Untersuchungen zu Defekten auf und nahe der (110)–Oberfläche von GaAs und weiteren III-V-Halbleitern

vorgelegt von

Diplom-Physiker Günther Schwarz

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Richter
Berichter: Dr. J. Neugebauer
Berichter: Prof. Dr. U. Scherz
Berichter: Prof. Dr. E. Schöll, Phd

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 1. November 2002

Berlin, 2002

D83

Ein Loch ist da, wo etwas nicht ist.

Kurt Tucholsky,
Zwischen Gestern und Morgen (Rowohlt, Hamburg, 1952).

Günther Schwarz
Adresse: Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft
Abt. Theorie
Faradayweg 4–6
14 195 Berlin – Germany
Tel: +49 (0)30 8413 4824
e-mail: schwarz@FHI-Berlin.MPG.DE
WWW: http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/member/schwarz_g.html

Dieses Dokument ist unter folgender URL veröffentlicht:
http://edocs.tu-berlin.de/diss/index.html

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Dokuments oder Teile daraus, sind vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Autors reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.
Weitere Informationen zum urheberrechtlichen Schutz dieser Veröffentlichung:
http://www.ub.tu-berlin.de/Abteilungen/Hauptbibliothek/

Weitere *links*:
(Der Autor ist nicht verantwortlich für die Inhalte externer Internetseiten.)
TU Berlin: http://www.tu-berlin.de
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin:
http://www.fhi-berlin.mpg.de
Zeitschriften der *American Physical Society*:
http://publish.aps.org

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

Introduction **5**

1 Methodische Grundlagen **9**
1.1 Der Hamiltonoperator des Festkörpers 9
1.2 Dichtefunktionaltheorie in der Näherung der lokalen Dichte 12
1.2.1 Das Variationsprinzip für die Teilchendichte 12
1.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen 13
1.2.3 Die Näherung der lokalen Dichte 15
1.3 Entwicklung nach ebenen Wellen und Pseudopotentiale 15
1.3.1 Darstellung der Kohn-Sham-Funktionen 17
1.3.2 Pseudopotentiale 18
1.4 Gesamtenergie und Kräfte 21
1.4.1 Auswertung des Energiefunktionals 22
1.4.2 Optimierung des elektronischen Energiefunktionals 24
1.4.3 Berechnung von Kräften und Optimierung der atomaren Struktur . 25

2 Berechnung der Bildungsenergie von Defekten im thermodynamischen Gleichgewicht **27**
2.1 Thermodynamische Potentiale aus Gesamtenergierechnungen 28
2.1.1 Der Wertebereich der chemischen Potentiale 30
2.2 Formeln zur Berechnung der Bildungsenergien von Punktdefekten 31
2.2.1 Umladungsniveaus von Punktdefekten 32
2.3 Dispersion der lokalisierten Zustände von Punktdefekten 35
2.3.1 Defektzustände der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP 36
2.3.2 Variation der Bildungsenergie 39
2.3.3 Vergleich mit Beispielen aus der Literatur 41
2.4 Kompensation von lokalisierten Ladungen 43
2.4.1 Rechnungen mit einer konstanten Hintergrundladung 44
2.4.2 Korrektur der Gesamtenergie 49
2.4.3 Rechnungen mit Akzeptor-Ionen 52
2.4.4 Weitere Verfahren zur Ladungskompensation 57
2.4.5 Schlußfolgerungen 59

3 Defektfreie Kristalle und Oberflächen **61**
3.1 Volumeneigenschaften der Verbindungshalbleiter und Elemente 61
3.1.1 Gallium 61
3.1.2 Indium 63
3.1.3 Arsen 63
3.1.4 Phosphor 64
3.1.5 Galliumarsenid 65
3.1.6 Galliumphosphid 69
3.1.7 Indiumphosphid 70
3.1.8 Wahl des geeigneten *cutoff* 71
3.2 Die volumenterminierte (110)-Oberfläche 72
3.2.1 Aufbau der Oberflächen-Superzelle 73
3.2.2 Konvergenz der Oberflächenenergie mit der Größe der Superzelle . . 74
3.2.3 Absättigung der *slabs* mit Pseudo-Wasserstoff 75
3.3 Die relaxierte und defektfreie (110)-Oberfläche 78
3.3.1 Atomare Struktur 78
3.3.2 Elektronische Struktur 82
3.3.3 Oberflächenenergie 88

4 Punktdefekte auf und nahe der (110)-Oberfläche **91**
4.1 Kationleerstellen 91
4.1.1 Atomare Struktur 92
4.1.2 Elektronische Struktur der Defektzustände 95
4.1.3 Bildungsenergie und Umladungsniveaus 99
4.1.4 Kationleerstellen im Volumen 101
4.1.5 Kationleerstellen nahe der Oberfläche 104
4.2 Anionleerstellen 108
4.2.1 Atomare Struktur 108
4.2.2 Elektronische Struktur der Defektzustände 113
4.2.3 Bildungsenergie und Umladungsniveaus 117
4.2.4 Anionleerstellen im Volumen 118
4.2.5 Anionleerstellen nahe der Oberfläche 120
4.3 Antistrukturdefekte 122
4.3.1 Atomare Struktur der Oberflächen-Antistrukturdefekte 123
4.3.2 Elektronische Struktur der Defektzustände 124
4.3.3 Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaP und InP 126
4.3.4 Antistrukturdefekte im Volumen 128
4.3.5 Antistrukturdefekte nahe der Oberfläche 130
4.4 Adatome und Zwischengitteratome 132
4.4.1 Adatome der beiden Untergitter 132
4.4.2 Zwischengitteratome im Volumen 141
4.4.3 Zwischengitteratome nahe der Oberfläche 143
4.5 Relative Stabilität der Punktdefekte 146

5 Vergleich mit Rastertunnelmikroskopbildern **153**
5.1 Methodische Grundlagen – die Tersoff-Hamann-Näherung 154
5.2 Die defektfreie (110)-Oberfläche 156
5.3 Leerstellen 161
5.3.1 Kationleerstellen 161
5.3.2 Anionleerstellen 165
5.3.3 Leerstellen nahe der Oberfläche 169
5.4 Antistrukturdefekte 172
5.4.1 Anionischer Antistrukturdefekt in der Oberflächenlage 172
5.4.2 Kationischer Antistrukturdefekt in der Oberflächenlage 175
5.4.3 Antistrukturdefekte auf GaP und InP 176
5.5 Adatome 179
5.5.1 Gallium-Adatome 179
5.5.2 Arsen-Adatome 180
5.5.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen 182

Zusammenfassung **185**

Summary **189**

A Defektzustände im Modell starker Bindung **193**
A.1 Leerstellen im Volumen 193
A.2 Leerstellen an der Oberfläche 194
A.3 Antistrukturdefekte 197

Literaturverzeichnis **199**

Danksagung **215**

Veröffentlichungen **217**

Publications **219**

Tabellenverzeichnis

1.1 Rumpfradien der Pseudopotentiale 20

2.1 Neutrale Phosphorleerstelle in GaP 38
2.2 Bildungsenergien und Umladungsniveaus der Phosphorleerstelle in GaP . . 45
2.3 Bildungsenergien und Umladungsniveaus von Akzeptoren in GaP 54

