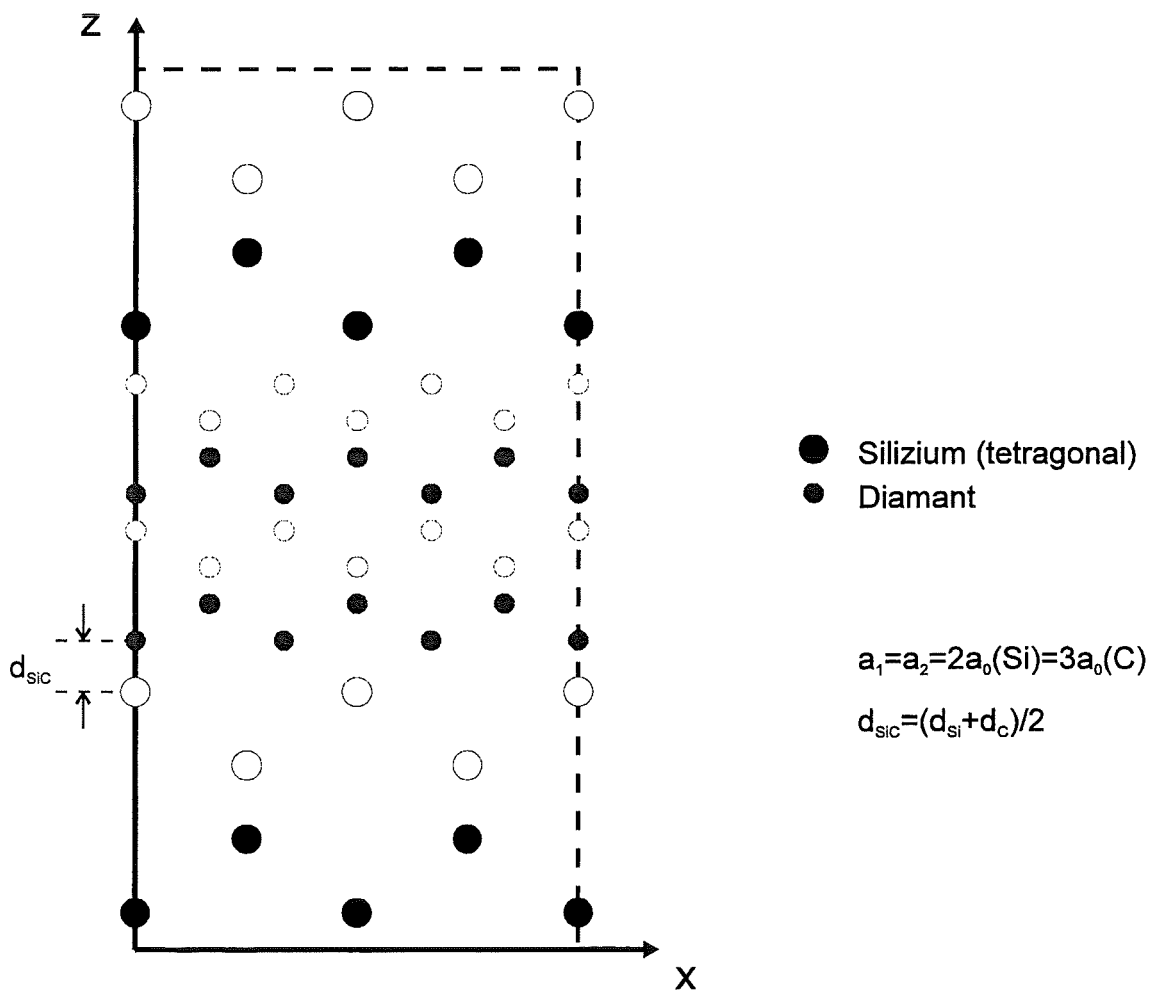


Abbildung 4.2a: Schematischer Aufbau der Silizium-Diamant-Superzelle: Die Siliziumatome sind als große ausgefüllte Kreise dargestellt, die Diamantatome entsprechend kleiner. Leere Symbole bedeuten eine Verschiebung um eine halbe Gitterkonstante der jeweiligen Atomsorte in positiver y -Richtung (senkrecht in die Zeichenebene hinein). Die z -Achse entspricht der (001)-Richtung des Substrates. Die Basisvektoren der Superzelle sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

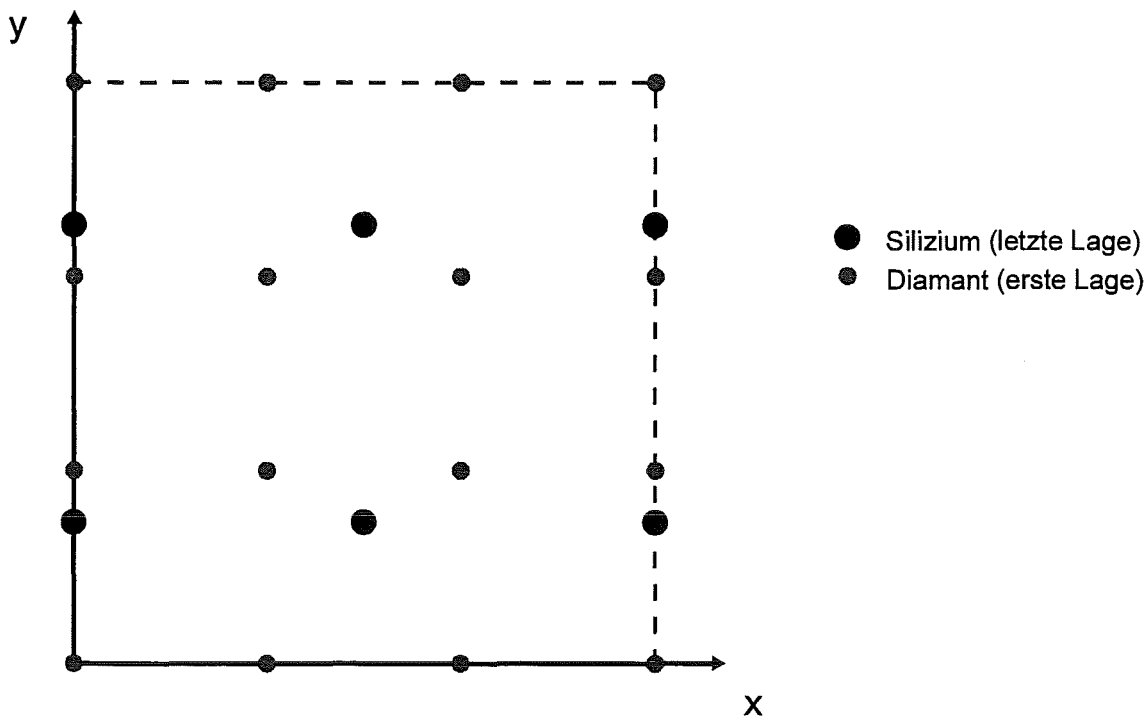


Abbildung 4.2b: Schematische Darstellung der Schichtung von Silizium und Diamant im Übergangsbereich. Die (100)-Richtung verläuft senkrecht aus der Zeichenebene heraus. Bei homoepitaktischem Wachstum von Silizium würde das erste Siliziumatom der neuen Lage im Koordinatenursprung sitzen. Die laterale Verschiebung zwischen Diamant und Silizium nach Gleichung (4.11) beträgt $\mathbf{T} = (0 \mid 0)$ bezüglich der Superzellen-Koordinaten \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 (siehe Tabelle 4.1).

Ortsraum	Rezipokraum
$\mathbf{a}_1 = a_0^{\text{Si}}(1 \mid 1 \mid 0)$	$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0^{\text{Si}}}(\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid 0)$
$\mathbf{a}_2 = a_0^{\text{Si}}(-1 \mid 1 \mid 0)$	$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0^{\text{Si}}}(-\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid 0)$
$\mathbf{a}_3 = c'(0 \mid 0 \mid 1)$	$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c'}(0 \mid 0 \mid 1)$

Tabelle 4.1: Basisvektoren der verwendeten Superzelle bezüglich der kartesischen Basis. a_0^{Si} ist die Gitterkonstante des tetragonal verzerrten Siliziumkristalls nach Gleichung (4.3a). c' ist nach Gleichung (4.7) die Gitterkonstante der verwendeten Superzelle in z-Richtung.

Sämtliche im folgenden aufgeführten Berechnungen basieren auf einem Abschneideradius $E_{PW} = 17$ Ry. Nach Kapitel 3 erhöht zwar ein Wert von $E_{PW} \geq 18$ Ry die Genauig-

keit der Berechnungen, jedoch war zum Zeitpunkt dieser Arbeit an eine Vergrößerung der Hamiltonmatrix aus speichertechnischen Gründen nicht zu denken.

In einer weiteren Voruntersuchung wurde getestet, inwieweit die Schichtdicken von jeweils acht Lagen Silizium bzw. Diamant ausreichen, um sowohl Grenzschicht als auch Festkörper mit ausreichender Genauigkeit zu simulieren. Nach einer Arbeit von RAMSTAD *et al.* kann davon ausgegangen werden, daß bei Si(100)-Oberflächen Effekte wie Relaxation und Rekonstruktion nach vier Lagen weitgehend abgeklungen sind [Ram1]. FRITSCH und PAVONE verwenden in ihrer theoretischen Arbeit (DFT/LDA, Pseudopotentialmethode) zur Si(100)-Oberfläche ebenfalls einen 8-Lagen-Film [Frit2]. FURTHMÜLLER *et al.* untersuchten mit einem ähnlichen Verfahren die C(100)-Oberfläche. Auch diese Autoren berichten, daß ein Film aus acht Lagen die Oberflächeneigenschaften von Diamant ausreichend genau beschreibt [Fur2].

Das Abklingen der interplanaren Kräfte in (001)-Richtung nach einer gleichgerichteten Störung erlaubt eine Aussage darüber, ob die Anzahl der Atomlagen im verwendeten Modell ausreicht, die physikalischen Eigenschaften von CVD-Filmen zu simulieren. Hierzu wurden die beiden zentralen Diamantlagen um $\delta_z = \pm 0,001c'$ symmetrisch ausgelenkt und die Kräfte auf die Ebenen in (001)-Richtung bestimmt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Tabelle 4.2 aufgelistet. Es ist deutlich zu sehen, daß die Kräfte auf die 3. Nachbarebene um mehr als zwei Größenordnungen kleiner sind als die der ausgelenkten Lage. Somit konnte auf eine Vergrößerung der Filmdicke verzichtet werden.

Lage	F_z [Ry/ c']
zentrale Diamantschicht	-13.846
1. Nachbarebene (Diamant)	+2.444
2. Nachbarebene (Diamant)	+1.378
3. Nachbarebene (Diamant)	+0.067
4. Nachbarebene (Silizium)	-0.025
5. Nachbarebene (Silizium)	-0.001
6. Nachbarebene (Silizium)	-0.000
7. Nachbarebene (Silizium)	+0.001

Tabelle 4.2: Abklingen der interplanaren Kräfte in (001)-Richtung nach Auslenkung der zentralen Diamantschicht der Superzelle.

4.2 Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie zwischen Silizium und Diamant kann wie folgt berechnet werden:

$$E_{Grenz} = \frac{1}{2} \left\{ E_{Si-C}^0 - \left(N_{Si} \tilde{E}_{Si,Atom}^0 + N_C E_{C,Atom}^0 \right) \right\}. \quad (4.8)$$

N_{Si}, N_C sind die Anzahl der jeweiligen Atome pro Superzelle und $\tilde{E}_{Si,Atom}^0, E_{C,Atom}^0$ die atomaren Energien im Festkörper. Die Tilde über der Totalen Energie des Siliziums deutet die tetragonale Verzerrung nach Abschnitt 4.1 an. E_{Si-C}^0 ist die Totale Energie der Superzelle aus 32 Silizium- und 72 Diamantatomen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in Gleichung (4.8) berücksichtigt, daß immer zwei Grenzflächen pro Superzelle vorhanden sind. Das Ergebnis wird aus Konsistenzgründen noch auf die Fläche $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = 2(a_0^{Si})^2$ normiert.

Das Vorzeichen der Grenzflächenenergie nach Gleichung (4.8) erlaubt Aufschluß über die Wachstumsart der CVD-Filme: Aus einer positiven Grenzflächenenergie und

$$E_C^{Surf} > E_{Si}^{Surf} \quad (4.9)$$

im Falle der Oberflächenenergien von Diamant bzw. Silizium folgt ein dreidimensionales Inselwachstum vom Volmer-Weber-Typ.

Allgemein gilt [Wang5]:

$$\begin{cases} \sigma_e + \sigma_i > \sigma_s & \rightarrow \text{Volmer - Weber} \\ \sigma_e + \sigma_i < \sigma_s & \rightarrow \text{Frank - Van der Merwe} \end{cases} \quad (4.10)$$

σ_s, σ_e und σ_i sind die Oberflächenenergien von Substrat und epitaktischer Schicht sowie die Grenzflächenenergie. Dem Vorzeichen der Grenzflächenenergie kommt damit eine entscheidende Bedeutung für die Ausbildung des Wachstumstyps zu, vor allem, wenn exakte Messungen der Oberflächenenergien schwierig sind und nur Abschätzungen vorgenommen werden können.

Die laterale Verschiebung

Innerhalb des 3:2-Modells ist die laterale Verschiebung des Diamantfilmes gegenüber dem Siliziumsubstrat ein noch zu untersuchender Freiheitsgrad des Systems.

In Abbildung 4.2b wurde das linke untere Diamantatom an die Stelle gesetzt, an der ein entsprechendes Siliziumatom im Falle von homoepitaktischem Wachstum von Silizium sitzen würde. Die laterale Position dieses Atoms und mit ihr verknüpft die des gesamten Diamantfilmes ist in Abbildung 4.3 für verschiedene Konfigurationen dargestellt. Durch Symmetrieüberlegungen konnten insgesamt 6 verschiedene laterale Verschiebungen

$$\mathbf{T}_i = (\Delta x \mid \Delta y)_i \quad \text{mit } i \in \{1, \dots, 6\} \quad (4.11)$$

ermittelt werden, welche noch ein Minimum an Symmetrie besitzen (siehe Tabelle 4.3a und 4.3b). Die beiden Situationen für $\Delta x = 1/24 \mid \mathbf{a}_1 \mid$ (die Verschiebungskoordinaten beziehen sich im folgenden immer auf die Basisvektoren der Superzelle) bedeuten neben dem Verlust der Inversionssymmetrie (komplexe Rechnung) noch eine zusätzliche Halbierung der Zahl der verbleibenden Symmetrieeoperationen M . Dies war mit einem überproportionalen Anstieg der Gesamtrechnenzeit verbunden, so daß für $\mathbf{T} = (1/24 \mid 0)$ lediglich die Totale Energie im Rahmen der hierzu notwendigen Genauigkeit berechnet werden konnte. Die Rechnungen für $\mathbf{T} = (1/24 \mid 1/24)$ wurden aus Kostengründen eingestellt, so daß hier nur eine untere Grenze angegeben werden kann. Auf die vollständige Selbstkonsistenz bzw. auf die Berechnung weiterer Eigenschaften für diese Situationen (z.B. Bandstruktur, elektronische Dichte) mußte deshalb verzichtet werden. Die Verschiebungen $\Delta x = 1/24$ und $\Delta x = 3/24$ sind äquivalent.

Die Periodizität der lateralen Verschiebung ist in y -Richtung nur halb so groß wie in x -Richtung (siehe Abbildung 4.3), was in der Schichtung des Filmes begründet ist. Sowohl Diamant als auch Silizium haben in (001)-Richtung eine ABCD-Schichtung. Abhängig davon, welche beiden Lagentypen im Grenzbereich aufeinander treffen, ergibt sich eine Verkürzung der Periodizität der lateralen Verschiebung in x - oder in y -Richtung. Das System hat aufgrund der beschriebenen Symmetriebrechung in der Zwischenschicht eine orthorhombische Symmetrie (eine Vertauschung der x - und y -Achse ist nicht möglich).

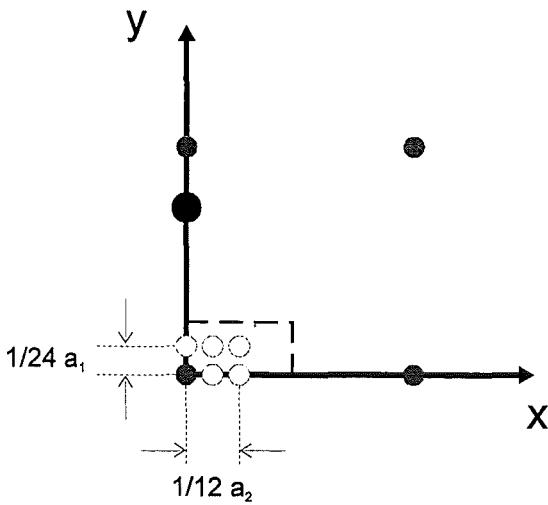


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der lateralen Verschiebung des Diamanten gegenüber dem Silizium-Substrat. Die ausgefüllten Symbole zeigen vergrößert die Situation aus Abbildung 4.2b. Die leeren Kreise deuten die Verschiebung des Diamantatoms links unten um die genannten Beträge an. Das gestrichelte Rechteck beschreibt die Periodizität der Verschiebung.

- Silizium (letzte Lage)
- Diamant (erste Lage)

Inversion	$\Delta x = 0$	$\Delta x = 1/24$	$\Delta x = 2/24$
$\Delta y = 0$	nein	nein	nein
$\Delta y = 1/24$	ja	nein	ja

Tabelle 4.3a: Übersicht über die vorhandene Inversionssymmetrie in Abhängigkeit von der lateralen Verschiebung des Diamanten gegenüber dem Siliziumsubstrat.

Symmetrioperationen M	$\Delta x = 0$	$\Delta x = 1/24$	$\Delta x = 2/24$
$\Delta y = 0$	4	2	4
$\Delta y = 1/24$	4	2	4

Tabelle 4.3b: Anzahl der verbleibenden Symmetrioperationen M in Abhängigkeit von der lateralen Verschiebung des Diamanten gegenüber dem Siliziumsubstrat.

Die Grenzflächenenergie

Die Berechnung der Grenzflächenenergien für die sechs beschriebenen lateralen Verschiebungen erfolgte auf der Basis von Gleichung (4.8). Die Totale Energie pro Superzelle ist in Tabelle 4.4a aufgeführt. Tabelle 4.4b listet die Grenzflächenenergien pro Atom auf.

Die Energieunterschiede bei lateraler Verschiebung in y -Richtung sind wesentlich geringer als bei Verschiebung in x -Richtung. Die beiden um $\Delta x = 2/24$ verschobenen Situationen sind um $0,83 \text{ Jm}^{-2}$ energetisch deutlich günstiger als das entsprechende Paar mit $\Delta x = 0$. Die Energieungenauigkeit beträgt für die laterale Verschiebung mit $\mathbf{T} = (1/24 \mid 0)$ etwa $\pm 0,0005 \text{ Ry}$. Für $\mathbf{T} = (1/24 \mid 1/24)$ kann keine Genauigkeitsangabe gemacht werden. In den übrigen Fällen wurde ein Konvergenzkriterium von $\Delta E_{tot} \leq 10^{-6} \text{ Ry}$ eingehalten. Diese relativ hohe Genauigkeit war für die weiteren Auswertungen wie die Bestimmung der atomaren Kräfte notwendig. Die Grenzflächenenergien sind positiv, was auf ein Volmer-Weber-Wachstum hindeutet.

$E_{tot} \text{ [Ry]}$	$\Delta x = 0$	$\Delta x = 1/24$	$\Delta x = 2/24$
$\Delta y = 0$	-1071,6749	-1071,8963	-1072,1166
$\Delta y = 1/24$	-1071,6768	> -1071,95	-1072,1164

Tabelle 4.4a: Totale Energie in Abhängigkeit von der lateralen Verschiebung des Diamanten gegenüber dem Siliziumsubstrat.

$E_{Grenz} \text{ [J / m}^2\text{]}$	$\Delta x = 0$	$\Delta x = 1/24$	$\Delta x = 2/24$
$\Delta y = 0$	10,683	10,265	9,849
$\Delta y = 1/24$	10,680	> 10,16	9,849

Tabelle 4.4b: Grenzflächenenergie pro Fläche der Grenzschicht in Abhängigkeit von der lateralen Verschiebung des Diamanten gegenüber dem Siliziumsubstrat.

4.3 Elektronische Eigenschaften

Die Bandstrukturrechnungen

Neben der Grenzflächenenergie sind vor allem die Bandstrukturen der verschiedenen Modellsysteme von Interesse. Hierzu wurden die vier extremen Situationen (Eckpunkte der lateralen Verschiebungen in Abbildung 4.3) untersucht. Aufgrund der minimalen Energieunterschiede bei einer lateralen Verschiebung in y -Richtung waren keine fundamentalen Änderungen in den elektronischen Eigenschaften der Filme für gleiche Δx zu erwarten. Tatsächlich ist im Verlauf der elektronischen Bänder kaum ein Unterschied für Verschiebungen in y -Richtung zu erkennen. Für die folgenden Untersuchungen wurden daher die beiden inversionssymmetrischen Modelle ausgewählt. Mit „Modell 1“ wird die Situation für $\mathbf{T} = (0 \mid 1/24)$ bezeichnet, und „Modell 2“ bezieht sich auf $\mathbf{T} = (1/12 \mid 1/24)$.

Aufgrund der vorliegenden Symmetrie wurde die Brillouinzone (siehe Abbildung 4.4) entlang spezieller Verbindungslinien der in Tabelle 4.5 aufgelisteten Hochsymmetriepunkte abgetastet:

Symmetriepunkt	Koordinaten
Γ	(0 0 0)
X	(0.5 0 0)
Y	(0 0.5 0)
Z	(0 0 0.5)
K	(0.5 0.5 0)
M	(0.5 0 0.5)
N	(0 0.5 0.5)
L	(0.5 0.5 0.5)

Tabelle 4.5: Koordinaten der Hochsymmetriepunkte in der Brillouinzone der Superzelle bezüglich der Basis aus Tabelle 4.1.

Die so ermittelten Bandstrukturen für die Modelle 1 und 2 sind in den Abbildungen 4.5a und 4.5b dargestellt. In diese Grafiken sind jeweils die Bänder #200 bis #219 einge-

zeichnet. Die Gesamtelektronenzahl im System mit $N_e = 416$ entspricht einer Anzahl von 208 vollständig gefüllten Bändern. Die Abstände zwischen den einzelnen Hochsymmetriepunkten sind nicht maßstabgetreu wiedergegeben. Bei Strecken in \mathbf{b}_3 -Richtung wie $\overline{\Gamma Z}$, \overline{YN} oder \overline{LK} mit geringer Dispersion bzw. monotonem Bandverlauf wurden nur halb so viele Punkte berechnet wie bei den übrigen Strecken. Relativ starke Dispersion findet man bei beiden Modellen in \mathbf{b}_2 -Richtung z.B. entlang \overline{XK} oder $\overline{\Gamma Y}$. Im Vergleich dazu ist die Dispersion parallel zu \mathbf{b}_1 nicht so stark ausgeprägt.