3.1 Kohäsionsenergien von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor 63
3.2 Spinkorrekturen für Ga, In, As und für P. 63
3.3 Kohäsionsenergien und Bildungsenthalpien von GaAs, GaP und InP 66
3.4 Volumen-Bandstruktur von GaAs in der primitiven Zelle 68
3.5 Volumen-Bandstruktur von GaAs in der tetragonalen Zelle 69
3.6 Volumen-Bandstruktur von GaP in der primitiven Zelle 70
3.7 Volumen-Bandstruktur von GaP und InP in der tetragonalen Zelle 71
3.8 Volumen-Bandstruktur von InP in der primitiven Zelle 72
3.9 Relaxation des Pseudo-Wasserstoffs 76
3.10 Oberflächenenergie mit und ohne Pseudo-Wasserstoff 77
3.11 Relaxation der GaAs (110)-Oberfläche 79
3.12 Relaxation der GaP (110)-Oberfläche 81
3.13 Relaxation der InP (110)-Oberfläche 82
3.14 Kovalente Radien der Elemente 83
3.15 Oberflächen-Bandstruktur von GaAs 84
3.16 Oberflächen-Bandlücke von GaAs (110) 85
3.17 Oberflächen-Bandstruktur von GaP 86
3.18 Oberflächen-Bandstruktur von InP 88
3.19 Oberflächenenergie von GaAs, GaP und InP 89

4.1 Atomare Relaxation der Kationleerstelle auf GaAs 93
4.2 Vergleich der Oberflächen-Superzellen für V_{Ga} auf GaAs 94
4.3 Abstände nächster Nachbarn der Galliumleerstelle auf GaAs und GaP . . . 94
4.4 Geometrie der Galliumleerstelle auf GaP 95
4.5 Gallium Volumenleerstellen in GaAs und GaP 102
4.6 Geometrie der neutralen Arsenleerstelle auf GaAs 109
4.7 Abstände nächster Nachbarn der Arsenleerstelle auf GaAs 110
4.8 Geometrie der einfach negativ geladenen Arsenleerstelle auf GaAs 110
4.9 Geometrie der einfach positiv geladenen Arsenleerstelle auf GaAs 111
4.10 Geometrie der Phosphorleerstelle auf GaP 112
4.11 Geometrie der Phosphorleerstelle auf InP 113
4.12 Anion Volumenleerstellen in GaAs und GaP 119
4.13 Geometrie des Arsen-Antistrukturdefekts auf GaAs 123

4.14 Geometrie des Gallium-Antistrukturdefekts auf GaAs 124
4.15 Geometrie des Phosphor-Antistrukturdefekts auf GaP und InP 127
4.16 Geometrie des Gallium-Antistrukturdefekts auf GaP 127
4.17 Volumen-Antistrukturdefekte in GaAs 129
4.18 Geometrie der Gallium-Adatome auf GaAs 134
4.19 Abstände nächster Nachbarn der Adatome auf GaAs 135
4.20 Geometrie der Arsen-Adatome auf GaAs 136
4.21 Volumen Zwischengitteratome in GaAs 142
4.22 Geometrie des Komplexes Ga_{I1} und As_{Ga} auf GaAs 144
4.23 Im STM identifizierte Punktdefekte 151

Abbildungsverzeichnis

2.1 Elektrostatisches Potential in Volumen- und Defekt- bzw. Oberflächenzellen 34
2.2 Bandstruktur der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP 37
2.3 Konvergenz der Bildungsenergie der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP . . 40
2.4 Dispersion und Bildungsenergie der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP . . 41
2.5 Ionisierungsenergie des freien Galliumatoms und Umladungsniveaus der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP 46
2.6 Elektrostatische Potentiale nicht-neutraler Volumen- und Oberflächenzellen 48
2.7 Ladungsdichtedifferenzen der GaP Volumenleerstelle 50
2.8 Bandstruktur von Akzeptoren in GaP 55

3.1 Volumenstruktur von Gallium und Indium 62
3.2 Volumenstruktur von Arsen und Phosphor 64
3.3 Einheitszellen des Zinkblendegitters 65
3.4 Brillouinzonen des Zinkblendegitters 67
3.5 Bandstruktur von GaAs, GaP und InP 67
3.6 Superzelle der (110)-Oberfläche 74
3.7 Oberflächenenergie bei Variation der Dicke der Superzelle 75
3.8 Oberfläche mit Pseudo-Wasserstoff 76
3.9 Geometrie der relaxierten (110)-Oberfläche 79
3.10 Änderung der Oberflächenenergie bei unterschiedlicher Relaxationstiefe . . 80
3.11 Oberflächen-Bandstruktur von GaAs 83
3.12 Oberflächen-Bandstruktur von GaP und InP 87

4.1 Atomare Relaxation der Galliumleerstelle auf GaP 92
4.2 Defektniveaus der Gallium-Oberflächenleerstellen auf GaAs und GaP . . . 96
4.3 Defektzustände der Kationleerstelle auf GaAs 97
4.4 Dispersion der Defektzustände der Oberflächenleerstelle auf GaAs 98
4.5 Bildungsenergie von V_{Ga} auf GaAs und GaP 100
4.6 Bildungsenergie der Volumenleerstellen in GaAs 104
4.7 Bildungsenergie der oberflächennahen Leerstellen in GaAs und GaP 105
4.8 Potentialhyperfläche der Leerstellen in der zweiten Lage 107
4.9 Atomare Relaxation der Phosphorleerstelle auf GaP 108
4.10 Defektniveaus der Anion-Oberflächenleerstellen auf GaAs, GaP und InP . . 114
4.11 Defektzustände der Anionleerstelle auf GaAs 116
4.12 Bildungsenergie der Anion-Oberflächenleerstellen auf GaAs, GaP und InP . 117
4.13 Atomare Relaxation der Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaP 122
4.14 Defektzustände des Anion-Antistrukturdefekts auf GaAs 125
4.15 Defektzustände des Gallium-Antistrukturdefekts auf GaAs 125
4.16 Bildungsenergie der Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaAs 126

4.17 Bildungsenergie der Volumen-Antistrukturdefekte in GaAs 130
4.18 Bildungsenergie der oberflächennahen Antistrukturdefekte in GaAs 131
4.19 Potentialhyperflächen der Adatome auf GaAs (110) 133
4.20 Atomare Relaxation der Gallium-Adatome auf GaAs 133
4.21 Atomare Relaxation der Arsen-Adatome auf GaAs 134
4.22 Defektniveaus der Adatome auf GaAs (110) 136
4.23 Defektzustände der Adatome auf GaAs (110) 137
4.24 Bildungsenergie der Adatome auf GaAs (110) 138
4.25 Diffusionsbarrieren der geladenen Adatome auf GaAs (110) 139
4.26 Bildungsenergie der Volumen Zwischengitteratome in GaAs 142
4.27 Bildungsenergie der Zwischengitteratome in GaAs 143
4.28 Atomare Relaxation der oberflächennahen Zwischengitteratome auf GaAs . 145
4.29 Phasendiagramme der Oberflächen-Punktdefekte auf GaAs 147
4.30 Gleichgewichtskonzentration von Oberflächendefekten 148

5.1 STM-Simulationen GaAs (110)-Oberfläche – negative Probenspannung . . 157
5.2 STM-Simulationen GaAs (110)-Oberfläche – positive Probenspannung . . 160
5.3 STM-Simulationen der Galliumleerstelle auf GaP 161
5.4 Lokale Zustandsdichte und Abstand Probe-Spitze 162
5.5 Experimentelle STM-Bilder der Galliumleerstelle auf GaP 163
5.6 STM-Simulationen der Anionleerstellen 165
5.7 STM-Simulation und Experiment der Anionleerstelle auf InP 167
5.8 Potentialhyperfläche der Anionleerstelle auf InP 168
5.9 STM-Simulation von Leerstellen auf GaP 170
5.10 STM-Simulation und -Experiment von As_{Ga} auf GaAs 172
5.11 Spannungsabhängige Simulation von As_{Ga} auf GaAs 174
5.12 Spannungsabhängige Simulation von Ga_{As} auf GaAs 176
5.13 Spannungsabhängige Simulation von P_{Ga} auf GaP und P_{In} auf InP 177
5.14 STM-Simulation der Gallium-Adatome 180
5.15 Anion-Adatome in STM-Simulation und -Experiment 181

A.1 Defektmodell der Volumenleerstelle 194
A.2 Defektmodell der Oberflächenleerstelle 195
A.3 Defektmodell des Volumen-Antistrukturdefekts 198

Glossar

a_0	Gleichgewichts-Gitterkonstante des Kristalls
$\mathbf{a}_i$	Basisvektoren der Einheitszelle im Ortsraum
$\mathbf{b}_i$	Basisvektoren der Einheitszelle im reziproken Raum
C	Gleichgewichtskonzentration von Punktdefekten
d	Dichte der Dotieratome oder Störstellen im Halbleiter
ΔE_{BV}	Oberflächen-Bandverbiegung
ΔH_{f}	Bildungsenthalpie des Festkörpers
e	Elementarladung $e = 1.6022 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
ϵ_i	Eigenwert des i-ten Zustands im Kohn-Sham-Formalismus
E	Grundzustandsenergie des Festkörpers
E_{coh}	Kohäsionsenergie des Festkörpers
E_{e}	Grundzustandsenergie der Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung
E_{el}	elektrostatisches Potential der Ionen und der elektronischen Ladungsdichte
E_{f}	Bildungsenergie einer Störstelle
E_{Fermi}	chemisches Potential der Elektronen – Fermienergie
E_{ion}	elektrostatische Energie der Ionen
E_{ip}	Ionisierungsenergie des freien Atoms
E_{s}	Energiefunktional der Kohn-Sham-Gleichung
E_{surf}	Oberflächenenergie
$E_{\mathrm{TL},D}^{q,q'}$	Umladungsniveau des Punktdefekts D vom Ladungszustand q nach q'
E_{tot}	Gesamtenergie einer Superzelle
$\hat{F}_{\mathrm{HK}}$	Summe der Operatoren $\hat{T}_{\mathrm{e}}$ und $\hat{V}_{\mathrm{ee}}$
f_i^{occ}	Besetzungszahl des i-ten Zustands
$\mathbf{G}$	Gittervektor im reziproken Raum
G_{f}	Freie Enthalpie
γ	Größe der Oberflächen-Einheitszelle
$\hat{H}$	Hamiltonoperator des Systems aus Elektronen und Ionen
$\hat{H}^{\mathrm{e}}$	elektronischer Hamiltonoperator in der Born-Oppenheimer-Näherung
$\hat{H}^{\mathrm{ion}}$	Hamiltonoperator der Ionen in der Born-Oppenheimer-Näherung
$\hat{H}^{\mathrm{s}}$	Hamiltonoperator der Kohn-Sham-Gleichung
$\mathbf{k}$	Vektor im reziproken Raum
L_i	Zahl der Stützstellen im Ortsraum
M	Gesamtzahl der Ionen
M_Θ	Zahl der Ionen des Elements Θ
m_e	Masse des Elektrons
m_I	Masse des I-ten Ions
$n(\mathbf{r})$	Teilchendichte der Elektronen

$\hat{n}(\mathbf{r})$	Operator der Elektronendichte
$N_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, U)$	integrierte Zustandsdichte in der STM-Simulation
$n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon)$	räumlich aufgelöste Zustandsdichte der Elektronen
n_{dop}	Ladungsträgerkonzentration im dotierten Halbleiter
$n_{\mathrm{g}}(\mathbf{r})$	Gaußladungsdichte der Energiefunktionale
Ω	Volumen der Einheitszelle
ϕ	Vielteilchen-Wellenfunktion der Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung
φ	Einteilchen-Wellenfunktion im Kohn-Sham-Formalismus
φ^{t}	Einteilchen-Wellenfunktion der Tunnelspitze im STM
$\|nlm>$	atomare Pseudowellenfunktionen
Ψ	Vielteilchen-Wellenfunktion der Elektronen und Ionen
ψ	Vielteilchen-Wellenfunktion der Ionen in der Born-Oppenheimer-Näherung
$\mathbf{Q}$	Gittervektor des Bravaisgitters
$\mathbf{r}$	Ortsvektor
$\mathbf{r}_i$	Ortsvektor des i-ten Elektrons
R_c	kovalenter Radius eines Elements
r_{G}	Parameter der Gaußladungsdichte
$\mathbf{R}_I$	Ortsvektor des I-ten Ions
T	Temperatur
$\hat{T}_{\mathrm{e}}$	Operator der kinetischen Energie der Elektronen
$\hat{T}_{\mathrm{ion}}$	Operator der kinetischen Energie der Ionen
$\hat{T}_{\mathrm{s}}$	Operator der kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen im Kohn-Sham-Formalismus
$\boldsymbol{\tau}_I$	Basisvektor des I-ten Ions in der Einheitszelle
μ_C	chemisches Potential der Kationen C
μ_A	chemisches Potential der Anionen A
μ_{CA}	chemisches Potential des Verbindungshalbleiters aus Kationen C und Anionen A
$u_{i,\mathbf{k}}$	gitterperiodischer Anteil einer Blochfunktion
$v_{\mathrm{e-ion}}$	lokales Potential der Elektron-Ion-Wechselwirkung
v_{el}	elektrostatisches Potential $v_{\mathrm{el}} = v_{\mathrm{H}} + v_{\mathrm{e-ion}}$
v_{XC}	Austausch-Korrelations-Potential
$\hat{V}_{\mathrm{ee}}$	Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
$\hat{V}_{\mathrm{eff}}$	effektives Potential der Elektronen
$\hat{V}_{\mathrm{e-ion}}$	Operator der Elektron-Ion-Wechselwirkung
$\hat{V}_{\mathrm{ext}}$	äußeres Potential der Elektronen
$\hat{V}_{\mathrm{H}}$	Hartreepotential der Elektronen
$\hat{V}_{\mathrm{ion}}$	Operator der Ion-Ion-Wechselwirkung
V_{ps}^{l}	nichtlokales Pseudopotential zur Drehimpulsquantenzahl l
$\hat{V}_{\mathrm{s}}$	Operator des Potentials der Kohn-Sham-Gleichung
V_X^q	Leerstelle des Elements X im Ladungszustand q
$\hat{V}_{\mathrm{XC}}$	Austausch-Korrelations-Energie
$w_{\mathbf{k}}$	Gewicht des Punkts $\mathbf{k}$ im reziproken Raum
Z_I	Ladungszahl des I-ten Ions, Rumpfladung eines Pseudopotentials
Z_V	Valenz-Ladungszahl