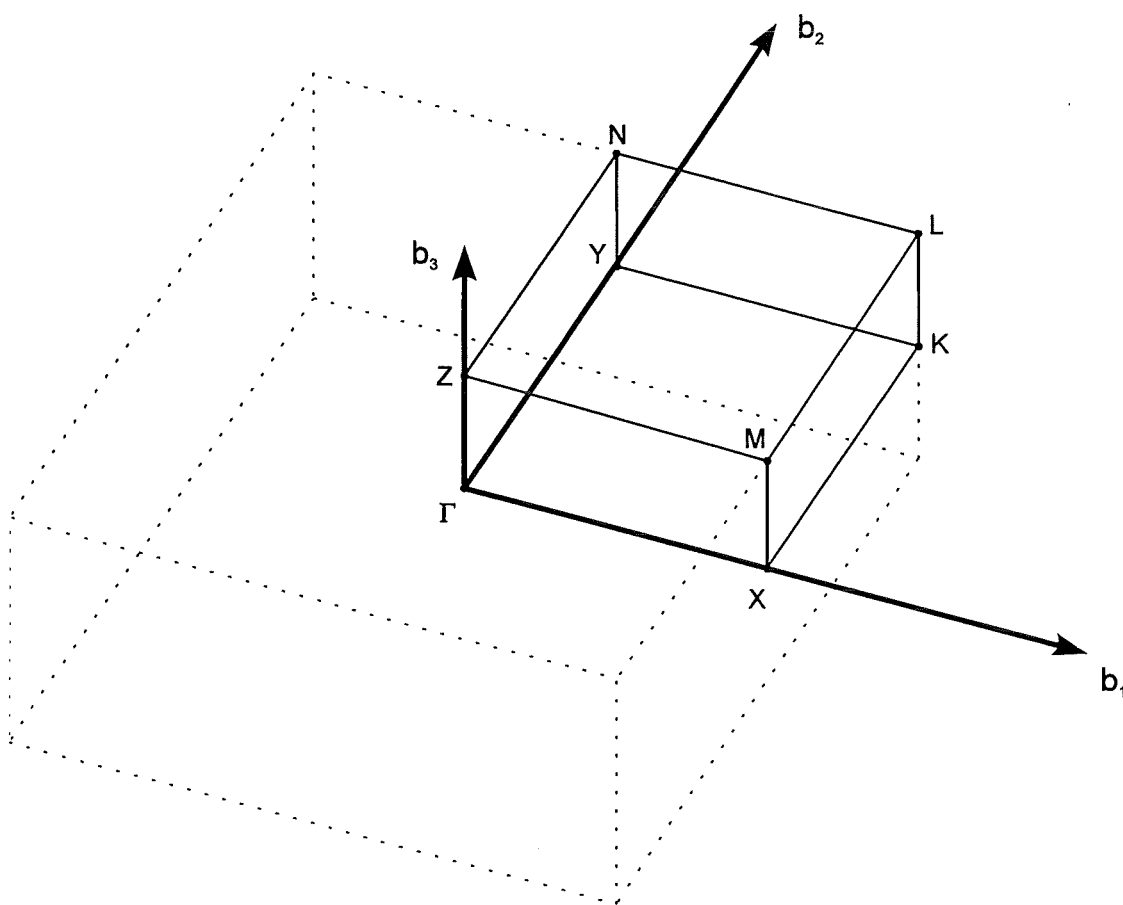


Abbildung 4.4: Brillouinzone der verwendeten Superzelle. Die Koordinaten der Hochsymmetriepunkte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Beim Betrachten der Bandstrukturen fällt in beiden Abbildungen auf, daß keine verbotene Zone vorhanden ist. Die Modellfilme zeigen ein „metallähnliches“ Verhalten. Es ist bekannt, daß bei Halbleitern die Energie von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen

typischerweise inmitten der Bandlücke liegt [Bech1]. Dies zeigen auch winkelaufgelöste Photoemissionsexperimente (ARUPS) an Diamantoberflächen [Grau1]. Nach LÜTH kommt dies dadurch zustande, daß aufgrund der fehlenden Bindungsnachbarn an der Ober- bzw. Grenzfläche der Überlapp der Wellenfunktionen geringer ist als bei den Valenzzuständen im Kristallinnern, und diese deshalb in die verbotene Zone „fallen“ [Lüth1]. Nach TERSOFF können auch elektrische Dipole an den Grenzflächen eine Ursache für derartige Bandlückenzustände sein. Dipole entstehen entweder durch polare Bindungen zwischen den beiden Kontaktmaterialien (z.B. im System Silizium-Germanium mit ähnlichen Gitterkonstanten bei gleicher Valenz) oder durch unterschiedliche hohe Ladungsdichten aufgrund verschiedener Valenzen bzw. großer Unterschiede in den Gitterkonstanten (z.B. Silizium-Diamant) [Bech1].

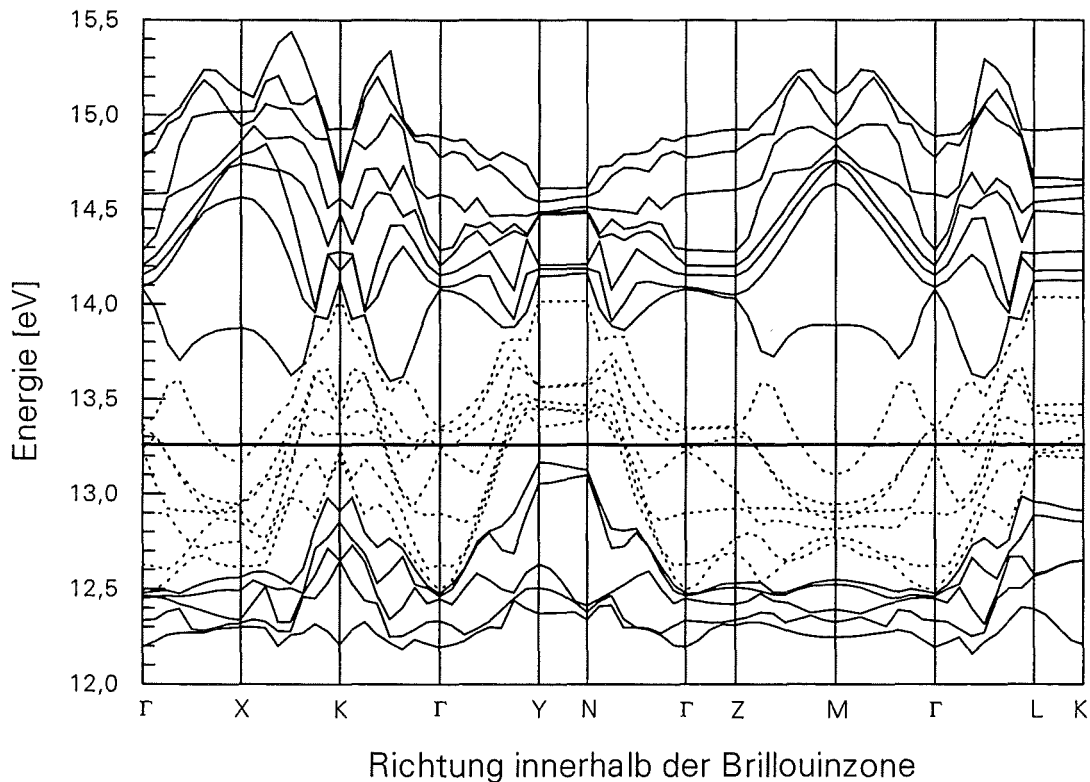


Abbildung 4.5a: Die Bandstruktur für Modell 1 mit $T = (0 \mid 1/24)$ in unrelaxierter Struktur. Aufgetragen sind die Bänder #200 bis #219. Die Fermi-Energie ist fett gedruckt. Die Bänder #205 bis #211 schneiden die Fermifläche und sind gestrichelt eingezeichnet.

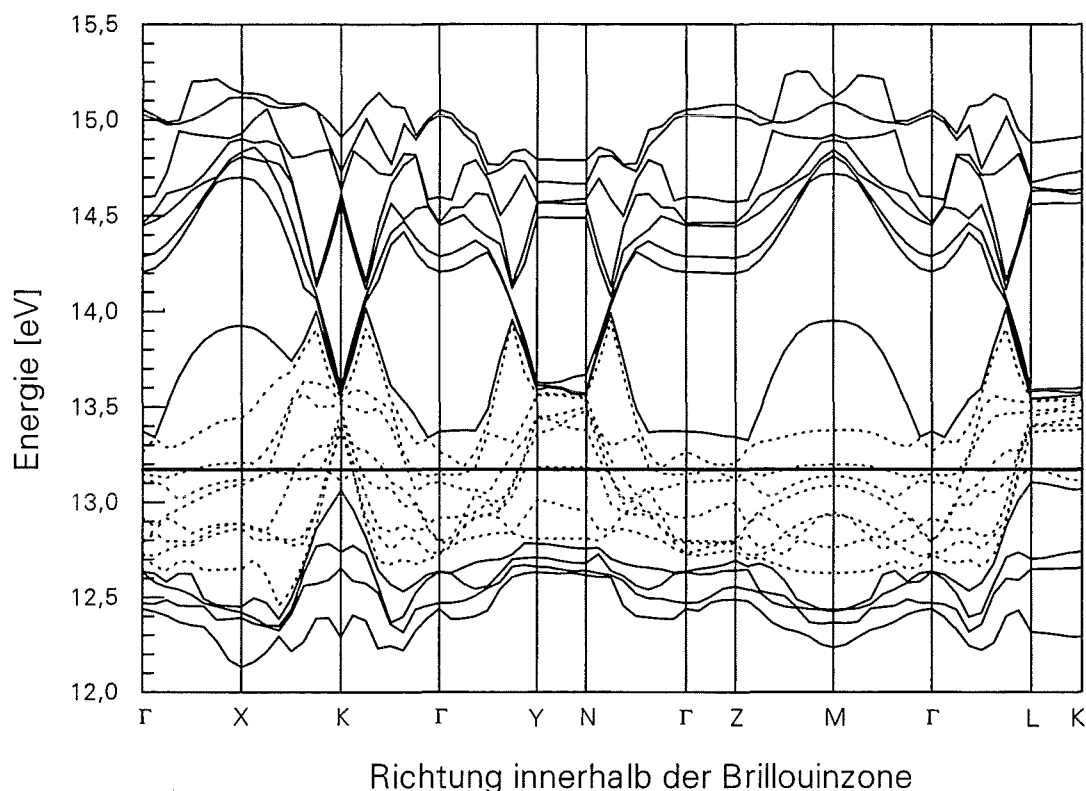


Abbildung 4.5b: Die Bandstruktur für Modell 2 mit $\mathbf{T} = (1/12 \mid 1/24)$ in unrelaxierter Struktur. Aufgetragen sind die Bänder #200 bis #219. Die Fermi-Energie ist fett gedruckt. Die Bänder #204 bis #211 berühren bzw. schneiden die Fermifläche und sind gestrichelt eingezeichnet.

Die Grenzflächenzustände

Durch die Projektion der dreidimensionalen Brillouinzone eines infiniten Kristalls auf die zweidimensionale Brillouinzone eines semi-infiniten Systems (z.B. an Festkörperober- oder -grenzflächen) entstehen für alle in der $(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2)$ -Ebene liegenden reziproken Gittervektoren \mathbf{k}_{\parallel} quasikontinuierliche Energiebereiche. Derartige „bulk bands“ haben bei jedem \mathbf{k}_{\parallel} die Breite der entsprechenden Energiedispersion entlang \mathbf{k}_{\perp} [Lüth1]. Die hinzukommenden Grenzflächenzustände können entweder innerhalb dieser „bulk bands“ (Resonanzen) oder in den verbotenen Zonen dieser Projektion (reine Grenzflächenzustände) liegen.

Um anhand der Bandstrukturdaten entsprechende Aussagen machen zu können, müsste der Modellfilm wesentlich dicker sein, um die quasikontinuierlichen Bereiche („bulk bands“) eindeutig von reinen Grenzflächenzuständen unterscheiden zu können. Dies war aus rechentechnischen Gründen nicht möglich. Eine alternative Möglichkeit besteht

darin, aus den Wellenfunktionen aller Bänder, die die Fermifläche schneiden, nach Gleichung (2.54) eine partielle Dichte im Ortsraum zu konstruieren. Die räumliche Verteilung der so erzeugten Dichte erlaubt Aufschluß über die Lokalisierung der ausgewählten Zustände: Resonanzen sind mit aus dem Festkörperinnern stammenden Zuständen energetisch entartet; sie haben an der Grenzfläche zwar eine große Amplitude, dringen aber relativ weit in das Kristallinnere ein. Reine Grenzflächenzustände hingegen sind stark an der Grenzfläche lokalisiert.

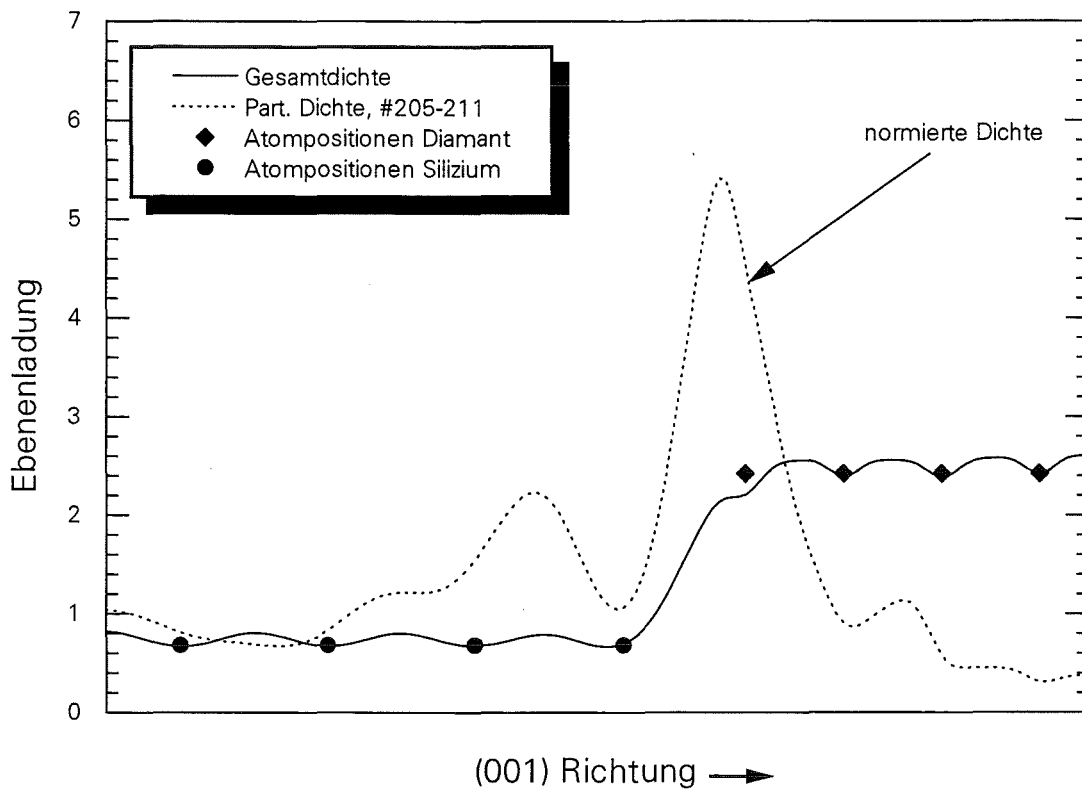


Abbildung 4.6a: Flächenintegral der Raumladung $\iint n(\mathbf{r}) dx dy$ in der $(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$ -Ebene als Funktion von z für Modell 1. Aufgrund der Inversionssymmetrie bei $z = 0.5$ ist nur eine Hälfte des Films dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die partielle Dichte bezüglich der Bänder #205 bis #211 hauptsächlich im Übergangsbereich zwischen Silizium und Diamant und zwischen den beiden obersten Siliziumlagen lokalisiert ist. Die Fläche unter den Kurven entspricht der Elektronenzahl $N_e/2 = 208$. Die gestrichelte Kurve wurde dazu entsprechend skaliert.

Alle Bänder, welche die Fermifläche schneiden oder berühren, sind in den Abbildungen 4.5a und 4.5b besonders markiert. Durch Ausblenden der gestrichelten Linien entsteht ein „Pseudogap“. In Modell 1 waren dies die Bänder #205 bis #211. Die Vermessung

ergibt eine indirekte Bandlücke von $E_G^1 = 0,47$ eV. In Modell 2 schneiden oder berühren die Bänder #204 bis #211 die Fermifläche. In diesem Fall ist $E_G^2 = 0,28$ eV. Die daraus konstruierten partiellen Dichten sind in den Abbildungen 4.6a und 4.6b im Vergleich zu den entsprechenden Gesamtdichten als Flächenintegrale der Raumladung $\tilde{n}(z) = \iint n(\mathbf{r}) dx dy$ aufgetragen.

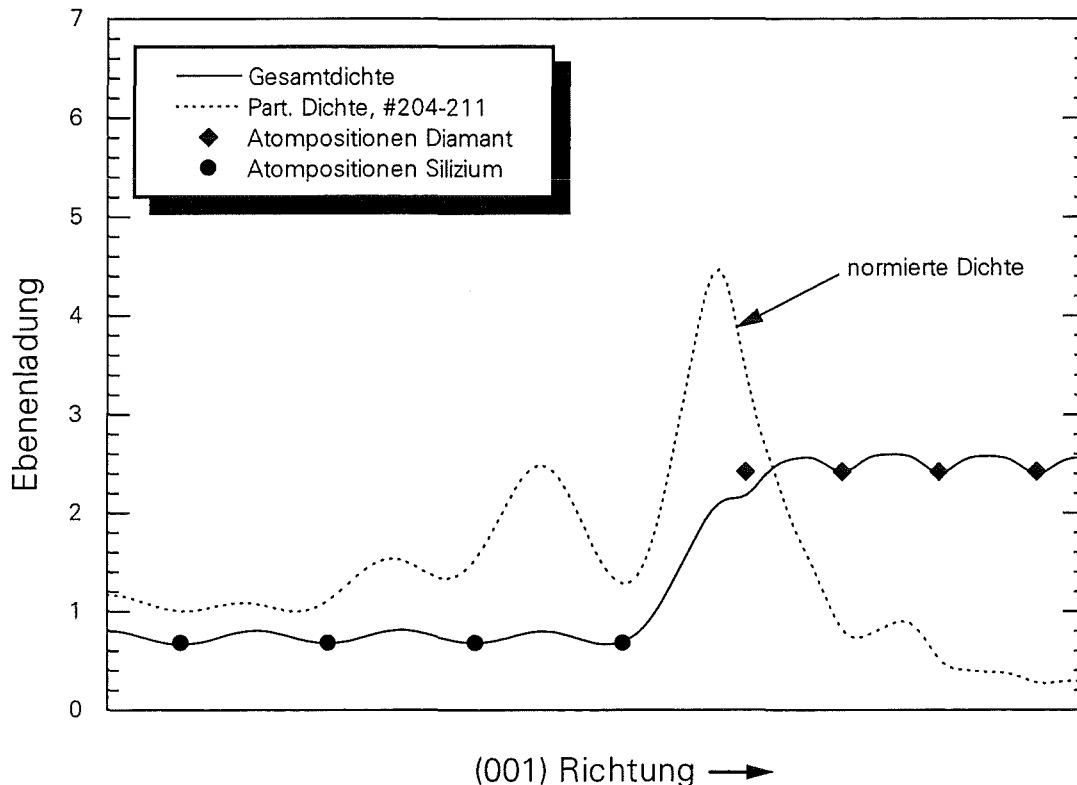


Abbildung 4.6b: Flächenintegral der Raumladung $\iint n(\mathbf{r}) dx dy$ in der $(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$ -Ebene als Funktion von z für Modell 2. Aufgrund der Inversionssymmetrie bei $z = 0,5$ ist nur eine Hälfte des Films dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die partielle Dichte bezüglich der Bänder #204 bis #211 hauptsächlich im Übergangsbereich zwischen Silizium und Diamant und zwischen den beiden obersten Siliziumlagen lokalisiert ist. Die Fläche unter den Kurven entspricht der Elektronenzahl $N_e/2 = 208$. Die gestrichelte Kurve wurde dazu entsprechend skaliert.

Der direkte Vergleich der Abbildungen 4.6a und 4.6b zeigt in beiden Fällen eine im Zwischenschichtbereich stark lokalisierte Ladungsdichte der Bandlückenzustände. Weitere Anteile sind zwischen der letzten und vorletzten Siliziumlage zu finden. Bei Modell 2 ist dieser Anteil etwas stärker gewichtet, dafür ist die Dichte im Übergangsbereich Silizium - Diamant nicht ganz so groß wie in Modell 1. Diese Unterschiede gelten

allgemein: Testrechnungen mit einer unterschiedlichen Zahl von berücksichtigten Bandzuständen (z.B. nur besetzte Bandanteile) brachten nahezu identische Verläufe der partiellen Dichte.

Die starke Lokalisierung der Bandlückenzustände ist konsistent mit deren geringen Energiedispersion in \mathbf{b}_3 -Richtung (siehe Abbildungen 4.5a und 4.5b). Nach dem „tight binding“-Modell [Ash1] bedeuten schmale Bänder (geringe Dispersion) in erster Näherung einen geringen Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen in (001)-Richtung. Daraus folgt, daß die Grenzflächenzustände vorwiegend im Übergangsbereich zwischen Silizium und Diamant lokalisiert sein müssen.

Das theoretische Verhältnis der mittleren Ladungen pro Lage zwischen Silizium und Diamant beträgt im Festkörper

$$\frac{4 \cdot 4e}{V_L^{\text{Si}}} : \frac{9 \cdot 4e}{V_L^{\text{C}}} = 3,41. \quad (4.12)$$

$V_L^{\text{Si}}, V_L^{\text{C}}$ sind die Volumina einer Lage Silizium bzw. Diamant im 3:2-Modell. Dabei wurde die tetragonale Verzerrung des Siliziumgitters berücksichtigt. Die Vermessung der mittleren Gesamtdichte im Silizium- bzw. Diamantfestkörper nach Abbildung 4.6a bzw. 4.6b ergibt fast genau dieses Verhältnis. Dies zeigt, daß diese Festkörpereigenschaft der beiden Materialien in dem gewählten Modellfilm aus jeweils 8 Lagen sehr gut wiedergegeben wird.

Die elektronische Dichte im Silizium erfährt in beiden Modellen bis zur letzten Lage kaum eine Veränderung, zieht man den Verlauf im Innern der Filme zum Vergleich heran. Im Gegensatz dazu erfolgt eine deutliche Absenkung der Dichte um die Position der letzten Diamantlage, wobei diese im Modell 2 etwas stärker ist. Die elektronische Dichte in der Zwischenschicht stammt durch Ladungstransfer hauptsächlich von der Diamantoberfläche. Daraus resultiert eine positive Oberflächenladung beim Diamant. Nach dem Raumladungsmodell ist dies ein Hinweis auf nicht oder nur spärlich besetzte Oberflächenzustände mit Valenzbandcharakter des Diamanten. Dagegen müssen die Ober- bzw. Grenzflächenzustände mit Leitungsbandcharakter des Siliziums aufgrund der leicht negativen Oberflächenladung besetzt sein [Lüth1]. Tatsächlich sind die Grenzflächenzustände nach den Abbildungen 4.6a und 4.6b vorwiegend im Zwischenbereich Silizium - Diamant und in den letzten Siliziumlagen lokalisiert. In Modell 2 ist der Ladungstransfer etwas stärker (stärkere Absenkung der Oberflächendichte des Dia-

manten) und die Lokalisierung der Grenzflächenzustände ist zum Silizium hin verschoben.

Der Raumladungsbereich beim Diamant ist deutlich ausgedehnter als beim Silizium (siehe auch Abbildung 4.7). Dies ist plausibel, denn je höher die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche ist, desto weniger kann die Raumladung aufgrund von Abschirmungseffekten in den Festkörper eindringen [Man1]. Die freien Oberflächenladungsträger des Siliziums schirmen den eigenen „bulk“-Bereich gegenüber dem Einfluß der Diamantoberfläche ab.

Das effektive Potential

Abbildung 4.7 zeigt das mittlere effektive Potential für Modell 2 als Funktion der z-Koordinate.

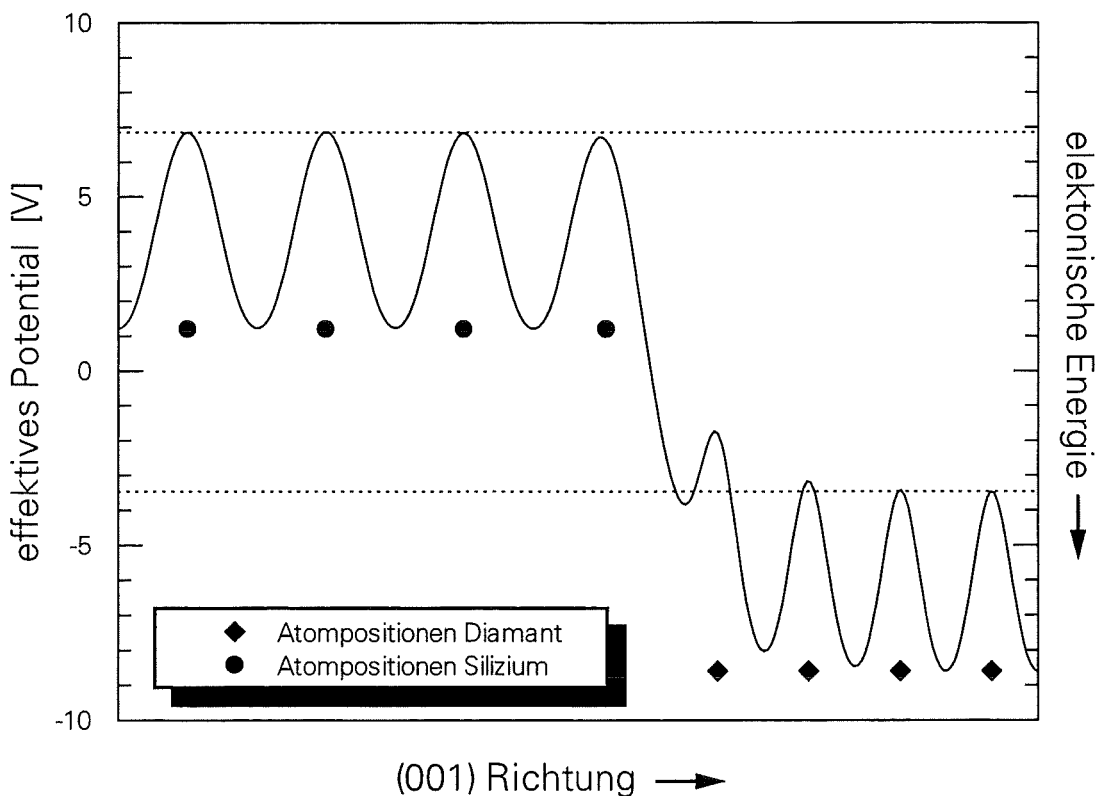


Abbildung 4.7: Mittleres effektives Potential für Modell 2 entlang der (001)-Achse. Aufgrund der Inversionssymmetrie bei $z = 0,5$ ist nur eine Hälfte des Films dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren die Lage der Potentialmaxima im „bulk“-Bereich des jeweiligen Halbleitermaterials.