Einleitung

Verbindungshalbleiter aus den Elementen Aluminium, Gallium und Indium der Gruppe III des Periodensystems mit Phosphor und Arsen aus der Gruppe V bilden neben den Gruppe-IV-Halbleitern aus Silizium oder Germanium die technologisch bedeutendste Familie von Materialien für die Herstellung mikroelektronischer Bausteine. Von den Verbindungshalbleitern ist Galliumarsenid (GaAs) das gebräuchlichste und auch in der Forschung am besten untersuchte Material. Er hat sich allerdings bis heute trotz seiner interessanten Eigenschaften als Basis für integrierte Schaltungen im Bereich von Speichern und Mikroprozessoren gegen die etablierten Bausteine auf der Basis von Silizium (Si) nicht durchsetzen können. Spektakuläre Fehlschläge wie der Bankrott von Cray Computer Corp. im Jahr 1995 bei der Entwicklung der Rechner „Cray3“ und „Cray4“ [1] auf der Basis von GaAs-Prozessoren führten zu dem geflügelten Wort: *Gallium arsenide is the material of the future and it always will be...*

Dagegen werden III-V-Halbleiter seit langem erfolgreich in der Produktion optoelektronischer Bauelemente eingesetzt. Beispiele sind rote (AlGaAs) und grüne (GaP) LED oder Laserdioden im infraroten Spektralbereich für CD- und DVD-Laufwerke. Auch in der optischen Datenübertragung über Glasfaser spielen GaAs-Laserdioden eine große Rolle. Die Anwendungen reichen hier von schnellen *on board* Verbindungen auf Hauptplatinen über LAN-Netzwerke bis zur Datenfernübertragung. Für die Anwendung in farbigen, selbstleuchtenden Displays oder Laser-Projektoren sind III-V-Verbindungen durch die minimal erreichbare Wellenlänge limitiert. In diesem Bereich konzentriert sich die Entwicklung hauptsächlich auf II-VI-Halbleiter, Stickstoff-basierte III-V-Materialien wie GaN sowie auf leuchtende Polymere und Plasma- oder Elektrolumniszenz-Displays [2]. Die weite Verbreitung von Satellitenempfängern zum Rundfunkempfang auf Mikrowellenfrequenzen ist eng mit der Einführung von integrierten Empfänger- und Verstärkerbausteinen auf Basis von GaAs verknüpft. Eine zunehmende Bedeutung gewinnen diese analogen integrierten Schaltungen aus GaAs in der mobilen Datenkommunikation. Dabei werden neben den öffentlichen Netzen zunehmend firmeninterne, kurzreichweitige Applikationen im LAN und in der Vernetzung von Haushaltsgeräten und Computerzubehör ihre Verbreitung finden. Als Beispiel sei hier der Bluetooth-Standard [3] genannt, der drahtlose Daten- und Sprachübertragung im Nahbereich mit einer Trägerfrequenz von 2.4 GHz spezifiziert. Allerdings ist zu erwarten, daß bei diesen Anwendungen neben GaAs Silizium-Germanium-Legierungen (SiGe) eine zunehmende Rolle spielen werden [4]. Im Gegensatz zu Bausteinen aus GaAs lassen sich SiGe-Bauelemente weitgehend mit Hilfe der etablierten Verfahren zur Verarbeitung von Si fertigen. Außerdem bieten sie einfachere Möglichkeiten zur Integration von digitalen und analogen Schaltungen.

All diesen Anwendungen ist gemein, daß sie die spezifischen Eigenschaften der III-V-Halbleiter im Vergleich zu Silizium nutzen. Für optische Bauelemente ist das insbesondere die direkte Bandlücke von GaAs im nahen infraroten Spektralbereich (1.4 eV, 900 nm bei

Raumtemperatur), die sich durch Legieren mit Aluminium zu $Al_{1-x}Ga_xAs$ in einem relativ weiten Bereich einstellen läßt. Dabei wird ausgenutzt, daß AlAs wie GaAs in der Zinkblendestruktur wächst und fast die gleiche Gitterkonstante aufweist. Daher können Heterostrukturen mit einer sehr geringen Defektdichte erzeugt werden, in denen beispielsweise eine optisch aktive Schicht aus GaAs in eine Umgebung aus AlGaAs mit größerer Bandlücke eingebettet wird. Für die Anwendungen im Bereich der Hochfrequenztechnik ist die im Vergleich zu Si um den Faktor 16 geringere Elektronenmasse und damit die größere Ladungsträgerbeweglichkeit entscheidend. Das macht GaAs trotz der wesentlich aufwendigeren Prozeßtechnologie wiederum für zukünftige Mikroprozessoren interessant, da in der Si-Technologie eine weitere Erhöhung der Taktraten nur bei weiterer Verkleinerung der einzelnen Transistoren möglich ist. Schreibt man die bisherige Miniaturisierung fort, so werden dabei in einigen Jahren die Grenzen der optischen Lithographie erreicht. Zudem müssen bei Schichtdicken von nur noch einigen Atomlagen in der Struktur der Bauelemente quantenmechanische Effekte wie das Tunneln von Elektronen durch isolierende Siliziumdioxidschichten berücksichtigt werden.

Die Produktion dieser Bausteine erfordert eine hohe Qualität und Reinheit des Materials. Defekte und Versetzungen können ebenso wie Verunreinigungen die Leistung und Lebensdauer beeinträchtigen. So kann eine hohe Zahl von Punktdefekten die Leitfähigkeit praktisch aufheben. Dieser Effekt wird in der *molecular beam epitaxy* (MBE) ausgenutzt, um bei niedrigen Temperaturen isolierende Schichten zu wachsen, die ähnlich wie SiO in der Siliziumtechnik eingesetzt werden können. In elektrisch oder optisch aktiven Schichten sind diese Eigenschaften natürlich nicht erwünscht. Der Einfluß von Punktdefekten auf die Leitfähigkeit und die Konzentration von Ladungsträgern ist daher ein technologisch sehr relevantes Thema. Bei der Produktion optoelektronischer Bauelemente aus $Al_{1-x}Ga_xAs$ ist die Qualität der Grenzflächen kritisch für die Eigenschaften der Bauteile. Die Untersuchung von Defekten an der Oberfläche ist hier ein erster Schritt zum Verständnis der Eigenschaften der Grenzflächen.

Diese Untersuchungen der grundlegenden mikroskopischen Prozesse beim Wachstum, dem Einbau von Fremdatomen oder bei der Bildung von intrinsischen Defekten tragen zum Verständnis der technologisch bedeutsamen, makroskopischen Eigenschaften wie der Ladungsträgerbeweglichkeit oder der maximal erzielbaren effektiven Dotierung bei. Trotz großer Fortschritte bei der experimentellen wie der theoretischen Forschung beispielsweise bei der Charakterisierung der thermodynamisch stabilen und metastabilen Oberflächen beim Wachstum von Kristallen mit Hilfe der MBE oder bei der Identifikation der elektronischen Eigenschaften von intrinsischen Punktdefekten im Volumen werden noch viele interessante Fragen kontrovers diskutiert. Diese Arbeit soll eine dieser Lücken schließen helfen, indem sie systematisch die Eigenschaften von intrinsischen Punktdefekten auf der (110)-Oberfläche von III-V-Halbleitern untersucht und die Ergebnisse mit denen zu Defekten nahe der Oberfläche und im Volumen vergleicht. Wo dies möglich ist, werden dabei die berechneten Resultate mit experimentellen Ergebnissen kritisch verglichen. Damit erhält man ein recht umfassendes Bild der Defekte auf dieser Oberfläche und insbesondere vom Übergang des Defekts an der Oberfläche zu dem im Volumen.

Eine besondere Bedeutung kommt den Spaltflächen und damit im Fall der III-V-Halbleiter der (110)-Oberfläche durch die *cross sectional tunneling microscopy* (XSTM) zu [5, 6]. Bei diesem Verfahren werden entlang der [001]- oder [111]-Richtung gewachsene Multilagen- oder Quantenstrukturen gespalten und anschließend mit dem Rastertunnelmikroskop entlang des Querschnitts untersucht. Auf diese Weise lassen sich die mikroskopischen Eigenschaften des Volumens, wie die Konzentration und räumliche Verteilung

von Punktdefekten und Versetzungen oder die Struktur von Grenzflächen zwischen verschiedenen Lagen des Kristalls im Ortsraum auflösen. Neben der räumlichen Information des Tunnelstrombildes kann dabei auch mit Hilfe der *scanning tunneling spectroscopy* (STS) oder durch Kombination mit integralen spektroskopischen Methoden die elektronische Struktur des Materials untersucht werden. Um mit diesem Verfahren zuverlässige Erkenntnisse über die Volumeneigenschaften zu erzielen, ist allerdings eine systematische theoretische Untersuchung über die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Defekten im Volumen und an der Spaltfläche unerläßlich. Diese Fragestellung soll hier anhand der wesentlichen intrinsischen Punktdefekte auf drei unterschiedlichen III-V-Halbleitern bearbeitet werden.

Die Rechnungen werden auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt, da mit dieser parameterfreien Methode verläßliche Vorhersagen über die elektronischen Eigenschaften und die Gitterstruktur auf atomarer Ebene möglich sind. Es zeigt sich, daß die Punktdefekte an der Oberfläche und in der zweiten Lage des Kristalls sich stark von den entsprechenden Defekten im Volumen unterscheiden. Das betrifft die atomare Struktur der Umgebung des Defekts ebenso wie die Bildungsenergie, durch die die Defektkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wird, sowie die elektronischen Eigenschaften. Die Untersuchungen zeigen aber auch, daß die Wechselwirkung zwischen Punktdefekten und der (110)-Oberfläche nur eine kurze Reichweite hat. Daher können die beobachteten intrinsischen Punktdefekte bereits in einer Tiefe von wenigen Atomlagen als Volumendefekte betrachtet werden. Dieses Ergebnis ermöglicht die experimentelle Untersuchung von Volumendefekten mit den Methoden der Oberflächenphysik, beispielsweise dem Rastertunnelmikroskop, mit dessen Hilfe charakteristische Eigenschaften von Punktdefekten einige Lagen unter der Oberfläche beobachtet werden können.

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Teile: Im Kapitel 1 werden der Hamiltonoperator des Festkörpers und die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie kurz vorgestellt. Das Kapitel 2 beschäftigt sich mit den thermodynamischen Konzepten zur Berechnung der Bildungsenergien von Punktdefekten. Ein besonderes Augenmerk gilt in den Abschnitten 2.3 und 2.4 dem Einfluß periodischer Randbedingungen auf die Genauigkeit der Bildungsenergien von neutralen und geladenen Defekten. Diese beiden Abschnitte setzen voraus, daß der Leser mit den Grundlagen der Berechnung von Defekten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie vertraut ist. Daher sind sie vor allem für den fortgeschrittenen Leser gedacht. Sie sind für das Verständnis der folgenden Kapitel nicht unbedingt notwendig und können auch im Anschluß gelesen werden.

Die Kapitel 3–5 dienen der Vorstellung der Ergebnisse. Dabei werden systematisch zuerst die Volumeneigenschaften der Verbindungshalbleiter und Elemente (Abschnitt 3.1) und die defektfreie Oberfläche (Abschnitte 3.2, 3.3) diskutiert, um darauf aufbauend die Eigenschaften der drei Gruppen intrinsischer Punktdefekte in den Abschnitten 4.1 – 4.4 zu entwickeln. Diese Ergebnisse ermöglichen die Diskussion der relativen Stabilität und der Konzentration von Defekten im thermodynamischen Gleichgewicht im Abschnitt 4.5. Schließlich folgt im Kapitel 5 ein systematischer Vergleich der verfügbaren Ergebnisse aus Rastertunnelexperimenten mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Bildern von Punktdefekten zeigt dabei anschaulich die Genauigkeit der Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Gleichzeitig erweisen sich diese Simulationen als sehr hilfreich bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse, und erst der Vergleich von Rechnung und Messung erlaubt in vielen Fällen eine zuverlässige Analyse der atomaren und elektronischen Struktur der Punktdefekte.

Introduction

Compound semiconductors formed by the group III elements Gallium and Indium, and by the group V elements Phosphorus and Arsenic, are together with the group IV elements Silicon and Germanium, among the technologically most outstanding semiconductor materials for microelectronic applications. Among the compound semiconductors, Gallium Arsenide (GaAs) is the most frequently used and also a major part of fundamental research is carried out for this material. Despite the interesting properties of GaAs for the production of integrated circuits for memory devices and processors, Silicon is still the most dominant material in this field. Startling fiascos like the failure of Cray Computer Corp. while constructing the machines 'Cray3' and 'Cray4' based on GaAs integrated circuits in 1995 [1], promoted the familiar quotation: Gallium arsenide is the material of the future and it always will be...