Der Verlauf der Kurve inmitten des Siliziums bzw. des Diamanten bestätigt nochmals die ausreichende Dicke der Modellfilme. Die Potentialdifferenz zwischen den Minima und Maxima im „bulk“-Bereich der beiden Materialien stimmt mit entsprechenden Vergleichsrechnungen an sortenreinen (001)-Filmen überein. Die Differenz zwischen den Minima/Maxima in Abbildung 4.7 links (Silizium) und rechts außen (Diamant) beträgt $\Delta U = 10,3$ V. Diese Potentialdifferenz kommt durch die Angleichung der beiden Fermi-Energien zustande und wird durch die Differenz der Elektronenaustrittsarbeiten bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht muß ein gemeinsames elektrochemisches Potential der beiden Kristallhälften herrschen.

Die Potentialmaxima sind im Festkörperinnern genau an den Atompositionen lokalisiert. Nähert man sich aus dem Innern des Siliziumfilms der Grenzfläche, so kommt es zu einer minimalen Absenkung der Potentialmaxima. Im Gegensatz dazu werden die Maxima der beiden ersten Diamantlagen deutlich zur Grenzfläche hin angehoben. Die Differenz zwischen dem ersten und letzten Diamantmaximum beträgt $\Delta V_s = 1,7$ V. Der Potentialsprung ΔV_s an der Diamantoberfläche wird nach BARDEEN durch Oberflächenzustände und deren Ausgleich durch Raumladungen bestimmt [Man1].

Abbildung 4.7 zeigt ebenfalls, daß die Raumladungsregion im Diamant viel größer ist als im Silizium. Aufgrund des Potentialverlaufs ist von sogenannten „Bandverbiegungen“ an der Grenzfläche der beiden Materialien auszugehen. Dabei werden hauptsächlich die dem Diamant zuzuordnenden Bänder an der Oberfläche energetisch angehoben.

Die elektronischen Bindungen in Modell 2

Die räumliche Verteilung der elektronischen Dichte $n(\mathbf{r})$ nach Gleichung (2.54) gibt Aufschluß über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen und damit über die elektronischen Bindungen im System. Die folgenden Abbildungen stellen die elektronische Dichte in Ebenenschnitten dar. Je höher die elektronische Dichte, desto dunkler erscheinen die entsprechenden Bereiche. Die relative Dichte wurde dabei so normiert, daß die einzelnen Abbildungen miteinander verglichen werden können.

Die Abbildungen 4.8a bis 4.8g zeigen eine Serie horizontaler Schnitte für Modell 2 als Funktion der z -Koordinate in (001)-Richtung. Der Übersichtlichkeit wegen ist die Bildebene gegenüber Abbildung 4.2b verschoben worden. Die Atomkoordinaten sind aus diesem Grund durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Die gesamte Bildfolge ist notwendig, um Aufbau und Lage der Bindungen in der Zwischenschicht anhand der Verhältnisse innerhalb des Filmes zu verstehen:

In Abbildung 4.8a ist der Verlauf der elektronische Dichte des Siliziums noch relativ ungestört. Der Einfluß des Diamanten ist aber bereits in Abbildung 4.8b zu sehen. Abbildung 4.8c zeigt einen horizontalen Schnitt durch die letzte Siliziumlage. Die Symmetrie der im Festkörper vierfach koordinierten Bindungen ist stark gestört. Die Abbildungen 4.8g bis 4.8e nähern sich der Zwischenschicht von der Diamantseite her. Abbildung 4.8e macht deutlich, daß die Symmetrie der vierfach koordinierten Bindungen in der ersten Diamantlage nicht so stark gestört ist, wie das bei dem Analogon auf der Siliziumseite der Fall ist.

Abbildung 4.8d zeigt die Bindungsverhältnisse in der Zwischenschicht Silizium - Diamant. Wie aus den Beschreibungen der kompletten Abbildungsserie zu entnehmen ist, würden die ungestörten sp^3 -Bindungen der letzten Siliziumlage nach oben (aus der Zeichenebene heraus) und in y -Richtung verlaufen. Gleiches gälte für die nach unten gerichteten sp^3 -Bindungen des Diamanten. In dieser Abbildung ist deutlich zu sehen, daß diese Bindungen der Silizium- und Diamantatome rehybridisiert werden. Dabei bilden die vier Silizium- und vier benachbarte Diamantatome eine Achteckkonstruktion, die durch die Verschiebung um $\Delta y = 1/24$ leicht asymmetrisch ist. Weitere vier Diamantatome in den Bildecken sind stark mit den Siliziumatomen gebunden, so daß jedes Siliziumatom drei Bindungsnachbarn aus Diamant hat. Das Diamantatom in der Mitte des Bildes hat keinen direkten Bindungsnachbarn. Die beiden nach unten gerichteten sp^3 -Bindungen sind offensichtlich ungesättigt (= *dangling bonds*) und wechselwirken mit sich selbst.

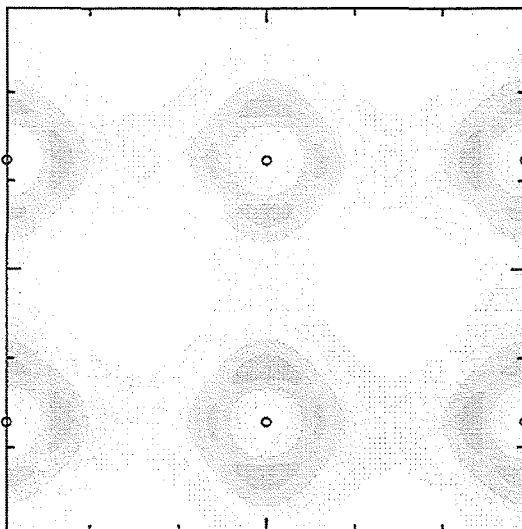


Abbildung 4.8a: Horizontaler Schnitt durch die 3. Lage Silizium (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Man sieht die Projektion der tetraedrisch koordinierten Bindungen in die Abbildungsebene. Die Positionen der Siliziumatome sind durch Kreise markiert, da die Bildebene gegenüber Abbildung 4.2b verschoben ist.

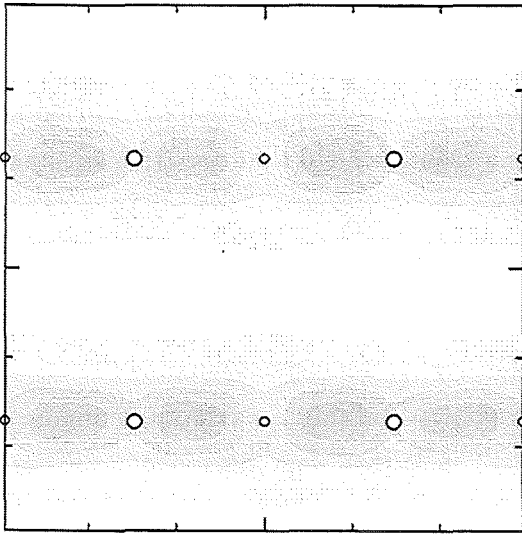


Abbildung 4.8b: Horizontaler Schnitt zwischen der 3. und 4. Lage Silizium (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Die Positionen der Siliziumatome der 3. Lage sind durch kleine Kreise markiert; die Positionen der Atome aus der darüberliegenden 4. Lage sind durch große Kreise gekennzeichnet. Die Bindungen zwischen den Lagen verlaufen in x -Richtung. Die projizierten Bindungen sind nicht äquivalent: Die Störung ist auf den Einfluß der nahen Diamantlagen zurückzuführen.

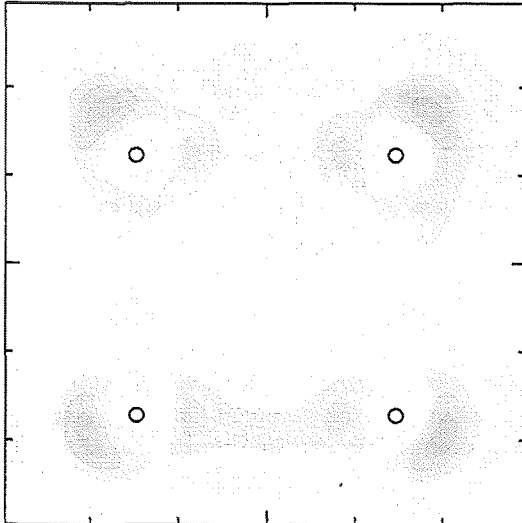


Abbildung 4.8c: Horizontaler Schnitt durch die 4. Lage Silizium (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Die Positionen der Siliziumatome sind durch Kreise markiert. Die Symmetrie der im Innern des Films vierfach koordinierten Bindung ist im Vergleich zu Abbildung 4.8a schon deutlich durch die darüberliegende erste Diamantlage gestört.

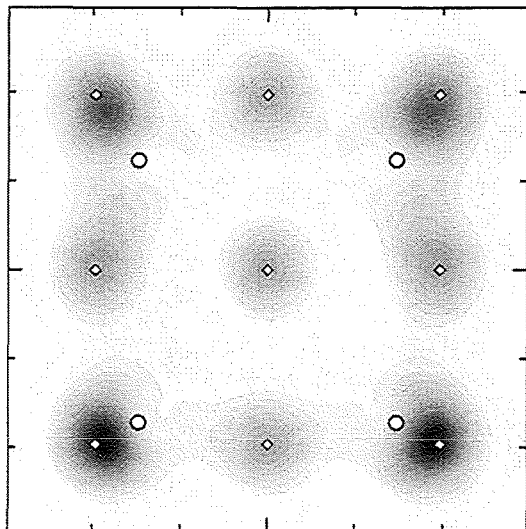


Abbildung 4.8d: Horizontaler Schnitt durch die Zwischenschicht Silizium-Diamant (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Die Positionen der Siliziumatome sind durch Kreise markiert; die Positionen der darüberliegenden Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Die Bindungen sind rehybridisiert: Vier Siliziumatome bilden zusammen mit vier benachbarten Diamantatomen eine asymmetrische Achteckstruktur. Weitere vier Diamantatome in den Ecken sind stark mit den Siliziumatomen verbunden. Lediglich das Diamantatom in der Mitte des Bildes hat keinen direkten Bindungsnachbarn.

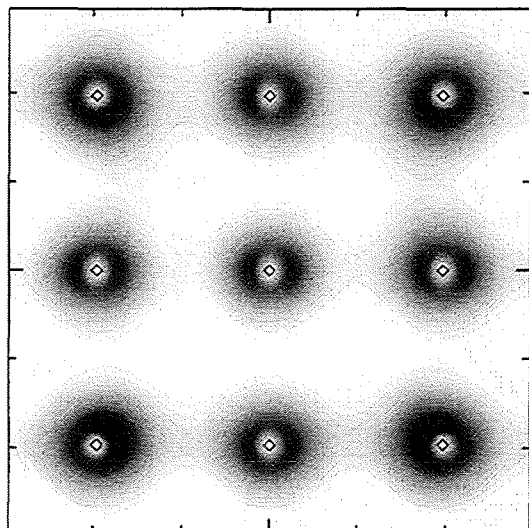


Abbildung 4.8e: Horizontaler Schnitt durch die 1. Lage Diamant (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Die Atompositionen sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Die Symmetrie der im Festkörper vierfach koordinierten Bindungen ist durch die darunterliegende letzte Siliziumlage leicht gestört.

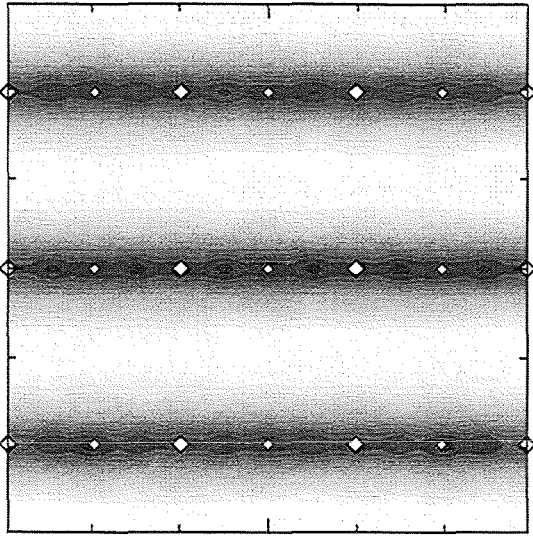


Abbildung 4.8f: Horizontaler Schnitt zwischen der 1. und 2. Lage Diamant (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Die Diamantatome der 1. Lage sind durch kleine Diamantsymbole markiert; die Positionen der Atome aus der darüberliegenden 2. Lage sind durch große Diamantsymbole gekennzeichnet.

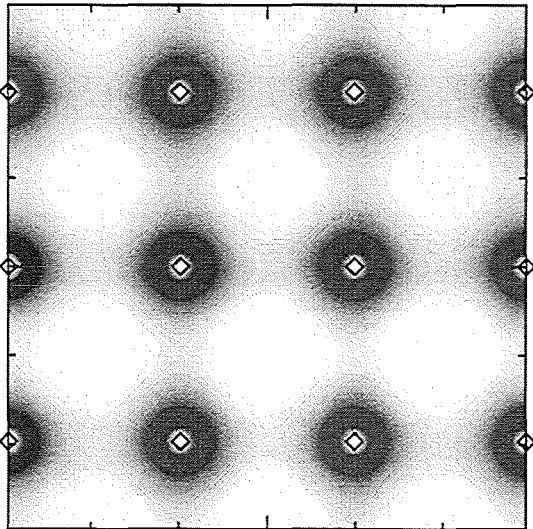


Abbildung 4.8g: Horizontaler Schnitt durch die 2. Lage Diamant (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 2. Man sieht die Projektion der tetraedrisch koordinierten Bindungen in die Abbildungsebene. Die Atompositionen sind durch Diamantsymbole markiert.

Die Abbildungen 4.9a bis 4.9c zeigen vertikale Schnitte von $n(\mathbf{r})$ in Modell 2 entlang der (001)-Richtung und sollen die Bindungsverhältnisse in der Zwischenschicht nochmals verdeutlichen. Zur Orientierung kann Abbildung 4.8d herangezogen werden.

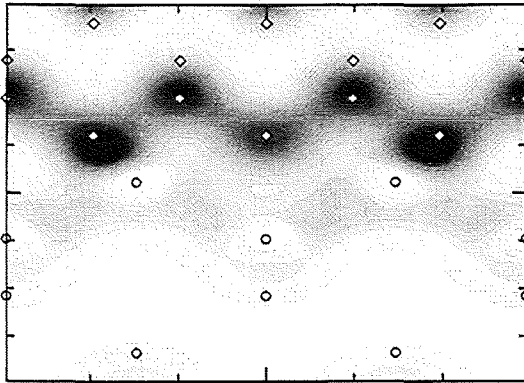


Abbildung 4.9a: Vertikaler Schnitt entlang der x - z -Ebene mit $y = 5/24$ in Modell 2. Die Kreise markieren die Positionen der Siliziumatome; die Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Die Siliziumatome der 3. und 4. Lage liegen genau in der Zeichenebene. Alle übrigen Atome befinden sich davor oder dahinter (siehe Abbildung 4.8d). Aufgrund der Inversionsymmetrie des Modells ist nur die untere Hälfte der Superzelle dargestellt.

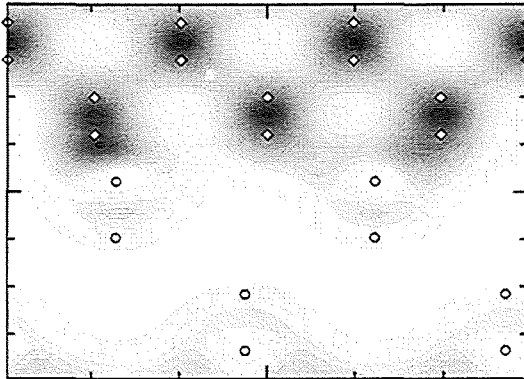


Abbildung 4.9b: Vertikaler Schnitt entlang der y - z -Ebene mit $x = 1/4$ in Modell 2. Die Siliziumatome der 1. und 4. Lage liegen genau in der Zeichenebene. Alle übrigen Atome befinden sich davor oder dahinter (siehe Abbildung 4.8d)

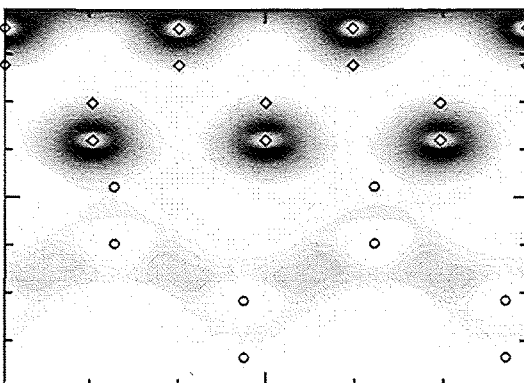


Abbildung 4.9c: Vertikaler Schnitt entlang der y - z -Ebene mit $x = 1/2$ in Modell 2. Die Diamantatome der 1. und 4. Lage liegen genau in der Zeichenebene. Alle übrigen Atome befinden sich davor oder dahinter (siehe Abbildung 4.8d)

Die elektronischen Bindungen in Modell 1

Die Abbildungen 4.10 (horizontale Schnitte) und 4.11 (vertikale Schnitte) stellen die elektronischen Bindungsverhältnisse für Modell 1 dar. Da sich die Bindungen im Innern der Filme zwischen den beiden Modellen kaum unterscheiden, zeigen die folgenden Abbildungen nur die wesentlichen Unterschiede im Grenzbereich.

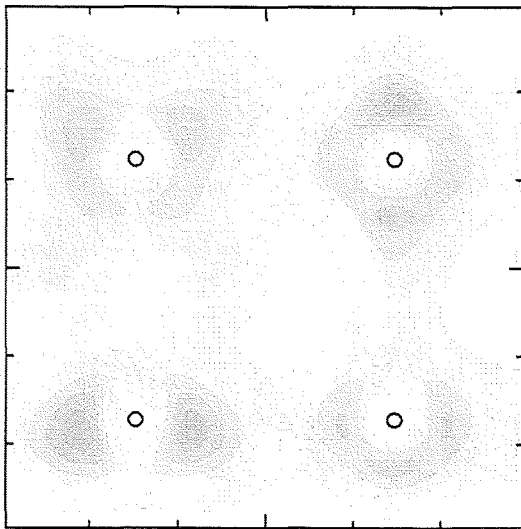


Abbildung 4.10a: Horizontaler Schnitt durch die letzte Lage Silizium (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 1. Die Positionen der Siliziumatome sind durch Kreise markiert. Die Symmetrie der im Festkörper vierfach koordinierten Bindung ist durch die darüberliegende Diamantschicht deutlich gestört.

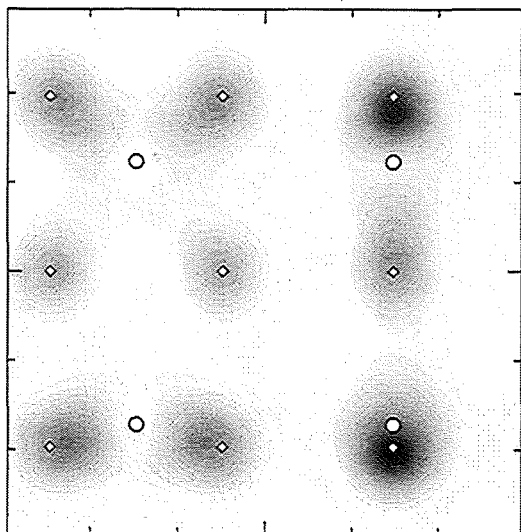


Abbildung 4.10b: Horizontaler Schnitt durch die Zwischenschicht Silizium-Diamant (siehe Abbildung 4.2a) im Modell 1. Die Positionen der Siliziumatome sind durch Kreise markiert; die Positionen der darüberliegenden Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Die Bindungen sind rehybridisiert: Die linke Bildhälfte zeigt eine Reihenstruktur aus 2×3 Diamantatomen mit jeweils zwei zentralen Siliziumatomen als Bindungspartner. Rechts ist eine 1×3-Reihe aus Diamantatomen zu sehen, die sehr stark mit zwei Siliziumatomen gebunden sind. Ein Diamantatom ohne direkten Bindungspartner wie in Modell 2 tritt nicht auf.

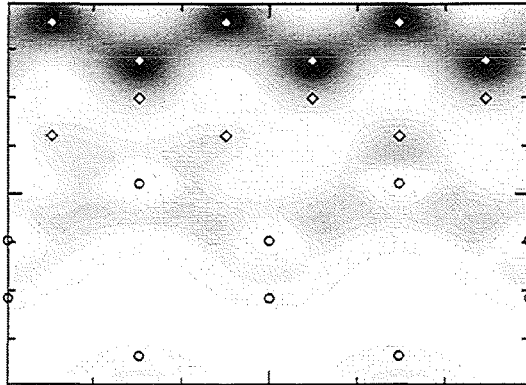


Abbildung 4.11a: Vertikaler Schnitt entlang der x - z -Ebene mit $y = 17/24$ in Modell 1. Die Siliziumatome der 3. und 4. Lage liegen genau in der Zeichenebene. Alle übrigen Atome befinden sich davor oder dahinter (siehe Abbildung 4.10b)

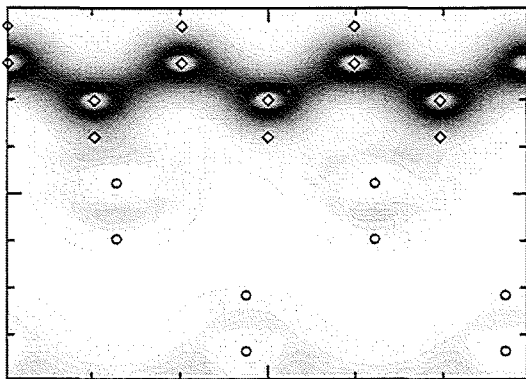


Abbildung 4.11b: Vertikaler Schnitt entlang der y - z -Ebene mit $x = 1/4$ in Modell 1. Die Siliziumatome der 1. und 4. Lage liegen genau in der Zeichenebene. Alle übrigen Atome befinden sich davor oder dahinter (siehe Abbildung 4.10b)

Anhand der Abbildungen 4.8 bis 4.11 wird klar, warum die laterale Verschiebung in y -Richtung im Gegensatz zur Verschiebung in x -Richtung kaum Auswirkungen auf die Grenzflächenenergie hat. Dies wird vor allem ersichtlich, wenn man die Abbildungen 4.8d und 4.10b vergleicht: Eine Verschiebung in y -Richtung ändert kaum etwas an der Struktur der Zwischenschichtbindungen. Lediglich eine Asymmetrie in den Bindungsfiguren tritt dabei auf. Im Gegensatz dazu sind die „Achteck-“ bzw. die „Reihenstruktur“ von Modell 2 bzw. von Modell 1 prinzipiell unterschiedlich. Diese entstehen gerade bei einer lateralen Verschiebung in x -Richtung. Es kommt zu einer vollständigen Neubildung der elektronischen Bindungen bzw. zu einer erneuten Rehybridisierung. Dabei unterscheiden sich die beiden Modelle in einem Punkt wesentlich: In Modell 2 tritt ein „isoliertes“ Diamantatom auf, während in Modell 1 alle Atome der Zwischenschicht einen adäquaten Bindungspartner haben. Die ungesättigten Bindungen eines isolierten

Diamantatoms müssen sich auf die Grenzschichtenergie merklich auswirken, da diese stark miteinander wechselwirken. Der Überlapp zwischen den Orbitalen ist in Modell 1 entlang der y -Richtung deutlich stärker als in Modell 2. Das wirkt sich in erster Näherung direkt auf die Bandstrukturen der Grenzflächenzustände aus: Die Dispersion der entsprechenden Energiebänder ist z.B. entlang $\overline{\Gamma Y}$ in Modell 1 größer als in Modell 2 (siehe Abbildungen 4.5a und 4.5b)

4.4 Stufenversetzungen

Mit Hilfe hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurden von verschiedenen Gruppen Schnittbilder entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung durch die Silizium-Diamant-Zwischenschicht gefertigt [Feng1, Füß1, Jia6-9, Tuck1]. Dazu müssen die Proben extrem dünn präpariert werden. Der Herstellungsprozeß solcher Proben ist sehr aufwendig und die Ausbeute guter Aufnahmen entsprechend gering.