Despite these failures, III-V semiconductors are common and successful in the fabrication of optoelectronic devices, e.g for red (GaAs) and green (GaP) LED or laser diodes in the infrared spectrum, frequently used for CD and DVD drives. Also fiber based data transport relies on GaAs laser diodes. Applications in this field include fast on board channels on motherboards, as well as LAN up to intercontinental connections. For applications in light emitting color displays or laser projection the minimal possible wavelength of III-V materials sets a hard limit. Research in this field concentrates on II-VI materials, nitride based semiconductors like GaN, as well as light emitting polymers and displays based on plasma emission or electro luminescence [2]. The widespread use of satellite receivers for television and radio is closely related to the introduction of integrated receiver and amplifier devices based on GaAs and operating at microwave frequencies. These analog integrated circuits also become very important in mobile communication. This includes public networks such as cell phones as well as short ranged networks used in LAN, or for wireless communication with computer accessories or domestic equipment. One example for this is the Bluetooth [3] specification for wireless data and voice connections reaching a few meters at a frequency of 2.4 GHz. One competitor for GaAs in this field are Silicon Germanium alloys (SiGe) [4]. Production of devices based on SiGe profits from the well established techniques used in Silicon based processing. They also offer the possibility to integrate more easily analog and digital circuits on one chip.

All these applications make use of the specific properties of III-V semiconductors as compared to Silicon. In optoelectronic applications this is mainly the direct bandgap of GaAs in the near infrared spectrum (1.4 eV, 900 nm at room temperature) which might be modified in a relatively wide range by alloying with Aluminum to produce $Al_{1-x}Ga_xAs$. Growing these alloys is possible because both materials condense in the zincblende structure at nearly the same lattice constant. This makes it easy to produce heterostructures showing a low concentration of defects and in which, e.g., an optically active layer of GaAs is embedded in AlAs which has a wider band gap. GaAs is of interest for high frequency

applications because of it's electron effective mass, which is 16 times lower as compared to Silicon. Thus the mobility of carriers is greatly enhanced. This make GaAs again a prospective candidate for the production of future integrated circuits despite it's technologically more elaborate treatment. In Silicon technology, further boosting of clock times demand further structural miniaturization which is limited by optical lithography. Here ultimate limits come into sight when past progress is extended to future developments. In addition, with just a few atom thick layers in microelectronic structures, quantum mechanical effects like tunneling of electrons through insulating Silicon Oxide layers come into play.

Production of GaAs devices is only possible if high standards in the materials quality and purity are matched. Defects, dislocations or impurities affect the performance and lifetime of devices. As an example, a high number of impurities will result in high resistance. Molecular beam epitaxy (MBE) profits from this effect when growing insulating layers at low temperatures that show properties similar to Silicon Oxides in Silicon technology. When producing electrically or optically active layers, high resistivity is of course not aimed for. Therefore the impact of point defects on resistivity and the concentration of carriers is of great important in GaAs technology. In the production of optoelectronic devices made from $Al_{1-x}Ga_xAs$ material, the quality of the interfaces is of crucial importance. Investigating defects at surfaces is a first step to the understanding of the properties of interfaces.

Thus, examining the fundamental microscopic processes in growth, incorporation of impurities, or the formation of intrinsic defects, provides the basis for understanding the technologically relevant properties such as carrier mobility or the maximum effective doping that is possible in a device. Despite the significant progress made both in experimental and theoretical research, many interesting questions are still under debate. These include e.g. the characterization of thermodynamically stable and metastable surfaces in MBE growth of crystals or the identification of the electronic properties of intrinsic bulk defects. This work aims at contributing to one of these questions by investigating in a systematic way, the properties of intrinsic point defects at the (110) surface of III-V semiconductors and by comparing the results to those for defects near the surface and in a bulk environment. Wherever possible, the calculations are compared to experimental results. This gives a relatively broad overview of the defects on this surface, and specifically, of the changes defects undergo when changing from the surface to the bulk.

Cleavage surfaces, and thus the (110) surface of III-V semiconductors, are of special interest because of cross sectional tunneling microscopy (XSTM) [5, 6]. In this experimental technique, multilayer or quantum structures that are grown in the [001] or [111] direction, are cleaved and then examined at the exposed surface with the scanning tunneling microscope. Therefore, microscopic bulk features like the concentration and spacial arrangement of point defects and dislocations, or the structure of interfaces might be examined in real space. In addition to the spacial information provided by the tunneling image, scanning tunneling spectroscopy (STS) or a combination with integrated spectroscopical methods might be used to investigate the electronic structure of the material. In order to derive reliable information of the bulk structure from these experiments, a systematic theoretical study of the similarities and differences between defects in bulk and at the surface is mandatory. These questions are addressed in this work focusing on the most important intrinsic point defects on three different III-V materials.

The calculations employ density functional theory. This first principles method is suitable for obtaining reliable predictions on the electronic properties and the crystal

structure on an atomic level. As a result of the calculations the point defects at the surface and in the second layer differ significantly from their bulk counterparts. This holds for the atomic structure of the defects' environment as well as for formation energies defining the concentration of defects in thermodynamic equilibrium, and for the electronic structure. The investigations also show that the interaction between point defects and the surface is only of short range. Therefore intrinsic point defects located a few atomic layers below the surface might already be considered as bulk defects. This result allows for the experimental examination of bulk defects employing surface science techniques such as the scanning tunneling microscopy which shows characteristic features of point defects located a few layers below the surface.

This thesis is divided into five parts: Chapter 1 is dedicated to the introduction of the Hamilton operator for solid state systems and to the basics of density functional theory. In chapter 2 the thermodynamical concepts for the calculation of formation energies of point defects are discussed. Special emphasis is put on the consequences of employing periodic boundary conditions in the calculation of formation energies of neutral and non-neutral defects in sections 2.3 and 2.4. These sections rely on a reader that is familiar with the concepts of calculating defects within density functional theory. They are therefore primarily intended for readers specialized in this field. But they are not mandatory for the following chapters and might be skipped when first reading.

In the chapters 3−5 all results are presented. Bulk properties of the semiconductors and their constituent elements in section 3.1 are followed in a systematic way by the properties of clean surfaces in sections 3.2 and 3.3. Sections 4.1 − 4.4 are dedicated to the different point defects at the surface. These results are the basis for discussing the relative stability and concentration of defects in thermodynamical equilibrium in section 4.5. The final chapter 5 presents a systematic comparison of experimental scanning tunneling microscopy images with the results of these calculations. Comparing experimental and simulated images shows very clearly how accurate density functional theory calculations are. The simulations are also very useful for the interpretation of experimental data. In many cases only the combination of simulation and experiment allows for a reliable analysis of the atomic and electronic structure of point defects.

Time and budget limits make it impossible to offer a full translation of this document at the moment. The non-German speaking reader, familiar with density functional theory calculations of semiconductor materials, might profit from the figures and tables which are at least partly self-explanatory. Please also have a look at the English summary and the publication list at the end of this document. The articles listed there highlight some of the most important results of the work summarized in this thesis and are published in the English language.