HRTEM-Aufnahmen erlauben die Visualisierung atomarer Strukturen. Die Auflösung liegt in der Größenordnung von bis zu 0,1 nm. Einzelne Atome können aufgrund des Kontrastbildes jedoch nicht direkt aufgelöst werden. Hierzu ist zusätzlich eine theoretische Untersuchung notwendig, welche den Streuprozeß der Elektronen detailliert berücksichtigt [Lüth1]. In jedem Fall ist es aber möglich, Atomreihen wie z.B. die (111)-Ebenen von Diamant oder Silizium in o.g. Transmissionsrichtung sichtbar zu machen.

In den Abbildungen 4.12a bis 4.12c wurden derartige HRTEM-Aufnahmen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung durch entsprechende Schnitte der elektronischen Dichte in den Modellen 1 und 2 simuliert. Da die Lokalisierung der elektronischen Dichte in erster Näherung mit dem Kontrast von HRTEM-Aufnahmen korreliert ist, können die Abbildungen direkt mit den Aufnahmen der experimentellen Gruppen verglichen werden.

Nach JIA *et al.* endet beim direkten Übergang von Silizium auf Diamant jede dritte Diamant-(111)-Ebene in der Zwischenschicht und bildet damit eine Stufenversetzung [Jia7]. Eine derartige Situation zeigt Abbildung 4.12a: Aufgrund der Atomanordnung in Modell 1 geht die erste und dritte Silizium-(111)-Ebene praktisch nahtlos in eine entsprechende Diamantebene über. Die mittlere Siliziumebene verbindet sich wegen des geringeren Abstandes der jeweiligen Grenzschichtatome mit einer der beiden übrigen Diamantebenen. Die verbleibende Diamantlage endet in der Zwischenschicht und bildet eine Stufenversetzung.

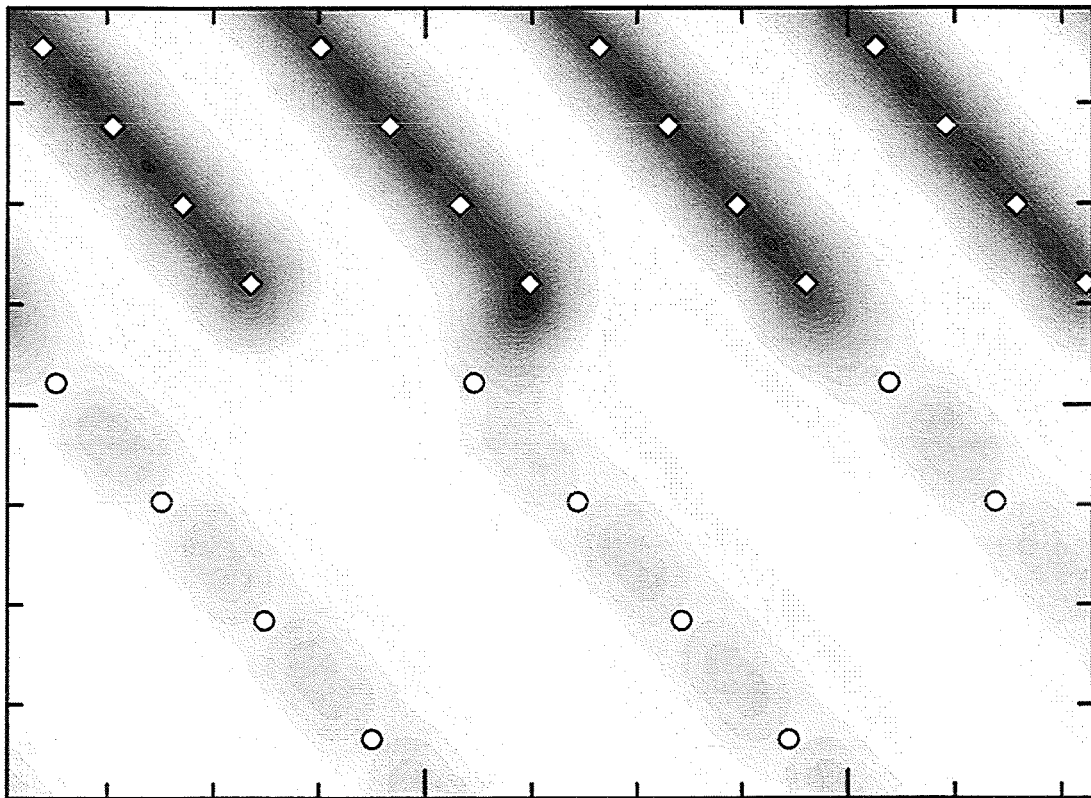


Abbildung 4.12a: Vertikaler Schnitt entlang der $(1\bar{1}0)$ -Ebene in Modell 1. Die offenen Kreise markieren die Positionen der nächsten Siliziumatome in dieser Projektion; die nächsten Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Aufgrund der Inversionssymmetrie des Modells ist nur die untere Hälfte der Superzelle dargestellt. In dieser Projektion sind die diagonal verlaufenden (111) -Ebenen der beiden Materialien gut zu erkennen. Das 3:2-Verhältnis der Gitterkonstanten entspricht einer Passung von drei Siliziumebenen auf vier Diamantebenen, wobei jede zweite Siliziumebene praktisch nahtlos durch eine Diamantebene weitergeführt wird. Eine der Diamant- (111) -Ebenen endet ohne direkten Bindungsnachbarn in der Grenzschicht und bildet eine Stufenversetzung. Das letzte Siliziumatom der mittleren Reihe ist einem der beiden benachbarten Diamantatome deutlich näher.

Abbildung 4.12b zeigt eine andere Struktur: Das Endatom der mittleren Siliziumlage ist fast gleich weit zu den nächsten Diamantnachbarn entfernt. Entsprechend verhalten sich die elektronischen Bindungen: Die beiden Diamantlagen gehen unterschiedlich stark, aber deutlich in die darunter liegende Siliziumebene über. Eine Stufenversetzung entsteht nicht. Solche eindimensionalen Gitterstörungen sind energetisch sehr ungünstig. Die Tatsache, daß Modell 1 eine deutliche Stufenversetzung besitzt, ist ein qualitativer Hinweis auf die höhere Grenzflächenenergie. Eine quantitative Erklärung kann jedoch aufgrund dieser Betrachtungsweise nicht gemacht werden.

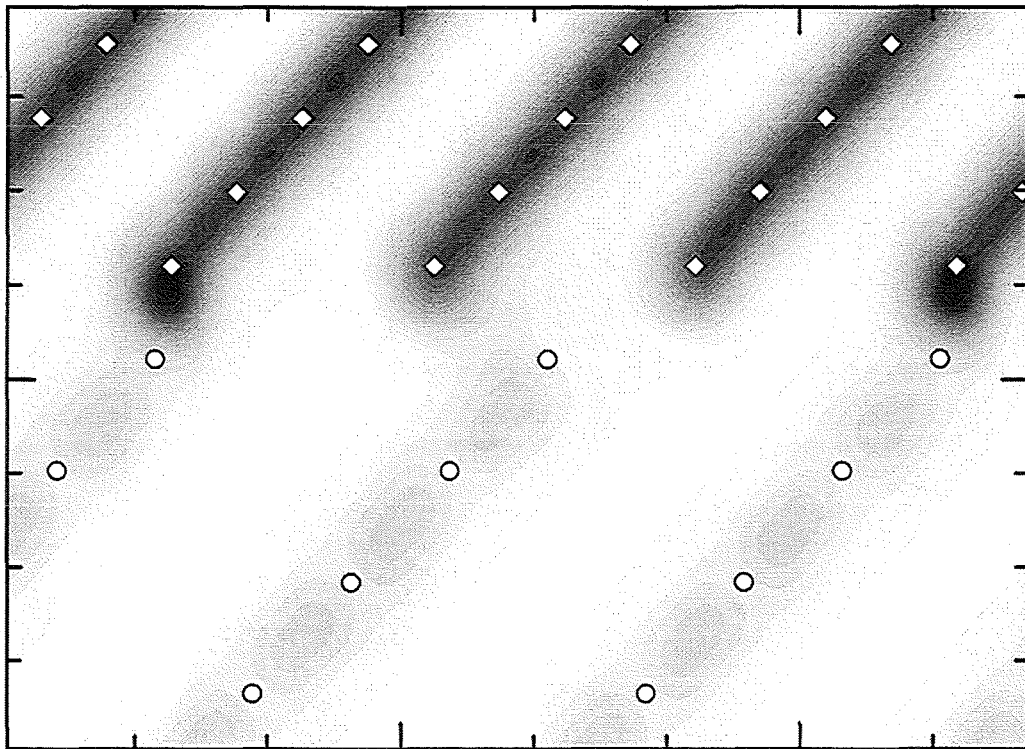


Abbildung 4.12b: Vertikaler Schnitt entlang der $(1\bar{1}0)$ -Ebene in Modell 2. Die offenen Kreise markieren die Positionen der nächsten Siliziumatome in dieser Projektion; die nächsten Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Aufgrund der Inversionssymmetrie des Modells ist nur die untere Hälfte der Superzelle dargestellt. In dieser Projektion sind die diagonal verlaufenden $(11\bar{1})$ -Ebenen der beiden Materialien zu sehen. Durch die Verschiebung des Diamantfilmes in x -Richtung in diesem Modell werden im Vergleich zu Abbildung 4.12a die rechte und linke Siliziumebene in der Darstellung nicht mehr nahtlos durch Diamantebenen fortgesetzt. Dafür ist die mittlere Silizium- $(11\bar{1})$ -Ebene im Bild mit zwei Diamantlagen verbunden. Eine reine Stufenversetzung wie in Abbildung 4.12a tritt nicht auf, da der Abstand des letzten Siliziumatoms zu den beiden nächsten Diamantatomen sehr ähnlich ist.

Die beiden Schnittbilder aus Abbildung 4.12a und 4.12b sind als Beispiele zu verstehen. Je nachdem, an welcher Stelle die Bildebenen durch den Film gelegt werden, entstehen verschiedenartige Übergänge in der Zwischenschicht. Wird z.B. die Schnittebene aus Abbildung 4.12b um $\Delta x = 1/2$ verschoben, treffen Silizium- $(11\bar{1})$ - und Diamant- (111) -Ebenen in der Grenzschicht aufeinander (siehe Abbildung 4.12c). In allen Fällen kann man aber zeigen, daß sich in der Grenzschicht die Silizium- und Diamantatome miteinander verbinden, welche die kürzesten Abstände zueinander besitzen. Dabei spielt auch eine eventuelle Relaxation der Oberflächenebenen, die bisher nicht berücksichtigt wurde, eine Rolle.

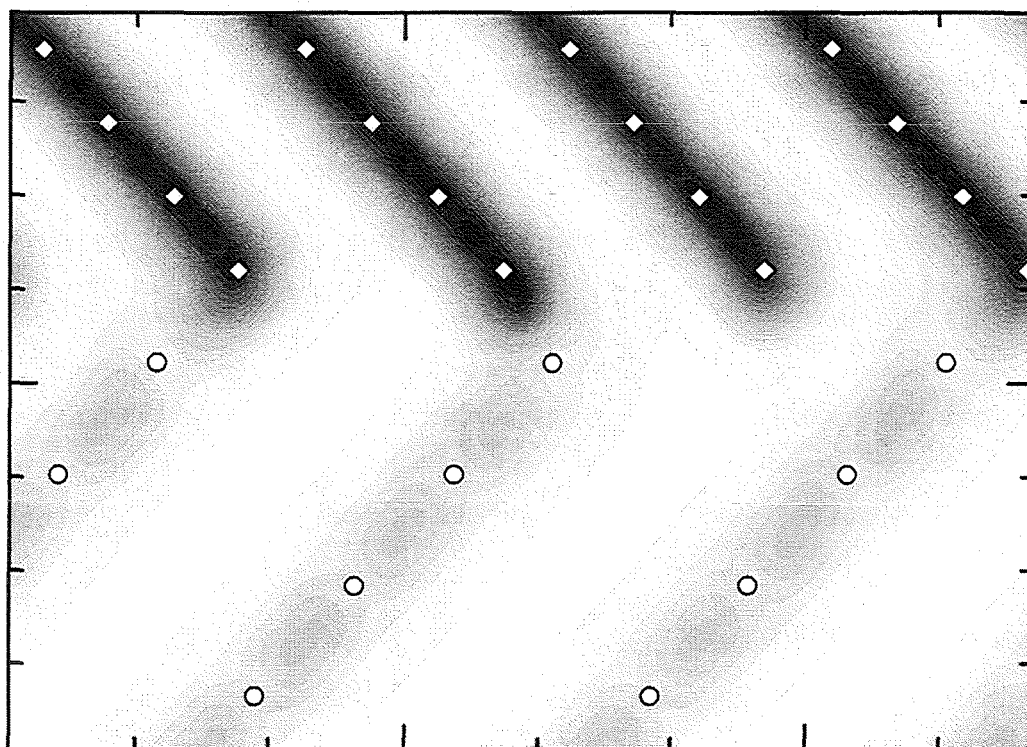


Abbildung 4.12c: Vertikaler Schnitt entlang der $(1\bar{1}0)$ -Ebene in Modell 2. Die Schnittebene ist im Vergleich zu Abbildung 4.12b um $\Delta x=1/2$ verschoben. Die offenen Kreise markieren die Positionen der nächsten Siliziumatome in dieser Projektion; die nächsten Diamantatome sind durch Diamantsymbole gekennzeichnet. Aufgrund der Inversionssymmetrie des Modells ist nur die untere Hälfte der Superzelle dargestellt. In dieser Projektion sind die diagonal verlaufenden $(11\bar{1})$ -Ebenen des Siliziums und die entsprechenden (111) -Ebenen des Diamanten zu sehen, die in der Grenzschicht aufeinandertreffen.

4.5 Relaxation und Rekonstruktion

Festkörperober- oder -grenzflächen führen zur Brechung der Translationssymmetrie entlang der entsprechenden Flächennormalen. Die Extremlagenatome unterscheiden sich von den im Festkörperinnern liegenden Atomen dadurch, daß in einer Richtung entweder die Bindungsnachbarn fehlen (Oberfläche) oder neue, andersartige Bindungspartner (Grenzfläche) auftreten. Durch die gebrochene Symmetrie entstehen Kräfte, die folgende strukturelle Veränderungen an der Ober- bzw. Grenzfläche bewirken können:

- **Relaxation:**

Der Interlagenabstand zwischen der/den Extremlage(n) ändert sich im Vergleich zum Festkörperinnern.

- **Rekonstruktion:**

Die Atome der Extremlagen verändern ihre laterale Position. Es kommt zu neuen Überstrukturen.

Metalle mit quasifreien Elektronengasen wie z.B. Aluminium zeigen häufig nur eine Oberflächenrelaxation [Scho2], während bei Übergangsmetallen und vor allem bei Halbleitern typischerweise beide Formen der Strukturveränderung an Ober- und/oder Grenzflächen auftreten [Chan3, Lüth1].

Die Totale Energie nach Relaxation

Aus der Analyse der atomaren Kräfte auf die Zwischenschichtatome ergibt sich eine deutliche Einwärtsrelaxation der ersten bzw. letzten Atomlage von Diamant bzw. Silizium. Aufgrund des großen Elastizitätsmoduls von Diamant wurde zuerst die letzte Lage Silizium in beiden Modellen schrittweise relaxiert, wobei die Gitterkonstante c' der Superzelle nach Gleichung (4.7) aus numerischen Gründen konstant gehalten wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Aus verschiedenen theoretischen Arbeiten ist bekannt, daß an Siliziumoberflächen eine starke Einwärtsrelaxation vor allem der letzten Lage auftritt [Ram1, Stu2]. In Abbildung 4.13 ist zu erkennen, daß die Grenzflächenenergie in beiden Modellen stark als Funktion der Einwärtsrelaxation der letzten Lage Silizium abnimmt. Erst ab einer Relaxation von ca. 25% des Interlagenabstandes im Festkörperinnern tritt kein nennenswerter Energiegewinn mehr auf. Da die Berechnung der einzelnen Punkte sehr aufwendig war, wurde ein exponentieller Abfall angenommen, und die berechneten Punkte wurden extrapoliert. Trotz der starken Relaxation bleibt die Grenzflächenenergie in beiden Modellen deutlich positiv. Der CVD-Film wäre thermodynamisch metastabil.

Eine positive Grenzflächenenergie zwischen Silizium und Diamant sowie die Größenverhältnisse der Oberflächenenergien nach Gleichung (4.9) lassen nur ein dreidimensionales Inselwachstum vom Volmer-Weber-Typ zu. Man muß jedoch erwähnen, daß weitere strukturelle Anpassungen wie Relaxation des Diamanten oder Rekonstruktionen in den Extremlagen noch Auswirkungen auf die Grenzflächenenergie haben können. Nach den Gleichungen (4.9, 4.10) ist ein Volmer-Weber-Wachstum auch bei negativer

Grenzflächenenergie möglich. Quantitative Aussagen zu den Oberflächenenergien von Silizium und Diamant im Wasserstoff-Methan-Plasma des CVD-Prozesses waren in der verfügbaren Literatur nicht zu finden. Es wurden lediglich Werte für freie (100)-Oberflächen von Diamant mit $E_{S(100)} = 9,2 \text{ Jm}^{-2}$ und Silizium mit $E_{S(100)} = 2,6 \text{ Jm}^{-2}$ veröffentlicht [Fie1, Ish1]. Die Grenzflächenenergien nach Abbildung 4.13 sind, wie von JIANG und KLAGES erwartet, relativ groß [Jia6]. Die Autoren führen dies auf vorherrschende Gitterspannungen und die hohe Versetzungsdichte im 3:2-Modell zurück, welche die Grenzflächenenergie hauptsächlich bestimmen. Aus der höheren „Versetzungsdichte“ in Modell 1 gegenüber Modell 2 resultiert dann eine entsprechend höhere Grenzflächenenergie. Aufgrund der vorliegenden Daten ist damit ein Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe) bei einem heteroepitaktischen Wachstum von Diamant auf Silizium nach dem 3:2-Modell unwahrscheinlich.

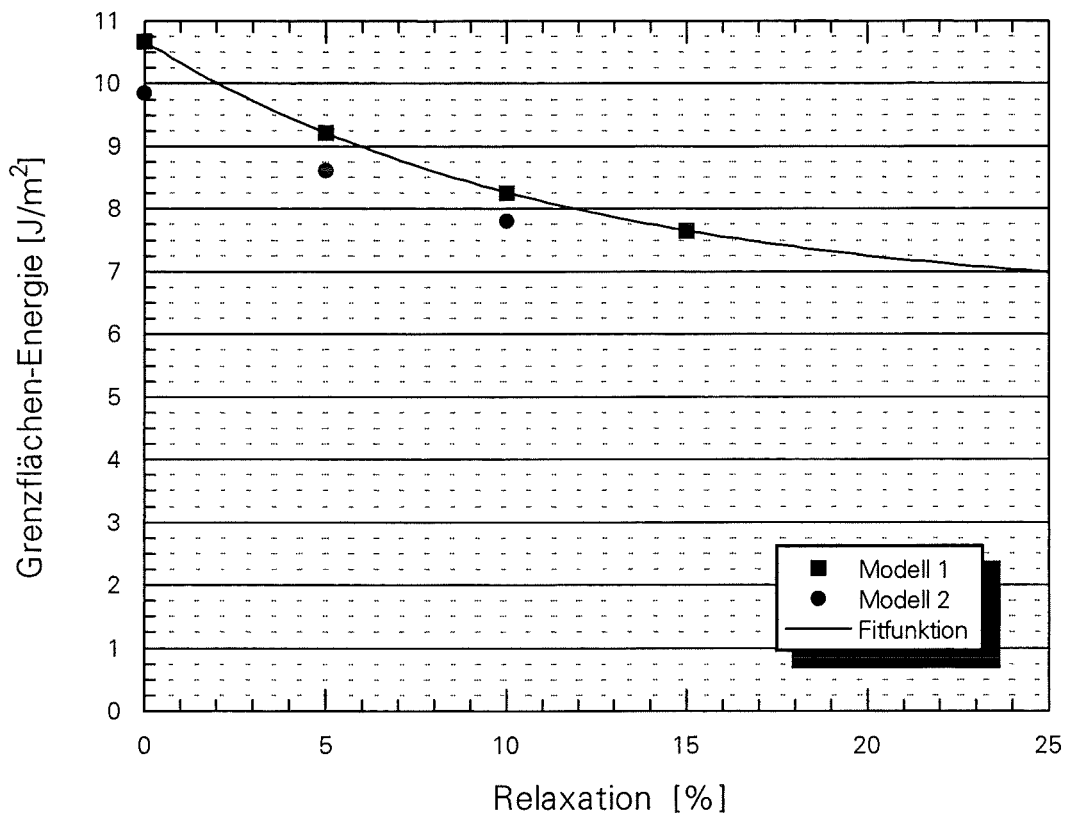


Abbildung 4.13: Grenzflächenenergie pro Fläche der Grenzschicht in Abhängigkeit von der Einwärtsrelaxation der letzten Lage Silizium für die Modelle 1 und 2. Die Berechnung zu der 15%igen Relaxation in Modell 2 wurde aus Kostengründen nicht durchgeführt.

Die Kräfte auf die Grenzlagen von Silizium und Diamant entlang der Flächennormalen nehmen in Modell 1 bis zu der Relaxation von 15% monoton ab (siehe Tabelle 4.6a). Der Verlauf der Kräfte auf die darunterliegenden Lagen in Abhängigkeit von der Relaxation ist aus Tabelle 4.6b zu entnehmen. Die Kräfte auf weitere Lagen sind (verglichen mit den zweiten Lagen) um mehr als eine Größenordnung kleiner. Aus den Daten ist zu entnehmen, daß sowohl im Diamant als auch in den jeweils zweiten Lagen der beiden Materialien ebenfalls Relaxationseffekte auftreten müssen. Typischerweise setzen sich Änderungen der Interlagenabstände an Oberflächen gedämpft oszillatorisch und mit wechselnden Vorzeichen ins Festkörperlinnere fort. Es ist auch bekannt, daß vor allem (001)-Oberflächen eine sehr starke Relaxation der Extremlagen zeigen [Chen3, Stu2].

Relaxation [%]	4. Lage Silizium [10^{-8} N]	1. Lage Diamant [10^{-8} N]
0,0	-15,68	12,07
5,0	-10,83	8,03
10,0	-7,09	4,95
15,0	-3,71	2,23

Tabelle 4.6a: Gesamtkraft auf die letzte bzw. erste Lage von Silizium und Diamant in (001)-Richtung in Abhängigkeit von der Einwärtsrelaxation der letzten Siliziumlage.

Relaxation [%]	3. Lage Silizium [10^{-8} N]	2. Lage Diamant [10^{-8} N]
0,0	-0,64	-1,48
5,0	-0,91	-1,76
10,0	-1,25	-2,00
15,0	-1,61	-2,25

Tabelle 4.6b: Gesamtkraft auf die vorletzte bzw. zweite Lage von Silizium und Diamant in (001)-Richtung in Abhängigkeit von der Einwärtsrelaxation der letzten Siliziumlage.

Ein oszillatorisches Relaxationsverhalten ist nach den Tabellen 4.6a und 4.6b vom Diamant zu erwarten, während im Silizium die Kräfte auf die beiden obersten Lagen gleiches Vorzeichen haben. Weitere Untersuchungen müssen klären, ob dieses ungewöhnliche Verhalten des Siliziums in dem dargestellten heteroepitaktischen System prinzipiellen Charakter hat, oder ob die Berücksichtigung der Diamantrelaxation bzw. der Rekonstruktion in beiden Halbleitern wieder zu einem gewöhnlichen oszillatorischen Verhalten der Kräfte bzw. der Relaxation im Silizium führt.

Die Bandstruktur nach Relaxation

Aufgrund der deutlichen Energieabsenkung, hervorgerufen durch die Relaxation der letzten Siliziumlage, wurde die elektronische Bandstruktur von Modell 1 bei einer 15%igen Einwärtsrelaxation (größter Energiegewinn) ermittelt. Nach DUKE tendieren Halbleiter deshalb zu starken Relaxationen, um den Überlapp der Wellenfunktionen an der Grenzfläche möglichst klein zu halten. Dies führt dann im günstigsten Fall zur Eröffnung einer Bandlücke zwischen den Oberflächenzuständen [Duke1].