Kapitel 1

Methodische Grundlagen

Ein quantenmechanisches System aus N Elektronen, die sich in einem durch M Ionen definierten Potential bewegen, wird im stationären und nichtrelativistischen Fall durch eine Lösung der Schrödingergleichung beschrieben [7]. Der zugehörige Hamiltonoperator berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen sowie der Elektronen und Ionen untereinander und die kinetische Energie der Teilchen. Die Lösungsfunktion der Gleichung hängt deshalb von den Koordinaten aller Elektronen und Ionen ab. Die rasch zunehmende Komplexität dieser Vielteilchenwechselwirkung erschwert die Berechnung von Systemen mit mehr als einigen wenigen Atomen, und analytische Lösungen lassen sich nur für die einfachsten Systeme finden. In diesem Kapitel wird kurz zusammengefaßt, wie die Schrödingergleichung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in eine numerisch beherrschbare Form gebracht werden kann, in der die parameterfreie Berechnung von Festkörpereigenschaften möglich ist.

Der Einführung der Prinzipien der Dichtefunktionaltheorie in den Abschnitten 1.1 und 1.2 folgt eine kurze Darstellung der Entwicklung der Lösungsfunktion in der Basis ebener Wellen und des Konzepts der Pseudopotentiale im Abschnitt 1.3. Der folgende Abschnitt 1.4 beschäftigt sich mit der Darstellung der Funktionale der Gesamtenergie und der Kräfte sowie dem iterativen Verfahren zur numerischen Lösung der Gleichungen.

1.1 Der Hamiltonoperator des Festkörpers

Der Ausgangspunkt zur nichtrelativistischen, quantenmechanischen Beschreibung eines Festkörpers ist der Hamiltonoperator $\hat{H}$ eines Systems aus M Ionen mit den Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ und N Elektronen an den Positionen $\{\mathbf{r}_i\}$:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{ion}} + \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ion}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{e-ion}} \quad . \tag{1.1}$$

Dabei bezeichnen $\hat{T}_{\text{ion}}$ und $\hat{T}_{\text{e}}$ die Operatoren der kinetischen Energie von Ionen und Elektronen, die in der Ortsdarstellung und bei Verwendung atomarer Einheiten [8] folgende Form annehmen:

$$\hat{T}_{\text{ion}} = -\sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I} \nabla^2_{\mathbf{R}_I^2} \; ; \; \hat{T}_{\text{e}} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla^2_{\mathbf{r}_i^2} \quad . \tag{1.2}$$

Hierbei ist m_I die Masse des I-ten Ions. Die restlichen Operatoren definieren die Wechselwirkung der Ionen ($\hat{V}_{\text{ion}}$), der Elektronen ($\hat{V}_{\text{ee}}$) sowie die Elektron-Ion-Wechselwirkung

($\hat{V}_{\text{e-ion}}$). Diese Anteile werden vollständig durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen mit den Ladungszahlen $\{Z_I\}$ beschrieben:

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1,j=1 \\ i \neq j}}^{N,N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \; ; \; \hat{V}_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{I=1,J=1 \\ I \neq J}}^{M,M} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \; ; \; \hat{V}_{\text{e-ion}} = - \sum_{I=1,i=1}^{M,N} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad . \tag{1.3}$$

Die Lösungsfunktion der stationären Schrödingergleichung mit diesem Hamiltonoperator,

$$(\hat{H} - E)\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = 0 \quad , \tag{1.4}$$

beschreibt den Grundzustand des Vielteilchensystems in Abhängigkeit von $3M + 3N$ Koordinaten.

Für sehr einfache Probleme und geeignete Randbedingungen läßt sich diese Gleichung analytisch lösen, z.B. für das Wasserstoffatom mit $N = M = 1$ und $Z_1 = 1$ [9]. Dagegen ist sie für größere Systeme wie die Oberflächen von Festkörpern auch numerisch nicht mehr zu handhaben. Es müssen daher geeignete Näherungen und Verfahren gefunden werden, mit denen sich Gl. (1.4) in eine lösbare Form überführen läßt.

Eine wesentliche Vereinfachung erhält man durch die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung der Gleichung. Sie beruht auf einem Separationsansatz der Lösungsfunktion Ψ in einen ionischen Anteil ψ und eine Funktion der Elektronen ϕ. Die beiden Funktionen sind jeweils normiert:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rightarrow \psi(\{\mathbf{R}_I\})\phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \tag{1.5}$$

$$\int \overline{\psi}\psi \, d\mathbf{R}_1 ... d\mathbf{R}_M = 1 \; ; \; \int \overline{\phi}\phi \, d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N = 1 \quad . \tag{1.6}$$

Der elektronische Anteil hängt dann nur noch parametrisch und nicht mehr explizit von den ionischen Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ ab. Damit zerfällt der Hamiltonoperator (1.1) in einen elektronischen Anteil $\hat{H}^{\text{e}}$, einen ionischen Anteil $\hat{H}^{\text{ion}}$ und einen Kopplungsterm $\hat{H}^{\text{e-ion}}$, der auf ψ und ϕ wirkt:

$$\hat{H}^{\text{e}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{e-ion}} \; ; \; \hat{H}^{\text{ion}} = \hat{T}_{\text{ion}} + \hat{V}_{\text{ion}} \tag{1.7}$$

$$\hat{H}^{\text{e-ion}} = - \sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I} (\nabla^{\phi 2}_{\mathbf{R}_I^2} + 2\nabla^{\psi}_{\mathbf{R}_I} \nabla^{\phi}_{\mathbf{R}_I}) \quad . \tag{1.8}$$

Die adiabatische Näherung besteht nun darin, den Term $\hat{H}^{\text{e-ion}}$ zu vernachlässigen. Mathematisch läßt sich diese Näherung mit dem Massenverhältnis von Elektronen und Ionen begründen, aufgrund dessen die Erwartungswerte von $\hat{H}^{\text{e-ion}}$ klein im Vergleich zu den beiden anderen Anteilen sind. Physikalisch liegt der Näherung die Vorstellung zugrunde, daß die Elektronen den Bewegungen des Festkörpergitters oder denen der Ionen eines Moleküls adiabatisch folgen. Für die Fragestellungen dieser Arbeit, die sich auf den Grundzustand von Defekten an Festkörperoberflächen beziehen, bedeutet die adiabatische Näherung keine Einschränkung. Zur Beschreibung nicht-adiabatischer Prozesse, bei denen die elektronischen Zustände an die Phononen des Gitters koppeln, ist sie natürlich nicht geeignet [10]. Beispiele hierfür sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen in kondensierten Edelgasen oder die BCS-Theorie der Supraleitung, die auf der Kopplung von Elektronen mit Phononen basiert [11].

Mit der Normierungsbedingung Gl. (1.6), erhält man die separierten Schrödingergleichungen der Elektronen und Ionen:

$$(\hat{H}^{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{e}})\phi = 0 \; ; \; (\hat{H}^{\mathrm{ion}} + E_{\mathrm{e}} - E)\psi = 0 \quad . \tag{1.9}$$

Dabei besteht über den Term $\hat{V}_{\mathrm{e-ion}}$ eine parametrische Abhängigkeit der elektronischen Gesamtenergie E_{e} von den Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$. Die beiden Gleichungen müssen daher konsistent gelöst werden.