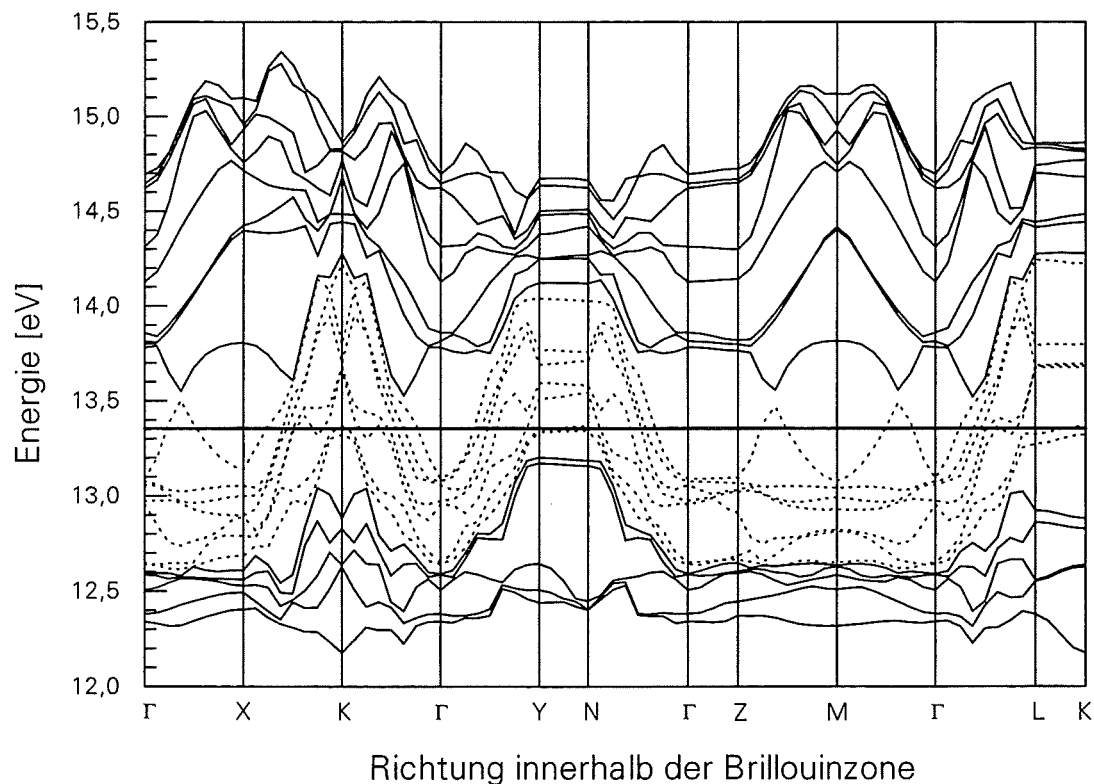


Abbildung 4.14: Bandstruktur für Modell 1 bei einer Relaxation der letzten Lage Silizium von 15%.

Der direkte Vergleich zwischen der unrelaxierten Bandstruktur von Modell 1 (Abbildung 4.5a) und der Bandstruktur bei einer 15%igen Einwärtsrelaxation (Abbildung 4.14) zeigt einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf der Energiebänder. Das „Ausblenden“ aller Bänder, welche die Fermifläche schneiden, führt wieder zu einer „Pseudo“-Bandlücke von $E_G^{1,R} = 0,32 \text{ eV} < E_G^1$. Das widerspricht auf den ersten Blick den Aussagen von DUKE. Es sei jedoch betont, daß in dem vorliegenden Modell der Grenzfläche einige Unterschiede zu den reinen Halbleiteroberflächen existieren (z.B. die Existenz von Grenzflächendipolen). Trotzdem ist entlang der Richtung $\overline{\Gamma Z}$ eine deutliche Energieabsenkung der Grenzflächenzustände im relaxierten Fall zu sehen, was mit dem Modell von DUKE in Einklang steht.

Laterale atomare Kräfte und Rekonstruktion

Für die Atome der Zwischenschicht wurden in den Modellen 1 und 2 die lateralen atomaren Kräfte im unrelaxierten Fall bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in den Abbildungen 4.15a und 4.15b dargestellt.

Wie bereits angedeutet, tendieren Halbleiteroberflächen, welche durch „Abschneiden“ aus den jeweiligen Festkörpern entstanden sind („truncated bulk“), zur Umorganisation ihrer ungesättigten Bindungen. Dies geschieht durch Relaxation und/oder Rekonstruktion. Nach LAFEMINA und DUKE ist es energetisch günstig, wenn dabei eine isolierende (halbleitende) Oberfläche entstehen kann [LaFe1, Duke1]. Die atomaren Kräfte sind aus diesen Gründen so gerichtet, daß sich ein Gleichgewicht mit möglichst geringem Überlapp der Oberflächenwellenfunktionen ausbildet.

Die oben gemachten Aussagen zu Halbleiteroberflächen lassen sich bedingt auch auf die vorliegende Grenzschicht anwenden: Wie in den Abbildungen 4.15a und 4.15b zu sehen ist, sind die lateralen Kräfte auf die Atome der Zwischenschicht um so größer, je näher sich die Silizium- und Diamantatome kommen. Die Kraftvektoren erlauben Aussagen über die Art der Rekonstruktion. Die Oberflächenrekonstruktion in Halbleitern und Übergangsmetallen betrifft fast ausschließlich die erste Lage [Chen3]. Die Analyse der lateralen Kräfte in der jeweils zweiten Grenzflächenlage von Silizium und Diamant bestätigt diese Beobachtung im vorliegenden heteroepitaktischen Modellsystem: Die dazugehörigen Kräfte sind jeweils mindestens um eine Größenordnung kleiner als die der Extremlagen.

Da mit den lateralen Verrückungen der Grenzflächenatome entlang der resultierenden Kraftvektoren ein starker bzw. vollständiger Symmetrieverlust einhergeht, war die strukturelle Bestimmung der Rekonstruktion im Grenzflächenbereich mit den hier vor-

gestellten Verfahren nicht möglich. Weiterführende Simulationen mit molekulardynamischen Methoden, bei denen die hier vorgestellten Ergebnisse als Grundlage dienen, sind geplant.

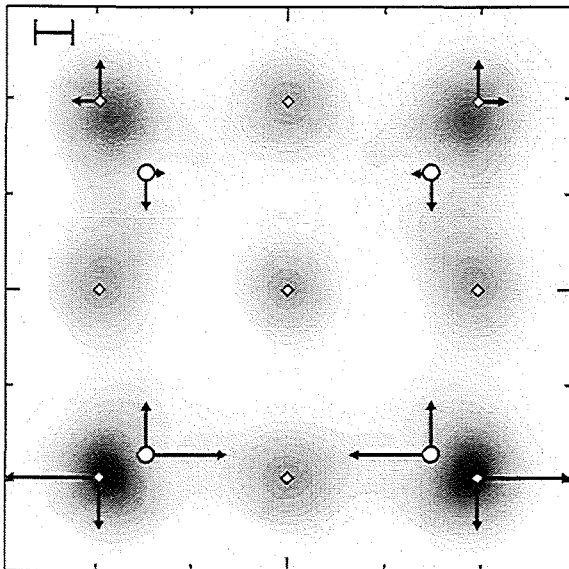


Abbildung 4.15a: Laterale Kräfte auf die Zwischenschichtatome in Modell 2 (ohne Relaxation). Die relative Länge der Kraftvektoren ist maßstabgetreu. Die Längenangabe links oben entspricht einer Kraft von 10^{-8} N. Kräfte mit einem zu kleinen Betrag wurden aus Gründen der Darstellbarkeit nicht eingezeichnet.

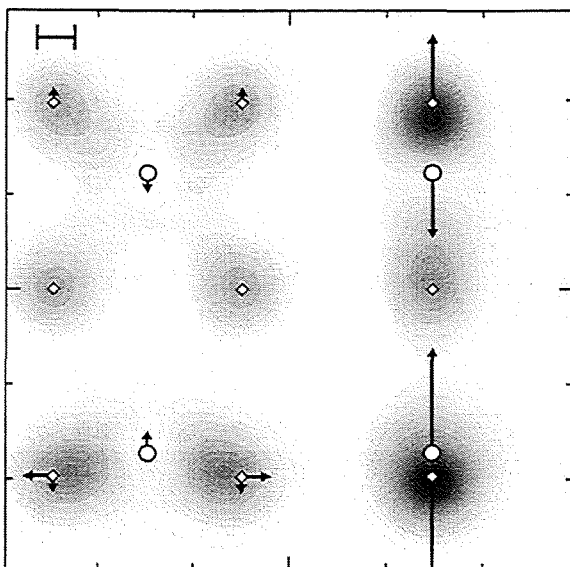
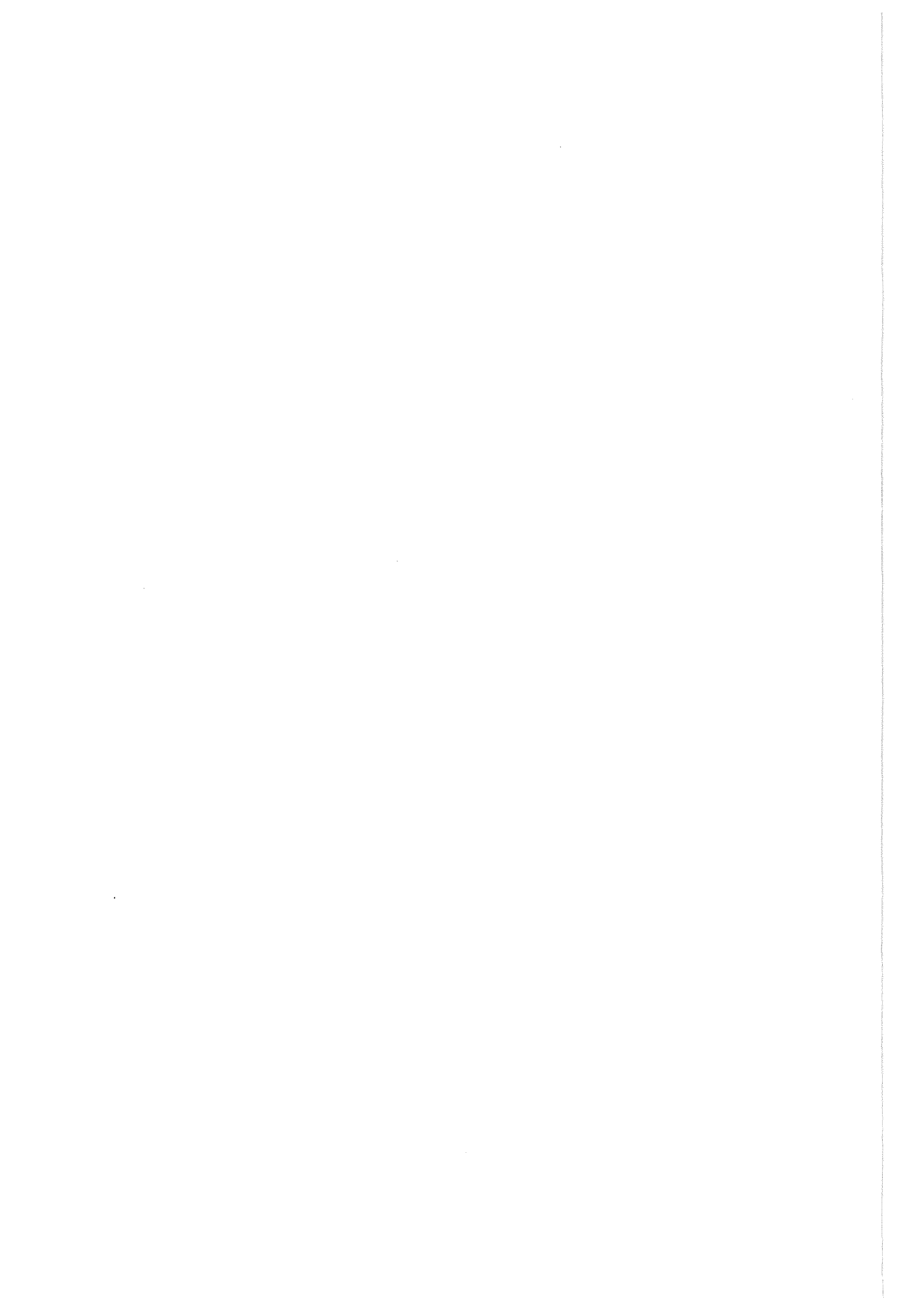


Abbildung 4.15b: Laterale Kräfte auf die Zwischenschichtatome in Modell 1 (ohne Relaxation). Die relative Länge der Kraftvektoren ist maßstabgetreu. Die Längenangabe links oben entspricht einer Kraft von 10^{-8} N. Kräfte mit einem zu kleinen Betrag wurden aus Gründen der Darstellbarkeit nicht eingezeichnet.



Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurden *ab initio*-Berechnungen zum heteroepitaktischen Wachstum von Diamant auf Silizium-(100)-Oberflächen durchgeführt. Basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der lokalen Dichte-Näherung (LDA) kann mit Hilfe normerhaltender Pseudopotentiale die Totale Energie eines Festkörpers berechnet werden. Durch die Verwendung einer gemischten Basis zur Entwicklung der elektronischen Wellenfunktionen war es möglich, in einem Impulsraumformalismus Einheitszellen mit mehr als 100 Atomen zu behandeln. Das Hellmann-Feynman-Theorem erlaubt weiter die Berechnung der atomaren Kräfte.

Der erste Teil dieser Dissertation faßt die herausragenden Materialeigenschaften des Diamanten zusammen und beschreibt potentielle Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroelektronik oder als Sensormaterial unter extremen Bedingungen. Weiter wird auf den aktuellen Forschungsstand bei der Herstellung von künstlichem Diamant mit der CVD-Methode (= *chemical vapor deposition*) auf Siliziumsubstraten eingegangen. Eines der größten Probleme dieser Verfahrensweise ist die Tatsache, daß bis heute lediglich polykristalline Diamantfilme hergestellt werden können. Diese sind aber für kommerzielle Anwendungen in der Mikroelektronik ungeeignet. Um den Prozeßverlauf verbessern zu können, ist man deshalb an einem mikroskopischen Verständnis der Diamantnukleation interessiert. Vor allem die Energie- und Bindungsverhältnisse in der Übergangsschicht Silizium - Diamant sind bis *dato* nicht im Detail bekannt. Dies war einer der wesentlichen Motivationsgründe zu den hier vorgestellten theoretischen Untersuchungen.

Im zweiten Teil wird die verwendete Methode erläutert. Die numerische Umsetzung der Berechnungen sowie technische Details bei der Behandlung des Problems auf modernen Supercomputern werden ausführlich behandelt. Die Bestimmung von numerischen Parametern anhand der Kohäsionseigenschaften, der Bandstruktur und der Ramanmoden war vor allem für Diamant sehr zeitaufwendig und nahm etwa ein Drittel der Zeit in Anspruch, die für die Erstellung dieser Dissertation zur Verfügung stand.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden verschiedene idealisierte Modellsysteme zur Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium mit den zur Verfügung stehenden Mitteln untersucht. Die Bestimmung der Grenzflächenenergien innerhalb dieser Modelle führt zu dem Ergebnis, daß in den vorliegenden Fällen ein dreidimensionales Inselwachstum bevorzugt wird. Dies steht im Einklang mit experimentellen Beobachtungen und kann die polykristalline Struktur der Filme erklären. Es konnte weiter gezeigt werden, daß dünne Filme aus Silizium und Diamant metallischen Charakter haben. Die dafür verantwortlichen elektronischen Zustände sind vorwiegend in der Grenzschicht zwischen den beiden Materialien lokalisiert. Die Ladungsverteilung der elektronischen Dichte sowie der Verlauf des effektiven Potentials im Übergangsbereich lassen den Schluß zu, daß die Oberflächenzustände mit Leitungsbandcharakter des Siliziums besetzt sind, während entsprechende Zustände mit Valenzbandcharakter im Diamant spärlich besetzt oder leer sind. Die elektronische Dichte in den Modellsystemen wurde visualisiert. Dies erlaubte Aufschluß über die Bindungen im Zwischenschichtbereich sowie Aussagen zu Versetzungen im Diamant. Die Analyse der atomaren Kräfte im Übergangsbereich zeigt, daß das heteroepitaktische System sowohl Relaxation als auch Rekonstruktion aufweist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit leisten einen Beitrag zum besseren Verständnis der mikroskopischen Vorgänge beim heteroepitaktischen Wachstum von Diamant auf Silizium. Das verwendete Modell stellt eine Idealisierung der äußerst komplexen physikalischen und chemischen Vorgänge dar. Durch die prinzipielle Beschränkung der DFT auf $T = 0$ konnten Temperatureffekte nicht berücksichtigt werden. Die ermittelten Daten dienen als Grundlage für weitere strukturelle Untersuchungen mit dem vorgestellten Formalismus und für geplante molekulardynamische Simulationen.

Anhang A

Numerische Methoden

A.1 Konstruktion geeigneter Startpotentiale

Von der Wahl geeigneter Startpotentiale hängt es entscheidend ab, ob und wie schnell der Iterationsprozeß zur Selbstkonsistenz führt. Sehr gute Startpotentiale erhält man aus entsprechend konstruierten Ladungsdichten $\tilde{n}(\mathbf{r})$. Diese werden durch Superposition aus pseudoatomaren Ladungsdichten $N_\alpha(\mathbf{r})$ wie folgt erzeugt:

$$\begin{aligned}\tilde{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha=1}^{N_c} N_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_\alpha) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha=1}^{N_c} \sum_{\mathbf{G}} N_\alpha(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_\alpha)} \equiv \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}.\end{aligned}\tag{A.1}$$

Damit ist

$$\tilde{n}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha=1}^{N_c} N_\alpha(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_\alpha}.\tag{A.2}$$

Die pseudoatomare Ladungsdichte der benötigten Atome bzw. Atomsorten im Fourierraum $N_\alpha(\mathbf{G})$ erhält man aus der selbstkonsistenten Dichte für eine primitive Einheitszelle des jeweiligen Kristalls (z.B. Silizium).

In der primitiven Einheitszelle der Diamantstruktur (= ZB) sind immer zwei Atome pro Einheitszelle vorhanden. Um die pseudoatomare Ladungsdichte $N_\alpha(\mathbf{G})$ zu erhalten, wird zunächst die selbstkonsistente Dichte $n_\alpha^{ZB}(\mathbf{G})$ der jeweiligen Atomsorte berechnet:

$$n_\alpha^{ZB}(\mathbf{G}) = N_\alpha(\mathbf{G}) \sum_{v=1}^2 e^{-i\mathbf{G}r_v} = 2N_\alpha(\mathbf{G}) \cos(\mathbf{G}\mathbf{R}^{ZB}). \quad (\text{A.3})$$

Aufgrund der Inversionssymmetrie ist $\mathbf{R}^{ZB} = r_1 = -r_2 = (\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$.

Für die Nullstellen des Kosinus kann $N_\alpha(\mathbf{G})$ nicht direkt berechnet werden. Zufriedenstellende pseudoatomare Dichten erhält man in diesem Fall, wenn die „fehlenden“ Fourierkomponenten anhand der anderen Werte interpoliert werden [Chan1].

A.2 Brillouinzoneintegration

Aufgrund der unendlichen Periodizität des Kristalles sind die \mathbf{k} -Vektoren (quasi-) kontinuierliche Größen ($N \approx 10^{23}$). Man kann daher die Summen über die \mathbf{k} -Vektoren in der ersten Brillouinzone durch Integrale ersetzen:

$$\sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d^3k \dots \quad (\text{A.4})$$

In numerischen Berechnungen werden die Integrale im allgemeinen nach der Trapezregel mit einer endlichen Anzahl N_S von Stützstellen \mathbf{K} approximiert, wodurch die Integrale wieder in Summen übergehen:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d^3k \dots \rightarrow \sum_{\mathbf{K}} \dots \quad (\text{A.5})$$

Durch die Vorgabe eines geeignet gewählten Stützstellengitters und die Ausnutzung der Kristallsymmetrie gelingt es, die Summation über die gesamte Brillouinzone in eine Summation über nur wenige, sogenannte „spezielle Punkte“ \mathbf{K}_i [Cha1, Monk1] zu über-

führen. Zur Konstruktion dieser speziellen Punkte wurde ein Verfahren von FROYEN verwendet [Froy1].

Bei den Berechnungen zu Halbleitern und Isolatoren kommt man in der Regel mit einigen wenigen (≈ 10) speziellen \mathbf{K} -Punkten aus [Gia1]. Bei Metallen muß der Verlauf der Fermifläche in der Brillouinzone genau genug aufgelöst werden, was im allgemeinen den Einsatz eines relativ dichten Stützstellengitters erforderlich macht [Ho2].

Die Besetzungszahlen $f_{n\mathbf{k}}$ der einzelnen Zustände sind dann durch die Gewichte $w_{n\mathbf{k}}$ zu ersetzen, die die Besetzung der Bänder um die Stützstellen \mathbf{K} angeben. Bei Isolatoren und Halbleitern gilt für vollbesetzte Bänder $w_{n\mathbf{k}} = 2$, für leere Bänder $w_{n\mathbf{k}} = 0$. Bei Metallen gibt das Gewicht $w_{n\mathbf{k}}$ den Anteil des durch die Stützstelle \mathbf{K} repräsentierten Volumens in der ersten Brillouinzone an, der innerhalb des durch die Fermienergie begrenzten Gebietes im reziproken Raum liegt.

Zur Bestimmung der Gewichte $w_{n\mathbf{k}}$ wurde in dieser Arbeit die sogenannte „Gaußverschmierungsmethode“ [Fu1] verwendet. Dabei werden die diskreten Energieeigenwerte $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ an den Stützstellen durch Gaußfunktionen verschmiert:

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} \cdot 2\delta(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \rightarrow \varepsilon_{n\mathbf{k}} \cdot \frac{2}{\Delta\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}})^2}{\Delta^2}\right]. \quad (\text{A.6})$$

Die Gewichte $w_{n\mathbf{k}}$ sind dann gegeben durch:

$$w_{n\mathbf{k}} = \frac{2}{\Delta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} dE \exp\left[-\frac{(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}})^2}{\Delta^2}\right]. \quad (\text{A.7})$$

Die reinen Silizium- bzw. Diamantkristalle sind selbstverständlich Halbleiter. Bei dem heteroepitaktischen System Si-C bekommt die Zwischenschicht jedoch metallischen Charakter, was o.g. Vorgehen erforderlich machte. Bei Verwendung der Gaußverschmierungsmethode muß die Totale Energie nach Gleichung (2.40) um einen Term

$$\Delta E = - \sum_{n\mathbf{k}} \frac{2\Delta}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_{n\mathbf{k}})^2}{\Delta^2}\right] \quad (\text{A.8})$$

korrigiert werden [Elsa3].

Berücksichtigt man die Raumgruppe des Kristalls, kann man sich bei der Berechnung von Eigenzuständen auf den irreduziblen Anteil der ersten Brillouinzone beschränken. In den Gewichten w_{nK} ist dies neben dem Besetzungsgrad zu beachten.

A.3 Symmetrisierung

Die aus den Eigenfunktionen $\Psi_{nK}(\mathbf{r})$ für die Stützstellen innerhalb des irreduziblen Anteils der ersten Brillouinzone berechneten Größen, wie z.B. die Elektronendichte oder die atomaren Kräfte, müssen nachträglich symmetrisiert werden [Elsa2].

Die Raumgruppe $\{\hat{\mathbf{S}}_v | \mathbf{t}_v\}$ eines Kristalls habe M Symmetrieoperationen, wobei die Matrizen $\hat{\mathbf{S}}_v$ Punktsymmetrieoperationen und die Vektoren \mathbf{t}_v nichtprimitive Translationen beschreiben.

Die Symmetrisierung der Elektronendichte $n^1(\mathbf{r})$ erfolgt vorzugsweise im Fourierraum:

$$n_{sym}^1(\mathbf{G}) = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M n^1(\hat{\mathbf{S}}_v \mathbf{G}) \exp[-i(\hat{\mathbf{S}}_v \mathbf{G}) \mathbf{t}_v]. \quad (\text{A.9})$$

Für $n^2(\mathbf{r})$ und $n^3(\mathbf{r})$, die nur innerhalb von Kugeln ($r < r_{cl}$) um die Atompositionen ungleich Null sind, ist eine Symmetrisierung im Ortsraum günstiger [Elsa2]. Dabei fallen die Summen über die Gittervektoren weg, da die Dichten nur innerhalb einer Einheitszelle symmetrisiert werden müssen:

$$n^{2,3}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{2,3}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}). \quad (\text{A.10})$$

Die Dichten $n_{\alpha}^{2,3}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$ können nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$n_{\alpha}(\mathbf{r}') = \sum_{lm} R_{lm}^{r_{\alpha}}(r') K_{lm}(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (\text{A.11})$$

wobei sich die an den Orten \mathbf{r}_α zentrierten radialen Dichten $R_{lm}^{\mathbf{r}_\alpha}$ zu den Drehimpulsindizes l, m aus den Gleichungen (2.56) und (2.57) ergeben.

Für die symmetrisierten Dichten erhält man:

$$n_{\text{sym}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \tilde{n}_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}), \quad (\text{A.12})$$

mit den symmetrisierten lokalisierten Dichten $\tilde{n}_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$:

$$\tilde{n}_{\alpha}(\mathbf{r}') = \sum_{l, m'} \tilde{R}_{lm'}^{\mathbf{r}_\alpha}(\mathbf{r}') K_{lm'}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (\text{A.13})$$

und den symmetrisierten radialen Dichten:

$$\tilde{R}_{lm'}^{\mathbf{r}_\alpha}(\mathbf{r}') = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M \sum_{m=-l}^{+l} R_{lm}^{\mathbf{r}_\alpha}(\mathbf{r}') U_{mm'}^v(l). \quad (\text{A.14})$$

Die Matrizen $\hat{U}^v(l)$ beschreiben die Transformation der Kugelflächenfunktionen K_{lm} durch die Punktsymmetrieoperationen \hat{S}_v :

$$K_{lm}(\hat{S}_v^{-1} \hat{\mathbf{r}}') = \sum_{m'=-l}^{+l} U_{mm'}^v(l) K_{lm'}(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (\text{A.15})$$

Die symmetrisierten Kräfte nach Gleichung (2.58) erhält man durch Überlagerung der Kraftkomponenten aller Atome einer Klasse:

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \mathbf{F}(\mathbf{r}_{\alpha}) = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M \hat{S}_v^{-1} \mathbf{F}(\hat{S}_v \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{t}_v). \quad (\text{A.16})$$

A.4 Diagonalisierungsverfahren

Zur numerischen Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren nach Gleichung (2.50) wurden unterschiedliche Verfahren benutzt. Da erfahrungsgemäß ca. 90% der Rechenzeit pro Iterationsschritt durch die (exakte) Diagonalisierung verbraucht werden, mußten Standardroutinen wie z.B. EISPACK speziell auf die Rechnerarchitektur des Forschungszentrums Karlsruhe angepaßt werden, um eine optimale Rechenleistung zu erhalten [Ott1].

Bei inversionssymmetrischen Problemen ist die Hamiltonmatrix $\hat{\mathbf{H}}'$ reell und symmetrisch. Für diesen Fall liefern viele Rechnerhersteller speziell auf die Hardware zugeschnittene Diagonalisierungsroutinen (z.B. DVSEG2 von Fujitsu). Leider gibt es an der VPP300 (technische Beschreibung: siehe Anhang B) keine derartigen Routinen für den komplexen Fall.

Ist $\hat{\mathbf{H}}' = \hat{\mathbf{H}}_1 + i\hat{\mathbf{H}}_2$ aufgrund von Symmetrieverlusten eine hermitesche Matrix, dann ist das komplexe Eigenwertproblem der Dimensionen $n \times n$

$$(\hat{\mathbf{H}}_1 + i\hat{\mathbf{H}}_2) \cdot (\mathbf{X}_1 + i\mathbf{X}_2) = \lambda(\mathbf{X}_1 + i\mathbf{X}_2) \quad (\text{A.17})$$

im Prinzip äquivalent zu dem reellen Problem der Dimensionen $2n \times 2n$:

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{H}}_1 & -\hat{\mathbf{H}}_2 \\ \hat{\mathbf{H}}_2 & \hat{\mathbf{H}}_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

Die Darstellung des komplexen Eigenwertproblems nach Gleichung (A.18) erweist sich bei der praktischen Berechnung als ungeeignet, da die Rechenzeiten bei den üblichen Diagonalisierungsverfahren mit n^3 skalieren. Es müssen daher für komplexe Matrizen spezielle Algorithmen verwendet werden. Diese haben aber in den meisten Fällen (z.B. EISPACK) den Nachteil, daß neben den Imaginärteilen noch weiterer Speicherplatz für Hilfsfelder benötigt wird, so daß - verglichen mit dem reellen Fall - weit mehr als das Doppelte an Speicherplatz angefordert werden muß.

Für die CRAY J916 des Forschungszentrums Karlsruhe (technische Beschreibung: siehe Anhang B) mußten, aufgrund mangelhafter Herstellerbibliotheken, Standard-EISPACK-

Routinen [Smi1] modifiziert werden, um optimale Vektorisierung bzw. Parallelisierung zu erreichen (siehe nächster Abschnitt).

Der Speicherplatzbedarf für die verwendeten Bandstrukturprogramme, welche die Diagonalisierungsroutinen enthalten, ist in Tabelle A.1 aufgelistet:

Beschreibung	Rechner	Diagonalisierungsroutine	Speicherbedarf
reelle Version	VPP300	DVSEG2	540 MByte
reelle Version	CRAY J916	EISPACK, modifiziert	860 MByte
komplexe Version	CRAY J916	EISPACK, modifiziert	1500 MByte

Tabelle A.1: Speicherbedarf der Bandstrukturprogramme auf den Großrechnern des Forschungszentrums Karlsruhe. Die Dimension der Hamiltonmatrix ist $n = 8700$.

Die Standard EISPACK-Routinen

Die EISPACK-Routinen arbeiten alle nach der „grand strategy“ moderner Eigensystemroutinen [Pre1, Wilk1]:

- i. Umformung der Matrix $\hat{\mathbf{H}}$ auf Tridiagonalform $\hat{\mathbf{T}} = (\hat{\mathbf{Q}}_H)^{-1} \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{Q}}_H$. Die Transformationsmatrix $\hat{\mathbf{Q}}_H$ wird mit dem sog. HOUSEHOLDER-Algorithmus bestimmt.
- ii. Bestimmung der Eigenwerte von $\hat{\mathbf{T}}$ mit der impliziten *QL*-Methode.
- iii. Bestimmung spezieller Eigenvektoren \mathbf{X}_T von $\hat{\mathbf{T}}$ durch *inverse Iteration*.
- iv. Rücktransformation der Eigenvektoren $\mathbf{X} = \hat{\mathbf{Q}}_H \cdot \mathbf{X}_T$.

Die Transformation auf Tridiagonalform (HTRIDI) im ersten Teilschritt benötigt über 95% der Rechenzeit der gesamten Routine.

Der Quellcode dieses Programmteils wurde modifiziert und in zwei wesentlichen Punkten an die Architektur der CRAY J916 angepaßt:

- Vektorisierung und optimale Nutzung des Cache-Speichers,
- Parallelisierung (*shared memory model*).

Hierzu mußten die zweidimensionalen Felder AR und AI der Hamiltonmatrix transponiert bzw. komplex konjugiert werden. Dies ist in letzter Konsequenz nur möglich, wenn die Hilfsfelder GFELD und GFELDI bzw. ARTEMP und AITEMP eingeführt werden. Da beides eindimensionale Felder sind, ist der zusätzlich benötigte Speicherplatz vernachlässigbar.

Die Änderungen zum Original Quelltext der EISPACK-Routine HTRIDI wurden im folgenden mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Mit V bzw. P markierte Zeilen können vom Compiler vektorisiert bzw. parallelisiert werden. Die Änderungen brachten eine Verbesserung der Rechenleistung um den Faktor 10 (Vektorisierung, ein Prozessor). Bei optimaler Ausnutzung der Parallelverarbeitung wurde ein maximaler Durchsatz von 1,6 GFlops erreicht (CRAY J916, 16 Prozessoren).

```

SUBROUTINE HTRIDI (NM, N, AR, AI, D, E, E2, TAU)

DIMENSION AR (NM, N), AI (NM, N), D (N), E (N), E2 (N), TAU (2, N)
dimension gfeldr(n), gfeldi(n)
dimension artemp(n), aitemp(n)

TAU(1, N) = 1.0
TAU(2, N) = 0.0

PV   do j=1, n
PV   do i=1, n
PV   ai(i, j) = -ai(i, j)
PV   enddo
PV   enddo

V    DO I=1, N
V    D(I) = AR(I, I)
V    ENDDO
DO II=1, N
I = N+1-II
L = I-1
H = 0.0
SCALE = 0.0
IF (L .LT. 1) GO TO 130

V    DO K=1, L
V    SCALE = SCALE+ABS(AR(K, I))+ABS(AI(K, I))
V    ENDDO

IF (SCALE .NE. 0.0) GO TO 140
TAU(1, L) = 1.0
TAU(2, L) = 0.0

130  E(I) = 0.0
E2(I) = 0.0
GO TO 290

```

```

140   scalin=1.0/scale
V     DO K=1,L
V       ar(k,i) = ar(k,i)*scalin
V       ai(k,i) = ai(k,i)*scalin
V       h = h+ar(k,i)*ar(k,i)+ai(k,i)*ai(k,i)
V     ENDDO

E2(I) = SCALE*SCALE*H
G     = SQRT(H)
E(I)  = SCALE*G
F     = PYTHAG(AR(L,I),AI(L,I))

IF (F .NE. 0.0) THEN
  tau(1,L) = (ai(L,i)*tau(2,i)-ar(L,i)*tau(1,i))/f
  si       = (ar(L,i)*tau(2,i)+ai(L,i)*tau(1,i))/f
  H        = H+F*G
  G        = 1.0+G/F
  ar(L,i)  = g*ar(L,i)
  ai(L,i)  = g*ai(L,i)
  IF (L .EQ. 1) GO TO 270
ELSE
  TAU(1,L) = -TAU(1,I)
  SI       = TAU(2,I)
  ar(L,i)  = g
ENDIF

F = 0.0

V     do j=1,L
V       gfeld(j) = 0.0
V       gfeldi(j) = 0.0
V       artemp(j) = ar(j,i)
V       aitemp(j) = ai(j,i)
V     enddo

PV    do j=1,L
PV      do k=1,j
PV        gfeld(j) = gfeld(j) +ar(k,j)*artemp(k)+ai(k,j)*aitemp(k)
PV        gfeldi(j) = gfeldi(j)-ar(k,j)*aitemp(k)+ai(k,j)*artemp(k)
PV      enddo
PV    enddo
PV    do j=1,L-1
PV      do k=j+1,L
PV        gfeld(j) = gfeld(j) +ar(j,k)*artemp(k)-ai(j,k)*aitemp(k)
PV        gfeldi(j) = gfeldi(j)-ar(j,k)*aitemp(k)-ai(j,k)*artemp(k)
PV      enddo
PV    enddo

V     do j=1,L
V       e(j) = gfeld(j) /h
V       tau(2,j) = gfeldi(j)/h
V       f = f+e(j)*ar(j,i)-tau(2,j)*ai(j,i)
V     enddo
HH = F/(H+H)

```

```

V      DO J=1,L
V          f      = ar(j,i)
V          G      = E(J)-HH*F
V          E(J)   = G
V          fi     = -ai(j,i)
V          GI     = TAU(2,J)-HH*FI
V          TAU(2,J) = -GI
V      ENDDO

P      DO J=1,L
P          f = ar(j,i)
P          G = E(J)
P          fi = -ai(j,i)
P          GI = -TAU(2,J)

PV     DO K=1,J
PV         ar(k,j) = ar(k,j)-f*e(k)-g*artemp(k)+fi*tau(2,k)+gi*aitemp(k)
PV         ai(k,j) = ai(k,j)-f*tau(2,k)-g*aitemp(k)-fi*e(k)-gi*artemp(k)
PV     ENDDO
PV     ENDDO

270    CONTINUE
V      DO K=1,L
V          ar(k,i) = scale*ar(k,i)
V          ai(k,i) = scale*ai(k,i)
V      ENDDO

290    TAU(2,L) = -SI
        HH      = D(I)
        D(I)    = AR(I,I)
        AR(I,I) = HH
        AI(I,I) = SCALE*SQRT(H)

        ENDDO

        RETURN
        END

```

Das iterative Verfahren nach Davidson

Zu Beginn eines Iterationszyklus ist es oft nicht notwendig, die Eigenlösungen zu einem noch schlecht konvergierten Potential exakt zu kennen. Um Rechenzeit zu sparen, werden daher genäherte Eigenlösungen verwendet, deren Genauigkeit dem Grad der Selbstkonsistenz sukzessiv angepaßt werden kann. Hierzu eignen sich besonders iterative Diagonalisierungsverfahren.

Sehr effektive iterative Methoden basieren auf einer Variation der Entwicklungsbasis, wobei durch geschicktes Hinzufügen neuer Vektoren zum Entwicklungssatz $\{\{b_n\}\}$ die Eigenvektoren iterativ verbessert werden [Wood1].

Sind durch eine initiale exakte Diagonalisierung die niedrigsten N_0 Eigenvektoren zu einem geeigneten Startpotential bekannt, können diese als Entwicklungssatz nullter Ordnung verwendet werden.

In einem ersten Schritt wird das Eigenwertproblem auf den Entwicklungssatz projiziert:

$$\Theta|c_k\rangle = \varepsilon_k \Omega|c_k\rangle, \quad (\text{A.19})$$

mit

$$\Theta_{nm} = \langle b_n | \hat{\mathbf{H}} | b_m \rangle \quad \text{und} \quad \Omega_{nm} = \langle b_n | \hat{\mathbf{S}} | b_m \rangle. \quad (\text{A.20})$$

Die Lösung ε_k ist die aktuelle Näherung zum k -ten Eigenwert von $\hat{\mathbf{H}}$, und analog dazu ist

$$|a_k\rangle = \sum_n \langle b_n | c_k \rangle |b_n\rangle \quad (\text{A.21})$$

die aktuelle Näherung zum k -ten Eigenvektor von $\hat{\mathbf{H}}$.

Um ein Maß für die Güte der Näherungen von ε_k und $|a_k\rangle$ zu den exakten Größen zu finden, wird ein Differenzvektor $|R_k\rangle$ sowie die Größe R_k eingeführt:

$$|R_k\rangle = (\hat{\mathbf{H}} - \varepsilon_k \hat{\mathbf{S}}) |a_k\rangle, \quad (\text{A.22a})$$

$$R_k = \sqrt{\frac{\langle R_k | R_k \rangle}{\langle a_k | \hat{\mathbf{S}} | a_k \rangle}}. \quad (\text{A.22b})$$

Im nächsten Schritt wird eine Korrektur $|\delta a_k\rangle$ berechnet, so daß $|R_k\rangle$ minimal wird:

$$|\delta a_k\rangle = - \sum_n \frac{\langle e_n | R_k \rangle |e_n\rangle}{\langle e_n | \hat{\mathbf{H}} - \varepsilon_k \hat{\mathbf{S}} | e_n \rangle}. \quad (\text{A.23})$$

Die $|e_n\rangle$ sind Spaltenvektoren aus Nullen mit einer Eins an n -ter Position. Die Summation in (A.23) läuft nur über solche n , bei denen der Nenner größer als ein bestimmter Abschneideparameter σ ist [Wood1].

Der Block-Algorithmus nach DAVIDSON [Dav1] und LIU [Wood1] fügt nun bei jeder Iteration dem Entwicklungssatz $\{|b_n\rangle\}$ N_0 neue, orthogonale Vektoren hinzu:

$$|b_{N_0+k}\rangle = |\delta a_k\rangle - \sum_{n=1}^{N_0+k-1} \langle b_n | \delta a_k \rangle |b_n\rangle \quad \text{mit } k=1, \dots, N_0. \quad (\text{A.24})$$

Mit dem Davidson-Verfahren konnten die Diagonalisierungszeiten - je nach Hardware- bzw. Systemumgebung - um den Faktor 2 bis 3 verkürzt werden.

A.5 Konvergenzbeschleunigung

Bei der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen kommt es oft zu Konvergenz- und Stabilitätsproblemen, wenn man das im m -ten Iterationsschritt neu berechnete Output-Potential direkt als Input im $(m+1)$ -Iterationsschritt verwendet.

Um dem Problem zu begegnen, wurden verschiedene Konvergenzbeschleunigungs- und Mischungsverfahren verwendet.

Die lineare Mischungsmethode

Eine bessere Stabilität und eine z.T. erhebliche Beschleunigung der Konvergenz läßt sich erreichen, indem aus Input- und Outputpotential einer Iteration durch lineares Mischen der Art

$$\mathbf{V}^{(m+1)} = \hat{\mathbf{A}}\mathbf{V}^{(m)} + (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{A}})\mathbf{V}_{out}^{(m)}, \quad (\text{A.25})$$

mit der Diagonalmatrix

$$A_{G,G'} = \{\alpha_1 + \alpha_2 \exp(-\alpha_3 |\mathbf{G}|^2)\} \delta_{G,G'} \quad (\text{A.26})$$

ein neues effektives Potential für die nächste Iteration erzeugt wird.

Die α_i sind Mischungsparameter. Typische Werte sind $\alpha_1 = 0,1$, $\alpha_2 = 0,80-0,90$ und $\alpha_3 = 0,03-0,15$. Bei großen, heterogenen Atomanordnungen empfiehlt es sich, zu Beginn des Iterationszyklus etwas vorsichtiger zu mischen, bis das System in einen stabilen Bereich gekommen ist.

In dem verwendeten Fourierraum-Formalismus sind die Potentiale durch ihre Fourierkomponenten $\mathbf{V}(\mathbf{G})$ gegeben. Diese werden durch den Vektor \mathbf{V} symbolisiert, der jeweils eine Fourierkomponente aus jedem Stern von \mathbf{G} -Vektoren enthält. Ein Stern ist dabei die Menge aller \mathbf{G} -Vektoren gleicher Länge, welche durch Punktsymmetrieoperationen des reziproken Gitters ineinander überführbar sind.

Das Anderson mixing-scheme

Ein ähnliches Verfahren wurde von ANDERSON beschrieben [And1], welches aus einer verallgemeinerten, linearen Interpolationsmethode (*regula falsi*) abgeleitet wurde:

Ist $\hat{\mathbf{G}}$ eine (unbekannte) lineare Abbildung der Vektoren

$$\mathbf{Y}^{(m)} = \mathbf{V}_{out}^{(m)} = \hat{\mathbf{G}}\mathbf{X}^{(m)} \quad \text{mit} \quad \mathbf{X}^{(m)} = \mathbf{V}^{(m)}, \quad (\text{A.27})$$

so wird $\mathbf{X}^{(m+1)}$ als lineare, parametrisierte Funktion der vorangehenden Iteration wie folgt definiert:

$$\mathbf{X}^{(m+1)} = \mathbf{U}^{(m)} + \beta^{(m)}(\mathbf{V}^{(m)} - \mathbf{U}^{(m)}) \quad \text{mit} \quad 0 < \beta^{(m)} \leq 1. \quad (\text{A.28})$$

Üblicherweise wird $\beta^{(m)} = 1$ gesetzt. Die Vektorfunktionen

$$\mathbf{U}^{(m)} = \mathbf{X}^{(m)} + \theta^{(m)}(\mathbf{X}^{(m-1)} - \mathbf{X}^{(m)}), \quad (\text{A.29a})$$

$$\mathbf{V}^{(m)} = \mathbf{Y}^{(m)} + \theta^{(m)}(\mathbf{Y}^{(m-1)} - \mathbf{Y}^{(m)}) \quad (\text{A.29b})$$

werden durch Variation der linearisierten Differenz $\mathbf{R}^{(m)} = \frac{1}{2} |\mathbf{V}^{(m)} - \mathbf{U}^{(m)}|^2$ nach dem Parameter $\theta^{(m)}$ so bestimmt, daß $\mathbf{R}^{(m)}$ minimal wird:

$$\theta^{(m)} = \frac{\mathbf{D}^{(m)} \cdot (\mathbf{D}^{(m)} - \mathbf{D}^{(m-1)})}{|\mathbf{D}^{(m)} - \mathbf{D}^{(m-1)}|}. \quad (\text{A.30})$$

Dabei ist $\mathbf{D}^{(m)} = \mathbf{Y}^{(m)} - \mathbf{X}^{(m)}$ die Differenz zwischen Input- und Output-Potential der entsprechenden Iteration.

Die Methode erlaubt nach einer simplen Modifikation ebenfalls die Berücksichtigung weiterer vorangehender Iterationen [And1]. Sie eignet sich sehr gut für kleine Systeme oder als Vorstufe für das im folgenden beschriebene Broyden-Verfahren.

Das Broyden-Schema

Eine Erweiterung von Gleichung (A.25) besteht darin, eine Vektorfunktion $\mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)}) = \mathbf{V}_{new}^{(m)} - \mathbf{V}^{(m)}$ zu definieren, welche die Potentialänderung im m -ten Iterationsschritt beschreibt [Van1]:

$$\mathbf{V}^{(m+1)} = \hat{\mathbf{A}}\mathbf{V}^{(m)} + (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{A}})\mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)}). \quad (\text{A.31})$$

Im Fall der Selbstkonsistenz muß $\mathbf{F}(\mathbf{V}) = 0$ gelten.

Dazu wird die Vektorfunktion $\mathbf{F}(\mathbf{V})$ linear um $\mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)})$ entwickelt:

$$\mathbf{F}(\mathbf{V}) = \mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)}) - \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{V} - \mathbf{V}^{(m)}). \quad (\text{A.32})$$

$\hat{\mathbf{J}}$ ist die Jacobi-Matrix. Diese ist allerdings erst im Falle der Selbstkonsistenz bekannt. Man sucht daher nach geeigneten Näherungen. Eine solche erste Näherung ist gerade die Diagonalmatrix aus Gleichung (A.25) mit $\hat{\mathbf{J}}^{(1)} = (\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{A}})^{-1}$.

Um im $(m+1)$ -ten Iterationsschritt Selbstkonsistenz zu erreichen, wird folgender Ansatz gemacht:

$$\mathbf{V}^{(m+1)} = \mathbf{V}^{(m)} + \left(\hat{\mathbf{J}}^{(m)}\right)^{-1} \mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)}). \quad (\text{A.33})$$

Dazu benötigt man eine möglichst gute Approximation $\hat{\mathbf{J}}^{(m)}$ der Jakobi-Matrix im m -ten Iterationsschritt.

In einem von BROYDEN stammenden Verfahren [Broy1, Ben2, Van1] wird die Jakobi-Matrix bei jedem Iterationsschritt erneuert:

$$\hat{\mathbf{J}}^{(m+1)} = \hat{\mathbf{J}}^{(m)} - \left[\Delta \mathbf{F}(\mathbf{V}^{(m)}) + \hat{\mathbf{J}}^{(m)} \cdot \Delta \mathbf{V}^{(m)} \right] \otimes \left[\Delta \mathbf{V}^{(m)} \right]^T. \quad (\text{A.34})$$

Die verwendeten normierten Differenzen sind wie folgt definiert:

$$\Delta \mathbf{V}^{(m)} = \mathbf{V}^{(m+1)} - \mathbf{V}^{(m)} / \left| \mathbf{V}^{(m+1)} - \mathbf{V}^{(m)} \right|, \quad (\text{A.35a})$$

$$\Delta \mathbf{F}^{(m)} = \mathbf{F}^{(m+1)} - \mathbf{F}^{(m)} / \left| \mathbf{V}^{(m+1)} - \mathbf{V}^{(m)} \right|. \quad (\text{A.35b})$$

Eine modifizierte Version des Broyden-Verfahrens nach Vanderbilt und Louie [Van1] berücksichtigt explizit alle früheren Iterationen:

$$\hat{\mathbf{J}}^{(m+1)} = \hat{\mathbf{Q}}^{(m+1)} \cdot \left[\hat{\mathbf{M}}^{(m+1)} \right]^{-1}, \quad (\text{A.36})$$

mit

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(m+1)} = \omega^2 \hat{\mathbf{J}}^{(0)} - \sum_{l=0}^m \xi_l^2 \Delta \mathbf{F}^{(l)} \otimes \left[\Delta \mathbf{V}^{(l)} \right]^T, \quad (\text{A.37a})$$

$$\hat{\mathbf{M}}^{(m+1)} = \omega^2 \hat{\mathbf{1}} + \sum_{l=0}^m \xi_l^2 \Delta \mathbf{V}^{(l)} \otimes \left[\Delta \mathbf{V}^{(l)} \right]^T. \quad (\text{A.37b})$$

Die Gewichte ω und ξ_l sind frei wählbar. In dieser Arbeit wurden $\omega = 0,01 - 0,001$ und $\xi_l = 1$ für alle l verwendet.

Das Broyden-Verfahren wird derzeit als das erfolgreichste Konvergenzbeschleunigungsverfahren erachtet. In der vorliegenden Arbeit wurden die 50 bis 200 tiefsten \mathbf{G} -

Sterne mit dem Broyden-Verfahren gemischt, um Kopplungen zu berücksichtigen. Die höheren Sterne wurden nach Gleichung (A.25) linear gemischt. Zum Teil war es notwendig, mit dem linearen Mischungsverfahren oder dem Anderson *mixing-scheme* zu beginnen, damit höhere Fourierkomponenten die Konstruktion der Broydenmatrizen nicht mehr beeinflussen konnten.

Für strukturelle Relaxation der Atomanordnung (z.B. an Ober- oder Grenzflächen) kann das Broyden-Verfahren ebenfalls verwendet werden: Dann ist $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_\alpha)$ der Vektor der atomaren Kräfte ($i = x, y, z$) in Abhängigkeit von den Koordinaten \mathbf{r}_α .

A.6 Kräftekorrekturen

Während die Gesamtenergie nach Gleichung (2.40) quadratisch mit der Ladungsdichte konvergiert, reagieren die berechneten Kräfte sehr viel empfindlicher auf den Grad der erreichten Selbstkonsistenz [Chan1]. Von verschiedenen Autoren [Ben1] wurde deshalb der folgende Korrekturterm vorgeschlagen:

$$\mathbf{F}_c(\mathbf{r}_\alpha) = \int d^3r \frac{\delta n}{\delta \mathbf{r}_\alpha} [V_{Hxc}^{alt} - V_{Hxc}]. \quad (\text{A.38})$$

Hxc bezeichnet das Hartree- bzw. das Austausch-Korrelationspotential. Der Superskript *alt* bezeichnet die Potentiale, die zur Aufstellung des Hamiltonians benötigt werden. Der Korrekturterm nach Gleichung (A.38) kann prinzipiell berechnet werden, jedoch erweist sich die Berechnung von $\delta n / \delta \mathbf{r}_\alpha$ als technisch sehr aufwendig, so daß nichts gewonnen ist.

Die Bestimmung eines Näherungsausdrucks für die Ladungsdichte durch Überlagerung von atomaren Ladungsdichten in der Form von Gleichung (A.1) ergibt in den meisten Fällen eine sehr gute Approximation für \mathbf{F}_c [Chan1]. Man erhält dann für den Korrekturterm:

$$\mathbf{F}_c(\mathbf{r}_\alpha) = i \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_\alpha} N_\alpha(\mathbf{G}) [V_{Hxc}^{input}(\mathbf{G}) - V_{Hxc}(\mathbf{G})]. \quad (\text{A.39})$$

N_α ist die pseudoatomare Ladungsdichte für ein Atom an der Stelle \mathbf{r}_α . Der Ausdruck (A.39) kann mit minimalem Aufwand berechnet werden und stellt ein leistungsfähiges Hilfsmittel bei der Kräfteberechnung dar.

A.7 Ewald-Methode

Die Berechnung der elektrostatischen Energie aller Ionenrümpfe ist wegen der schlechten Konvergenz aufgrund des Coulombpotentials ein nichttriviales, numerisches Problem.

Die Gittersumme

$$\begin{aligned}
 E_{KK} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_K} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_K} \frac{2Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = N \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha=1}^{N_C} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{N_C} \frac{2Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \\
 &= NV_{KK}
 \end{aligned} \tag{A.40}$$

läßt sich aber mit Hilfe einer von EWALD stammenden Methode [Ewal1, Zim1] umformen, um eine bessere Konvergenz zu erreichen:

$$\begin{aligned}
 V_{KK} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_C} \sum_{\beta=1}^{N_C} 2Z_\alpha Z_\beta \frac{4\pi}{\Omega_C} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\cos[\mathbf{G}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)]}{|\mathbf{G}|^2} \cdot e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_C} \sum_{\beta=1}^{N_C} 2Z_\alpha Z_\beta \left\{ \sum_{\mathbf{R}^*} \frac{\operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha,\beta} \right\}.
 \end{aligned} \tag{A.41}$$

Der Summationsindex \mathbf{R}^* in Gleichung (A.41) bedeutet, daß nur über solche \mathbf{R} summiert werden darf, bei denen der Nenner $|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$ nicht Null wird.

Durch geeignete Wahl des Parameters η kann die Konvergenz der Gittersummen optimiert werden. Die Funktion erfc ist das Komplement zur Gaußschen Fehlerfunktion erf :

$$\operatorname{erfc}(\eta x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta x} dt e^{-t^2}. \quad (\text{A.42})$$

Die Gleichung (A.41) divergiert für $\mathbf{G} = 0$. Aus diesem Grund wird der divergente Anteil von V_{KK} abgespalten und getrennt behandelt (siehe Kapitel 2). Für die Ewaldenergie V'_{KK} gilt schließlich:

$$\begin{aligned} V'_{KK} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_c} \sum_{\beta=1}^{N_c} 2Z_\alpha Z_\beta \left\{ \frac{4\pi}{\Omega_C} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\cos[\mathbf{G}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)]}{|\mathbf{G}|^2} \cdot e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega_C} \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_c} \sum_{\beta=1}^{N_c} 2Z_\alpha Z_\beta \left\{ \sum_{\substack{\mathbf{R} \\ \alpha \neq \beta}} \frac{\operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha,\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

Gleichung (A.43) unterscheidet sich von Gleichung (A.41) lediglich durch den Summationsindex $\mathbf{G} \neq 0$ und den Term $-\pi/\eta^2 \Omega_C$.

Neben der Ewald-Methode gibt es noch weitere Möglichkeiten, Gittersummen mit Coulombwechselwirkung zu berechnen. Der Vollständigkeit seien hier die *fast multipole method* (FFM) und die *particle-particle particle-mesh method* (P³M) erwähnt [Poll1]. Die Ewald- und die P³M-Methode lassen sich relativ problemlos parallelisieren und sind deshalb auch für große Systeme geeignet.

Anhang B

Wissenschaftliches Rechnen im Forschungszentrum Karlsruhe

Im Forschungszentrum Karlsruhe stehen für wissenschaftliche Rechnungen derzeit leistungsfähige Supercomputer zur Verfügung. Jedoch wurde es erst durch die Beschaffung der Cray J90 im Jahre 1995 überhaupt möglich, ein Problem der in dieser Arbeit vorgestellten Größenordnung zu behandeln. 1997 ist es BOHNEN erstmals gelungen, Einheitszellen der Größenordnung von 250 Atomen und einer maximalen Dimension der Hamiltonmatrix von $N_0 = 23345$ (reeller Fall) erfolgreich zu diagonalisieren [Bohn2].

B.1 Das virtuelle Rechenzentrum Südwest

Am 6. März 1996 wurde in Karlsruhe das erste virtuelle Rechenzentrum Deutschlands gegründet. Die Vertragsunterzeichnung geschah anlässlich der Inbetriebnahme einer ATM-Standleitung zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Universität Karlsruhe (TH) mit einer Übertragungskapazität von 155 Mbit/s. Die Verbindung ist projektiert für eine Kommunikationsrate von 1,2 GBit/s und ist auf maximal 2,5 GBit/s ausbaubar [Bär1].

Was unter einem „virtuellen Rechenzentrum“ zu verstehen ist, zeigt Abbildung B.1: Die Zusammenlegung von Rechenkapazitäten an unterschiedlichen Standorten (Forschungszentrum und Universität Karlsruhe) mittels einer Hochgeschwindigkeits-Netzverbindung.

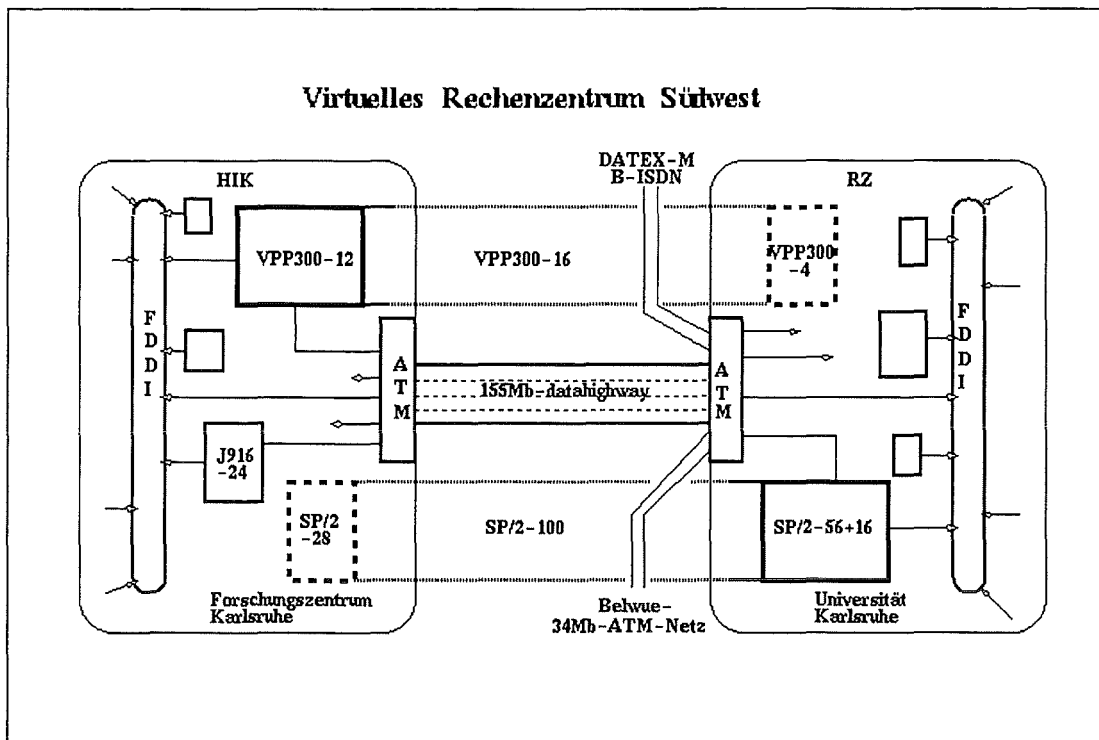


Abbildung B.1: Das virtuelle Rechenzentrum Südwest. Der Massiv-Parallelrechner IBM-SP/2 ist Anfang 1997 auf insgesamt 256 Prozesselemente ausgebaut worden.

B.2 Der Vektorrechner Cray J916/16-4096

Der Vektorrechner Cray J916/16-4096 wurde 1995 vom Forschungszentrum Karlsruhe angeschafft. Eine weitere Maschine dieses Typs mit 8 Prozessoren wurde vom Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (INR) in Betrieb genommen. Die Systemarchitektur des Vektorrechners ist in Abbildung B.2 dargestellt. Hier einige technische Daten:

CPU:	16 Prozessoren
Peak performance:	200 MFlops/Prozessor
Vektorregister:	4 KByte
Vektorlänge:	64
Hauptspeicher:	4 GByte „shared memory“, 70 ns CMOS DRAM

Die Compilersoftware ermöglicht eine automatisierte Parallelisierung. Zur Optimierung mußten die vorhandenen Programme an die Vektorregister der J90 angepaßt werden. Bei optimaler Parallelisierung (16 Prozessoren) konnte eine max. Performance von 1,6 GFlops erreicht werden.

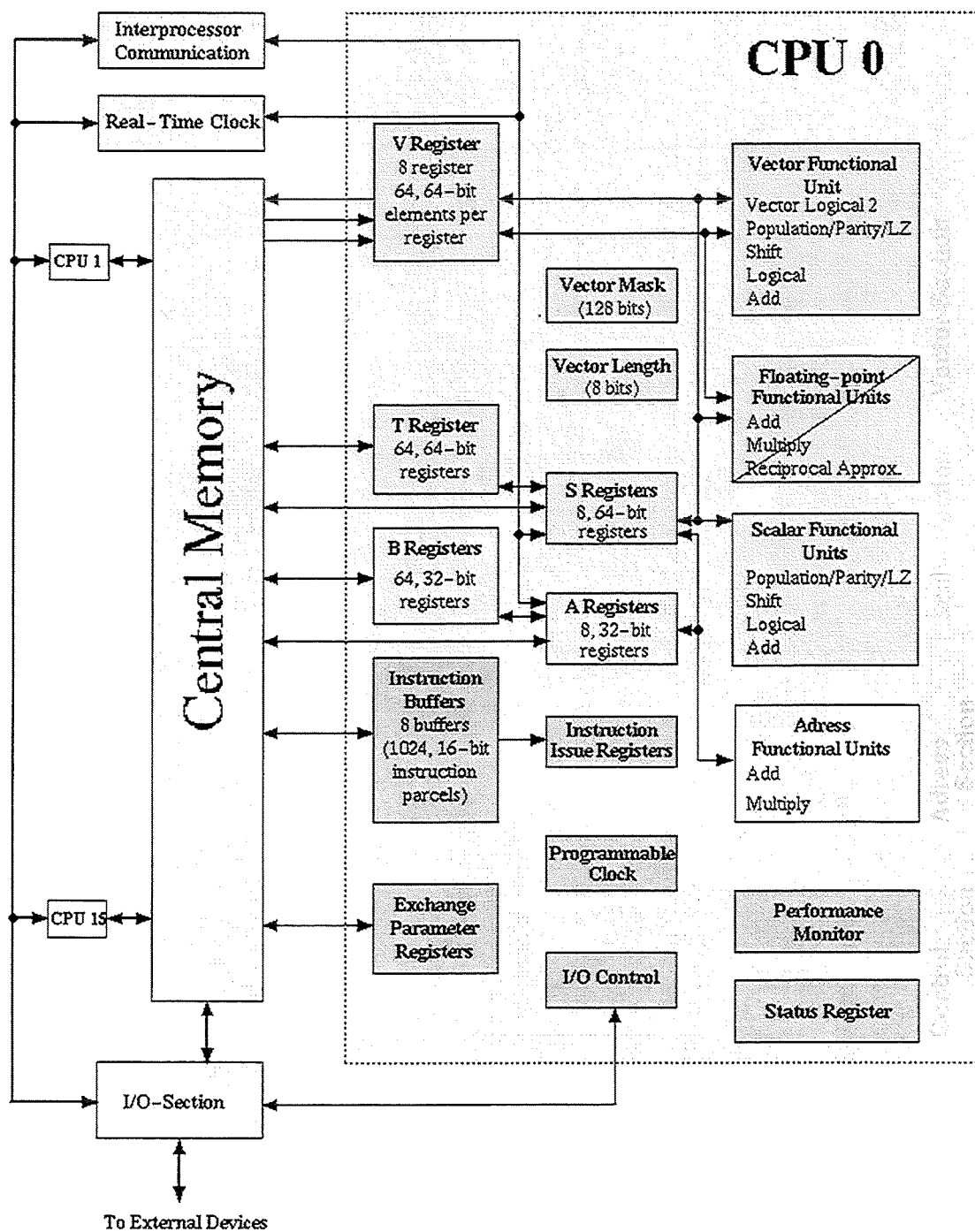


Abbildung B.2: Die Systemarchitektur des Cray J916/16-4096 Vektorrechners.

B.3 Der Vektorrechner Fujitsu VPP300-16

Der Vektorrechner Fujitsu VPP300-16 wurde Ende 1996 vom Forschungszentrum Karlsruhe in einer ersten Ausbaustufe mit 4 Prozessorelementen (PE) angeschafft. Im Jahre 1997 ist die Maschine auf 16 PE ausgebaut worden.

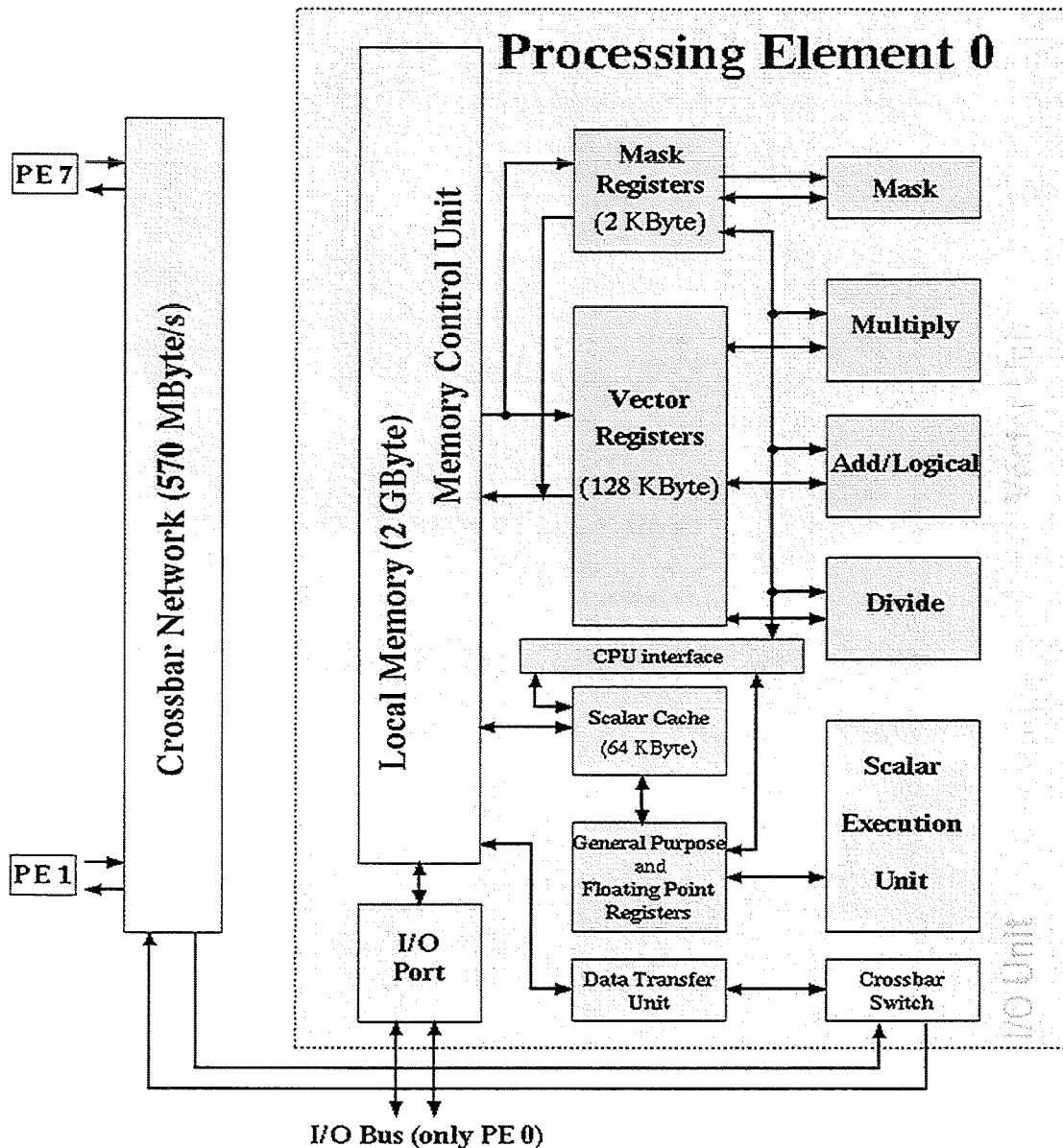


Abbildung B.3: Die Systemarchitektur des Fujitsu VPP300 Vektorrechners. Dargestellt ist eines von 16 in der Endausbaustufe vorhandenen Prozessorelementen.

Die Systemarchitektur der VPP300 ist in Abbildung B.3 dargestellt. Hier einige technische Daten:

CPU:	16 Prozessoren
Peak performance:	2,2 GFlops/Prozessor
Vektorregister:	128 KByte, rekonfigurierbar
Vektorlänge:	64 - 2048
Hauptspeicher:	2 GByte/Prozessor, 60 ns SDRAM

Aufgrund der abweichenden Speicherkonstruktion von VPP300 (prozessorgebundener, lokaler Speicher) und J90 (gemeinsamer Speicher aller Prozessorelemente) mußten die vorhandenen Programme erneut umgeschrieben werden. Zur Parallelisierung der Anwendungen wurden vor allem Hilfsmittel wie MPI (= *message passing interface*) und HPF (= *high performance FORTRAN*) eingesetzt.

Die Umstellung war notwendig, um auch die Ressourcen des IBM SP/2-256 Massiv-Parallelrechners des virtuellen Rechenzentrums in Zukunft nutzen zu können. Hierbei handelt es sich um 256 über DCE/DFS (= *distributed computer environment/distributed file system*) verknüpfte IBM RS6000-Rechner (*Risc-Prozessoren*) mit einer maximalen Gesamtperformance von 110 GFlops bei insgesamt 130 GByte Hauptspeicher. Die Standard EISPACK Eigenwertroutrinen können bei Knoten mit lokalem Speicher (VPP300, SP2) nicht mehr eingesetzt werden, da sie sich für diese Art von Systemarchitektur nicht eignen. Die gesamten Diagonalisierungsprogramme werden deshalb z.Zt. auf die LAPACK-Software umgestellt. Dieses Programmpaket benutzt die von den jeweiligen Rechnerherstellern Hardware-adaptierte BLAS-Routinen (= *basic linear algebra software*) und ist in der Erweiterung „Scalable LAPACK“ auch für Parallelsysteme mit lokalem Speicher geeignet.

Literaturverzeichnis

- [Abra1] M. Abramowitz und I.A. Stegun: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ. (1965)
- [Alb1] T.A. Albright, J.K. Burdett und M.-H. Whangbo: Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley & Sons (1985)
- [And1] D.G. Anderson: J. Assoc. Comp. Mach. **12** (1965) 547
- [Ang1] J.C. Angus und C.C. Hayman: Science **241** (1988) 913
- [Ang2] J.C. Angus, Y. Wang und M. Sunkara: Ann. Rev. Mat. Sci. **21** (1991) 221
- [Ash1] N.W. Ashcroft und I. Mermin: Solid State Physics, Saunders College (1976)
- [Asl1] M. Aslam, G.S. Yang, A. Masood, R.J. Fredricks, M.A. Tamor und T. Potter: Proc. Soc. Ph.-Opt. Instr. Eng. **2151** (1994) 145 und Referenzen darin
- [Bach1] P.K. Bachmann und U. Linz: Spektrum der Wissenschaft, **9** (1992) 30
- [Bach2] K.J. Bachmann: The Material Science of Microelectronics, VCH Publ. (1994)
- [Bach3] G.B. Bachelet, G.A. Baraff und M. Schlüter: Phys. Rev. B **24** (1981) 4736
- [Ball1] R.W. Balluffi, A. Brokman und A.H. King: Acta metall. **30** (1982) 1453
- [Bär1] H. Bär: http://www.fzk.de/hikwww/virt_rechen.html
- [Bar1] U. von Barth und C.D. Gelatt: Phys. Rev. B **21** (1980) 2222
- [Bech1] F. Bechstedt und R. Enderlein: Semiconductor Surfaces and Interfaces, Akademie-Verlag (1988)
- [Ben1] P. Bendt und A. Zunger: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1684 und Referenzen darin
- [Ben2] P. Bendt und A. Zunger: Phys. Rev. B **26** (1982) 3114
- [Bene1] H. Beneking: Halbleiter-Technologie, B.G. Teubner-Verlag (1991)
- [Bern1] J. Bernholc, A. Antonelli, T.M. Del Sole, Y. Bar-Yam und S.T. Pantelides: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2689
- [Boet1] H. Böttger: Principles of the Theory of Lattice Dynamics, Physik-Verlag (1983)
- [Bohn1] K.-P. Bohnen, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung.

- [Bohn2] K.-P. Bohnen: Simulation komplexer Strukturen auf Hochleistungsrechnern - Molekülkristalle aus Fullerenen, Kolloquiumsvortrag anlässlich der Einweihung des Vektor-Parallel-Computers SNI VPP300/16, Forschungszentrum Karlsruhe (1997)
- [Born1] M. Born und J.R. Oppenheimer: *Ann. Physik* **84** (1927) 457
- [Bov1] H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong und R.H. Wentorf: *Nature* **184** (1959) 1094
- [Boz1] N. Bozzolo, S. Barrat, I. Dieguez und E. Bauer-Grosse: *Diam. Rel. Mat.* **6** (1997) 41
- [Bre1] D.W. Brenner und J.A. Harrison: *Am. Ceramic Soc. Bul.* **71** (1992) 1821
- [Broy1] C.G. Broyden: *Math. Comput.* **19** (1965) 577
- [Bun1] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong und R.H. Wentorf: *Nature* **176** (1955) 51
- [Call1] J. Callaway: *Phys. Rev.* **113** (1959) 1046
- [Cha1] D.J. Chadi und M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **8** (1972) 5747
- [Cha2] K.J. Chang und M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8196
- [Chan1] C.T. Chan, K.P. Bohnen und K.M. Ho: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 4771
- [Chan2] C.T. Chan: private Mitteilung an K.P. Bohnen.
- [Chan3] C.T. Chan, K.M. Ho und K.-P. Bohnen: Surface Reconstruction - Metal Surfaces and Metal on Semiconductor Surfaces *in* W.N. Unertl (Hrsg.): *Handbook of Surface Science* **1** (1996) 101
- [Che1] J.R. Chelikowsky und S.G. Louie: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3470
- [Chen1] Q. Chen und Z. Lin: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 797
- [Chen2] Q. Chen, J. Yang und Z. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1853
- [Chen3] Q. Chen, L.-X. Wang, Z. Zhang, J. Yang und Z. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 176
- [Chou1] M.Y. Chou, P.K. Lam und M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **28** (1993) 4179
- [Coh1] M.L. Cohen und V. Heine: *Solid State Physics* **24** (1970) 295
- [Coll1] A.T. Collins: *Mat. Sci. Eng.* **B11** (1992) 257
- [Cui1] J. Cui und R. Fang: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3507
- [Cus1] J.F.H. Custers: *Physica* **18** (1952) 489
- [Das1] K.K. Das: Electronic Applications of Diamond Films and Coatings *in* R.F. Davis (Hrsg.): *Diamond Films and Coatings*, Noyes Public. (1993) 381 und Referenzen darin
- [Dav1] E.R. Davidson: *J. Comp. Phys.* **17** (1975) 87

- [Dav2] J.L. Davidson: Proc. Soc. Ph.-Opt. Instr. Eng. **2151** (1994) 133 und Referenzen darin
- [Dav3] J.L. Davidson: Diamond Electric Properties and Electronic Device Behavior in K.E. Spear und J.P. Dismukes (Hrsg.): Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technologie, Wiley (1994) 355 und Referenzen darin
- [DB1] <http://www.daimler-benz.com/research/text/60402-g.html>
- [DeC1] G. DeCesare, S. Salvatori, R. Vincenzoni, P. Ascarelli, E. Capelli, F. Pinzari und F. Galluzi: Diam. Rel. Mat. **4** (1995) 628
- [Deg1] M. Deguchi, N. Hase, M. Kitabatake, H. Kotera, S. Shima und M. Kitagawa: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 367
- [Der1] B.V. Deryagin und D.V. Fedoseev: Sci. Am. **233** (1976) 102
- [DeV1] R.C. DeVries: Synthesis and Properties of Diamond and Cubic Boron Nitride, Technical Information Series RD-54 (1/80), General Electric Company, Schenectady (1981)
- [Died1] L. Diederich, O.M. Küttel, E. Schaller und L. Schlapbach: Surf. Sci. **349** (1996) 176
- [dtv] DTV-Brockhaus, Lexikon in 20 Bänden, München (1989)
- [Duke1] C.B. Duke: Surface Structures of Elemental and Compound Semiconductors in W.N. Unertl (Hrsg.): Handbook of Surface Science **1** (1996) 229
- [Dyer1] H.B. Dyer und P.T. Wedepohl: Proc. Phys. Soc. B **59** (1956) 410
- [Elsa1] C. Elsässer: Untersuchungen der Kohäsions-, Diffusions- und Schwingungseigenschaften von Wasserstoff in Übergangsmetallen mit einer *ab initio*-Pseudopotentialmethode, Dissertation, Stuttgart (1990)
- [Elsa2] C. Elsässer, N. Takeuchi, K.M. Ho, C.T. Chan, P. Braun und M. Fähnle: J. Phys.: Cond. Matter **2** (1990) 4371
- [Elsa3] C. Elsässer, M. Fähnle, C.T. Chan und K.M. Ho: Phys. Rev. B **49** (1994) 13975
- [Ewa1] P.P. Ewald: Ann. Phys. **54** (1917) 519, Ann. Phys. **64** (1921) 253
- [Fel1] K.-H. Felix: Dichtefunktionalrechnungen zu Phononen in Hochsymmetrie-richtungen des Bulks und der (110)-Oberfläche im Übergangsmetall Iridium, Diplomarbeit, Karlsruhe (1996)
- [Feng1] K. Feng, J. Yang und Z. Lin: Phys. Rev. B **51** (1995) 2264
- [Feyn1] R.P. Feynman: Phys. Rev. **56** (1939) 340
- [Fie1] J.E. Field: The Properties of Diamond, Academic Press (1979) 281
- [Fox1] B.A. Fox, M.L. Hartsell, D.M. Malta, H.A. Wynands, C.-T. Kao, L.S. Plano, G.J. Tessmer, R.B. Henard, J.S. Holmes, A. J. Tessmer und D.L. Dreifus: Diam. Rel. Mat. **4** (1995) 622

- [Frit1] J. Frisch: *ab initio*-Berechnung der strukturellen, elektronischen und dynamischen Eigenschaften freier und adsorbatbedeckter Halbleiteroberflächen, Dissertation, Regensburg (1995)
- [Frit2] J. Fritsch und P. Pavone: Surf. Sci. **344** (1995) 159
- [Froy1] S. Froyen: Phys. Rev. B **39** (1989) 3168
- [Fu1] C.L. Fu und K.M. Ho: Phys. Rev. B **28** (1983) 5480
- [Ful1] P. Fulde: Electron Correlations in Molecules and Solids, Springer Series in Solid-State Sciences **100** (1991)
- [Fur1] J. Furthmüller, J. Hafner und G. Kresse: Phys. Rev. B **50** (1994) 15606
- [Fur2] J. Furthmüller, J. Hafner und G. Kresse: Phys. Rev. B **53** (1996) 7334
- [Füß1] H.-J. Füßer, DAIMLER BENZ-Forschungszentrum Ulm, interne Mitteilung.
- [Gei1] S. Geier, R. Hessmer, U. Preckwinkel, D. Schweitzer, M. Schreck und B. Rauschenbach: J. Appl. Phys. **79** (1996) 1907
- [Geol] M.A. George, A. Burger, W.E. Collins, J.L. Davidson, A.V. Barner und N.H. Tolk: J. Appl. Phys. **76** (1994) 4099
- [Gia1] P. Gianozotti, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni: Phys. Rev. B **43** (1991) 7231
- [Gil1] T.L. Gilbert: Phys. Rev. B **12** (1975) 2111
- [Good1] K.E. Goodson, O.W. Käding, M. Rösler und R. Zachai: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3134
- [Grae1] J.E. Graebner, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, E.D. Obraztsova, K.G. Korotushenko und V.I. Konov: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 693
- [Grae2] J.E. Graebner, J.A. Mucha und F.A. Baiocchi: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 682
- [Grae3] C.F. Graeff, E. Rohrer, C.E. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler und R. Zachai: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3215
- [Grau1] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein, L. Ley und A. Stampfl: Phys. Rev. B **55** (1997) 10841
- [Gun1] O. Gunnarsson und B.I. Lundqvist: Phys. Rev. B **13** (1976) 4274
- [Gun2] O. Gunnarsson und K. Schönhammer: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1968
- [Hae1] R.A. Haefner: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil II, Springer Verlag (1991)
- [Ham1] D.R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494
- [Hart1] D.R. Hartree: Proc. Cambridge Phil. Soc. **24** (1928) 89
- [Hed1] L. Hedin und B.I. Lundqvist: J. Phys. C **4** (1971) 2064
- [Hed2] L. Hedin: Phys. Rev. **139** (1965) A 796

- [Hell1] H. Hellmann: Einführung in die Quantenchemie, Deuticke (1937)
- [Him1] F.J. Himpsel, J.F. van der Veen und D.E. Eastman: Phys. Rev. B **22** (1980) 1967
- [Ho1] K.M. Ho, C. Elsässer, C.T. Chan und M. Fähnle: J. Phys.: Cond. Matter **4** (1992) 5189
- [Ho2] K.M. Ho und K.P. Bohnen: Phys. Rev. B **32** (1985) 3446
- [Ho3] K.M. Ho, C.L. Fu und B.N. Harmon: Phys. Rev. B **28** (1983) 6687
- [Hoh1] P. Hohenberg und W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864
- [Hok1] A. Hokazono, T. Ishikura, K. Nakamura, S. Yamashita und H. Kawareda: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 339
- [Hott1] R. Hott: *ab initio*-Bandstrukturrechnung in der *GW*-Näherung, Dissertation, Stuttgart (1990)
- [Hum1] T.P. Humphreys, R.E. Thomas, D.P. Malta, J.B. Posthill, M.J. Mantini, R.A. Rudder, G.C. Hudson, R.J. Markunas und C. Pettenkofer: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1257
- [Huo1] P.V. Huong: Mat. Sci. Eng. **B11** (1992) 235
- [Ihm1] J. Ihm, A. Zunger und M.L. Cohen: J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979) 4409
- [Ish1] K. Ishibashi und S. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 912
- [Jan1] E. Jansen, O. Dorsch, E. Obermeier und W. Kulisch: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 644
- [Jany1] C. Jany, F. Foulon, P. Bergonzo, A. Brambilla, F. Silva, A. Gicquel und T. Pochet: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 741
- [Jia1] X. Jiang und C.-P. Klages: Diam. Rel. Mat. **2** (1993) 1112
- [Jia2] X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg und H.-J. Füber: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 3438 und Referenzen darin
- [Jia3] X. Jiang, C.-P. Klages, M. Rösler, R. Zachai, M. Hartweg und H.-J. Füber: Appl. Phys. A **57** (1993) 483
- [Jia4] X. Jiang, E. Boettger, M. Paul und C.-P. Klages: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 1519
- [Jia5] X. Jiang, K. Schiffmann und C.-P. Klages: Phys. Rev. B **50** (1994) 8402
- [Jia6] X. Jiang und C.-P. Klages: phys. stat. sol. (a) **154** (1996) 175
- [Jia7] C.L. Jia, K. Urban und X. Jiang: Phys. Rev. B **52** (1995) 5164
- [Jia8] X. Jiang und C.L. Jia: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3902
- [Jia9] X. Jiang und C.L. Jia: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1197
- [Jia10] X. Jiang, M. Paul und C.-P. Klages: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 251

- [Käd1] O.W. Käding, M. Rösler, R. Zachai, H.-J. Füßer und E. Matthias: *Diam. Rel. Mat.* **3** (1994) 1178
- [Kae1] Y. von Kaenel, J. Stiegler, J. Michler und E. Blank: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 1726
- [Kar1] K. Karch: *ab initio*-Berechnung der statischen und dynamischen Eigenschaften des Diamanten, Siliziums und Siliziumcarbids, Dissertation, Regensburg (1993)
- [Kar2] S. Karasawa, K. Kobayashi, T. Watanabe und F. Togashi: *Surf. Coat. Techn.* **43/44** (1990) 41
- [Kern1] G. Kern, J. Hafner und G. Kresse: *Surf. Sci.* **366** (1996) 445
- [Kim1] Y.-K. Kim, K.-Y. Lee und J.-Y. Lee: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 756
- [Kim2] Y.-K. Kim und J.-Y. Lee: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3660
- [Kis1] T.J. Kistenmacher, S.A. Ecelberger und B.R. Stoner: *Diam. Rel. Mat.* **4** (1995) 1289
- [Kiy1] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato und M. Iida: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3596
- [Kiy2] H. Kiyota, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo und Y. Sato: *Diam. Rel. Mat.* **5** (1996) 718
- [Klei1] C.A. Klein, T.M. Harnett und C.J. Robinson: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12854
- [Kohl1] P. Kohlmann: Mikroskopische Rechnungen zur Struktur des epitaktischen Systems Ag/Au(110) und zur Struktur und Dynamik von Rh(100), Diplomarbeit, Karlsruhe (1995)
- [Kohn1] W. Kohn und L.J. Sham: *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133
- [Kohn2] W. Kohn: Overview of Density Functional Theory
in E. Gross und R. Dreizler (Hrsg.): *Density Functional Theory*, Plenum Press (1995) 3
- [Kohn3] W. Kohn und P. Vashishta: General Density Functional Theory
in S. Lundqvist und N.H. March (Hrsg.): *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press (1983) 79
- [Krät1] W. Krätschmer: *Phys. Bl.* **48** (1992) 553
- [Kre1] G. Kresse, J. Furthmüller und J. Hafner: *Europhys. Lett.* **32** (1995) 729
- [Kro1] F.R. Kroeger und C.A. Swenson: *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 853
- [Krü1] P. Krüger und J. Pollmann: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1155
- [Krü2] P. Krüger und J. Pollmann: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1898
- [LaFe1] J.P. LaFemina: Theorie of Insulator Surface Structures
in W.N. Unertl (Hrsg.): *Handbook of Surface Science* **1** (1996) 137
- [Lam1] W.R.L. Lambrecht und O.K. Andersen: *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2439

- [Lam2] P.K. Lam und M.L. Cohen: Phys. Rev. B **24** (1981) 4224
- [Land1] M.I. Landstrass: Proc. Soc. Ph.-Opt. Instr. Eng. **2151** (1994) 52
- [Lee1] J.S. Lee, K.S. Liu und I. Lin: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1555
- [Loch1] R. Locher, D. Behr, H. Güllich, N. Herres, P. Koidl, R. Samlenski und R. Brenn: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 654
- [Lor1] H.P. Lorenz und W. Schilling: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 6
- [Lou1] S.G. Louie, K.M. Ho und M.L. Cohen: Phys. Rev. B **19** (1979) 1774
- [Lüth1] H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solids, Springer Series in Surface Sciences **15** (1993)
- [Mäd1] K.A. Mäder und S. Baroni: Phys. Rev. B **55** (1997) 9649
- [Mad1] O. Madelung: Festkörpertheorie, Springer Verlag (1972)
- [Mad2] O. Madelung (Hrsg.): Landolt-Börnstein Serie, Band 17a, Springer Verlag (1982)
- [Mad3] O. Madelung: Grundlagen der Halbleiterphysik, Springer Verlag (1970)
- [Man1] A. Many, Y. Goldstein und N.B. Grover: Semiconductor Surfaces, North-Holland Publishing Company (1965)
- [Mat1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsatsumi und N. Setaka: J. Mater. Sci. **17** (1982) 3106
- [Mat2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo und N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183
- [McM1] A.K. McMahan: Phys. Rev. B **30** (1984) 5835
- [Meth1] M. Methfessel, C.O. Rodriguez und O.K. Andersen: Phys. Rev. B **40** (1989) 2009
- [Moe1] C. Moelle, S. Klose, F. Szücs, J.J. Fecht, C. Johnston, P.R. Chalker und M. Werner: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 839
- [Moll1] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke und M. Scheffler: Phys. Rev. B **52** (1995) 2550
- [Mön1] W. Mönch: Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer Series in Surface Sciences **26** (1995)
- [Monk1] H.J. Monkhorst und J.D. Pack: Phys. Rev. B **13** (1976) 5188
- [Mü1] W. Müller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild und P. Koidl: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 759
- [Nas1] K. Nassau: Synthesis of Bulk Diamond - History and Present Status in R.F. Davis (Hrsg.): Diamond Films and Coatings, Noyes Public. (1993) 31
- [Nem1] R.J. Nemanich: Ann. Rev. Mat. Sci. **21** (1991) 535

- [Nis1] M. Nishitani-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, K. Watanabe, P.A. Dennig, Y. Sato und M. Sekita: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1530
- [Nob1] Phys. Bl. **52** (1996) 1097, Veröffentlichung der Redaktion
- [Ohr1] M. Ohring: The Materials Science of Thin Films, Academic Press (1992) 198
- [Ott1] G. Ott, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt Stuttgart, persönliche Mitteilung
- [Pan1] B.K. Panda, S. Fung und C.D. Beling: Phys. Rev. B **53** (1996) 1251
- [Pan2] L.Y.S. Pang, S.S.M. Chan, R.B. Jackman, C. Johnston und P.R. Chalker: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 339
- [Pan3] L.Y.S. Pang, S.S.M. Chan, C. Johnston, P.R. Chalker und R.B. Jackman: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 333
- [Pav1] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi und S. Baroni: Phys. Rev. B **48** (1993) 3156
- [Pit1] M. Pitter, M.G. Hugenschmidt und R.J. Behm: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 4035
- [Poll1] E.L. Pollock und J. Glosi: Comp. Phys. Comm. **95** (1996) 93
- [Pop1] G. Popvici und M.A. Prelas: Diam. Rel. Mat. **4** (1995) 1305
- [Pre1] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling: Numerical Recipes (FORTRAN Version), Cambridge University Press (1989)
- [Pri1] J.F. Prins: Phys. Rev. B **38** (1988) 5576
- [Ral1] V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, K.F. Sergeichev, I.A. Sychov, I.I. Vlasov, V.V. Migulin, S.V. Voronina, A.V. Khomich: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 417
- [Ram1] A. Ramstad, G. Brocks und P.J. Kelly: Phys. Rev. B **51** (1995) 14504
- [Rei1] P. Reinke, P. Kania, P. Oelhafen und R. Guggenheim: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 22
- [Rob1] J. Robertson: Electronic Structure of Diamond, its Defects and Surfaces in R.E. Clausing *et al.* (Hrsg.): Diamond and Diamond-Like Films and Coatings, Plenum Press (1991)
- [Rob2] J. Robertson: Diam. Rel. Mat. **6** (1997) 212
- [Rod1] T. Rodach: Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen für Metalle mit schmalen d-Bändern, Dissertation, Karlsruhe (1991)
- [Roh1] E. Rohrer, C.F.O. Graeff, R. Janssen, C.E. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler und R. Zachai: Phys. Rev. B **54** (1996) 7874
- [Roj1] E. Rojewski: Mikroskopische Berechnung von Normalleitereigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$, Dissertation, Karlsruhe (1994)

- [Rös1] M. Rösler, R. Zachai, H.-J. Füßer, X. Jiang und C.-P. Klages: Structural Properties of Heteroepitaxial Diamond on Silicon
in M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng und W.A. Yarbrough (Hrsg.): Proc. of the 2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials, Omiya/Saitama, 25.-27.08.1993, MYU (1993) 691
- [Roy1] R. Roychoudhury, E.J. Charlson, T. Stacy, M. Hajsaid, E.M. Charlson und J.M. Meese: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3644
- [Sam1] R. Samlenski, H. Gärtner, R. Locher, P. Koidl und R. Brenn: *Diam. Rel. Mat.* **6** (1997) 149
- [San1] O.F. Sankey und D.J. Niklewski: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3979
- [Sap1] B. Sapoval und C. Hermann: *Physics of Semiconductors*, Springer Verlag (1993)
- [Sau1] R. Sauer: *Diamant als Elektronikmaterial*, *Phys. Bl.* **51** (1995) 399
- [Schi1] K. Schiffmann und X. Jiang: *Appl. Phys. A* **59** (1994) 17 und Erratum: *Appl. Phys. A* **59** (1994) 225
- [Scho1] J. Schöchlin: *Mikroskopische Berechnung der Struktur und Dynamik der Al(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Karlsruhe (1993)
- [Scho2] J. Schöchlin, K.-P. Bohnen und K.M. Ho: *Surf. Sci.* **324** (1995) 113
- [Schre1] M. Schreck, K.-H. Thüerer und B. Stritzker: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3092
- [Schre2] M. Schreck, K.-H. Thüerer, R. Klarmann und B. Stritzker: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3096
- [Schu1] R. Schütz: *Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Spindichtekorrelationsfunktion in Hartstoffen*, Dissertation, Karlsruhe (1996)
- [Schw1] F. Schwabl: *Quantenmechanik*, Springer Verlag (1990)
- [Seal1] M. Seal: *Mat. Sci. Eng.* **B11** (1992) 167
- [Sha1] K.L. Shaklee und R.E. Nahory: *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 942
- [Sin1] R.K. Singh, D.R. Gilbert und J. Laveigne: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2181
- [Smi1] B.T. Smith: *Lecture Notes in Computer Science* **6**, *Matrix Eigensystem Routines - EISPACK Guide*, Springer Verlag (1976)
- [Spi1] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov und B.V. Deryagin: *J. Crystal Growth* **52** (1981) 219
- [Spi2] R. Spitzl, V. Raiko und J. Engemann: *Diam. Rel. Mat.* **3** (1994) 1256
- [Sta1] R.E. Stallcup, A.F. Aviles und J.M. Perez: *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2331 und Referenzen darin
- [Sto1] B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter und J.T. Glass: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 11067

- [Stu1] F. Stubhan, M. Ferguson, H.-J. Füßer und R.J. Behm: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1900 und Referenzen darin
- [Stu2] R. Stumpf und P.M. Marcus: Phys. Rev. B **47** (1993) 16016
- [Sug1] T. Sugino, T. Itagaki und J. Shirafuji: Diam. Rel. Mat. **5** (1996) 714
- [Sut1] A.P. Sutton: Electronic Structure of Materials, Clarendon Press (1994)
- [Tak1] N. Takeuchi, C.T. Chan und K.M. Ho: Phys. Rev. B **40** (1989) 1565
- [Tang1] M.S. Tang, C.Z. Wang, C.T. Chan und K.M. Ho: Phys. Rev. B **53** (1996) 979
- [Tes1] A.J. Tessmer, K. Das und D.L. Dreifus: Diam. Rel. Mat. **1** (1992) 89
- [Thu1] G.K.M. Thutupalli und S.G. Thomlin: J. Phys. C **10** (1977) 467
- [Tos1] P. Tosin, W. Lüthy und H.P. Weber: Phys. Bl. **52** (1996) 569
- [Tuck1] D.A. Tucker, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, F.R. Sivazlian, B.R. Stoner, S.P. Bozeman, A.T. Sowers, R.J. Nemanich und J.T. Glass: Surf. Sci. **334** (1995) 179
- [Tze1] Y. Tzeng, C. Cutshaw, R. Phillips, T. Srivinyunon, A. Ibrahim und B.H. Lo: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 134
- [Van1] D. Vanderbilt und S.G. Louie: Phys. Rev. B **30** (1984) 6118
- [Ver1] W.S. Verwoerd: Diam. Rel. Mat. **1** (1992) 195
- [Ver2] W.S. Verwoerd: Surf. Sci. **304** (1994) 24
- [Wach1] A. Wachter, K.P. Bohnen und K.M. Ho: Ann. Physik **5** (1996) 215
- [Wach2] A. Wachter, K.P. Bohnen und K.M. Ho: Surf. Sci. **346** (1996) 127
- [Wang1] W.N. Wang, N.A. Fox, J.W. Steeds, S.R. Lin und J.E. Butler: J. Appl. Phys. **80** (1996) 6809
- [Wang2] W.N. Wang, N.A. Fox, T.J. Davis, D. Richardson, G.M. Lynch, J.W. Steeds und J.S. Lee: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2825
- [Wang3] C.Z. Wang, C.T. Chan und K.M. Ho: Phys. Rev. B **39** (1989) 8586
- [Wang4] C.Z. Wang, C.T. Chan und K.M. Ho: Phys. Rev. B **42** (1990) 11276
- [Wang5] Y. Wang, H. Bu, T.E. Lytle und J.W. Rabalais: Surf. Sci. **318** (1994) 83
- [Wei1] S. Wei und M.Y. Chou: Phys. Rev. B **50** (1994) 2221
- [Wei2] S. Wei, C. Li und M.Y. Chou: Phys. Rev. B **50** (1994) 14587
- [Weid1] J. van der Weide, Z. Zhang, P.K. Baumann, M.G. Wensell, J. Bernholc und R.J. Nemanich: Phys. Rev. B **50** (1994) 5803
- [Wil1] B.E. Williams und J.T. Glass: J. Mater. Res. **4** (1989) 373
- [Wilk1] J.H. Wilkinson: The Algebraic Eigenvalue Problem, Clarendon Press (1965)
- [Win1] H. Winter, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung

- [Wind1] H. Windischmann und G.F. Epps: *Diam. Rel. Mat.* **1** (1992) 656
- [Won1] J.H. Won, A. Hatta, H. Yagyu, N. Jiang, Y. Mori, T. Ito, S. Sasaki und A. Hiraki: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2822
- [Wood1] D.M. Wood und A. Zunger: *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** (1985) 1343 und Referenzen darin
- [Wör1] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher und P. Koidl: *Diam. Rel. Mat.* **5** (1996) 688
- [Xu1] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan und K.M. Ho: *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 6047
- [Yang1] J. Yang, Z. Lin, L.-X. Wang, S. Jin und Z. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3203
- [Yin1] M.T. Yin und M.L. Cohen: *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1004
- [Yin2] M.T. Yin und M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **24** (1981) 6121
- [Yin3] M.T. Yin und M.L. Cohen: *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5668
- [Yin4] M.T. Yin und M.L. Cohen: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2006
- [Yod1] M.N. Yoder: *Diamond Properties and Applications*
in R.F. Davis (Hrsg.): *Diamond Films and Coatings*, Noyes Public. (1993) 1
M.N. Yoder: *Diamond - Potential and Status*
in R.E. Clausing *et al.* (Hrsg.): *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, Plenum Press (1991) 1
- [Yod2] M.N. Yoder: *Proc. Soc. Ph.-Opt. Instr. Eng.* **2151** (1994) 72
- [Zha1] W.J. Zhang und X. Jiang: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2195
- [Zha2] R.Q. Zhang, W.L. Wang, J. Esteve und E. Bertran: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1086
- [Zha3] Z. Zhang, M. Wensell und J. Bernholc: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 5291
- [Zim1] J.M. Ziman: *Principles of the Theory of Solids*, University Press (1964) 37
- [Zung1] A. Zunger und A.J. Freeman: *Phys. Rev. B* **15** (1977) 5049
- [Zur1] R. Zurmühl und S. Falk: *Matrizen und ihre Anwendungen*, Springer Verlag (1984)