Ein weiterer Schritt zur Vereinfachung der Gleichungen besteht darin, die ionische Schrödingergleichung durch eine klassische Bewegungsgleichung für M punktförmige Teilchen $\mathbf{R}_I$ mit Massen m_I zu ersetzen. Diese Näherung ist für typische Ionen des Festkörpers wie die hier betrachteten Elemente der Gruppen III und V im allgemeinen ohne Einschränkung möglich. Dagegen wird man beispielsweise bei der Berechnung der Streuung von Wasserstoff an Festkörperoberflächen die quantenmechanischen Eigenschaften des Ions nicht vernachlässigen können [12, 13]. Die im Unterabschnitt 1.4.3 näher diskutierten Kräfte auf das I-te Ion sind als Ableitungen der Summe der Coulomb-Wechselwirkungen der Massenpunkte, E_{ion}, und der elektronischen Gesamtenergie E_{e} definiert:

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I}(E_{\mathrm{ion}} + E_{\mathrm{e}}) \quad . \tag{1.10}$$

Die durch die Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ parametrisierte Potentialhyperfläche $(E_{\mathrm{ion}} + E_{\mathrm{e}})(\{\mathbf{R}_I\})$ wird auch als Born-Oppenheimer-Fläche bezeichnet. Die Minima dieser Fläche geben stabile oder metastabile Zustände an, der Grundzustand des Systems befindet sich am globalen Minimum. Ein notwendiges Kriterium bei der Berechnung des Grundzustands ist daher das Verschwinden der Kräfte $\mathbf{F}_I$. Das hier benutzte Verfahren zur Behandlung der ionischen Freiheitsgrade wird im Unterabschnitt 1.4.3 vorgestellt. Für die Berechnung des Grundzustands läßt sich folgendes Verfahren skizzieren:

- Durch die Lösung des elektronischen Hamiltonoperators (1.9 a) bei gegebenen Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ erhält man die elektronische Gesamtenergie $E_{\mathrm{e}}(\{\mathbf{R}_I\})$.
- Die Positionen der Ionen werden dann mit Hilfe der in Gl. (1.10) definierten Kräfte optimiert.
- Für die neuen Koordinaten läßt sich ein neuer Punkt auf der Born-Oppenheimer-Fläche berechnen. Das Verfahren wird solange fortgesetzt, bis das globale Minimum ausreichend approximiert ist.

Der wesentliche Punkt ist nun, ein effizientes und genaues Verfahren für die Lösung des elektronischen Anteils der Gl. (1.9) bereitzustellen. Ein solches Verfahren bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche die Berechnung von E_{e} als Funktional der Elektronendichte $\mathrm{n}(\mathbf{r})$ über einen Einteilchen-Formalismus ermöglicht. Sie wird im nächsten Abschnitt eingeführt.

1.2 Dichtefunktionaltheorie in der Näherung der lokalen Dichte

Die Berechnung des Grundzustands eines Festkörpers wird durch die Born-Oppenheimer-Näherung wesentlich vereinfacht. Dennoch kann die Schrödingergleichung der Elektronen im allgemeinen nicht direkt gelöst werden. Die Strategien zur Berechnung der elektronischen Gesamtenergie E_e zerfallen in drei Gruppen: Zum einen kann die elektronische Vielteilchen-Wellenfunktion ϕ durch einen geeigneten Ansatz als Kombination von Einteilchenfunktionen genähert werden. Beispiele hierfür sind die Hartree- [14] und die Hartree-Fock-Methode [15, 16] sowie die darauf aufbauenden Theorien des *tight binding* oder der *configuration interaction* [17]. *Variational quantum Monte Carlo* Methoden berechnen eine Näherung von ϕ mit Hilfe eines statistischen Verfahrens [18]. Schließlich kann E_e ohne explizite Darstellung von ϕ mit einem Minimum von Freiheitsgraden direkt als Funktional der elektronischen Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ berechnet werden. Auf dieser Idee beruht die Dichtefunktionaltheorie (DFT).

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Theoreme der DFT kurz skizziert und die notwendigen Näherungen, durch die die Gleichungen in eine numerisch lösbare Form überführt werden, diskutiert werden. Die Darstellung folgt dabei im wesentlichen der von Dreizler und Gross [19]. Eine Einführung in die DFT findet sich beispielsweise auch in den Übersichtsartikeln von Jones und Gunnarsson [20], Scherz und Scheffler [21] oder in dem Buch von Lundqvist und March [22].

1.2.1 Das Variationsprinzip für die Teilchendichte

Die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ der elektronischen Vielteilchenwellenfunktion ϕ als Lösung von Gl. (1.9) ist als Erwartungswert des Dichteoperators $\hat{n}(\mathbf{r})$ definiert:

$$n(\mathbf{r}) \;=< \phi|\hat{n}(\mathbf{r})|\phi >= \sum_{i=1}^{N} \int \overline{\phi}\; \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})\; \phi\; d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N \quad . \tag{1.11}$$

Damit läßt sich der Erwartungswert des Operators der Elektron-Ion-Wechselwirkung als Integral über die Dichte und ein lokales externes Potential $v_\mathrm{e-ion}$ vereinfachen:

$$\begin{aligned} V_\mathrm{e-ion} &= < \phi|\hat{V}_\mathrm{e-ion}|\phi >= \int \overline{\phi}\; \hat{V}_\mathrm{e-ion}\; \phi\; d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N \\ &= \int n(\mathbf{r}) v_\mathrm{e-ion}(\mathbf{r})\; d\mathbf{r} \qquad (1.12) \\ v_\mathrm{e-ion}(\mathbf{r}) &= -\sum_{I=1}^{M} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad . \qquad (1.13) \end{aligned}$$

Den Ausgangspunkt für die Berechnung von E_e durch Variation von n bilden zwei Sätze, die erstmals von Hohenberg und Kohn [23] unter der Voraussetzung, das ϕ nicht entartet ist [24], aufgestellt und bewiesen wurden:

Satz 1: Die elektronische Gesamtenergie als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators ist ein Funktional der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$, d.h. es existiert eine Abbildung D mit:

$$D : n(\mathbf{r}) \rightarrow E_\mathrm{e} = E_\mathrm{e}[n] \quad . \tag{1.14}$$

Mit der Zerlegung von $\hat{H}^e$ in einen elektronischen Anteil $\hat{F}_{\mathrm{HK}} = \hat{T}_{\mathrm{e}} + \hat{V}_{\mathrm{ee}}$ und die nur lokal von der Dichte abhängige Elektron-Ion-Wechselwirkung $V_{\mathrm{e-ion}}$ erhält man mit Gl. (1.12) folgende Darstellung dieses Funktionals:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{e}}[n(\mathbf{r})] &= \int \overline{\phi}\ \hat{H}^e\ \phi\ d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N \\ &= \int \overline{\phi}\ \hat{F}_{\mathrm{HK}}\ \phi\ d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N + \int n(\mathbf{r}) v_{\mathrm{e-ion}}(\mathbf{r})\ d\mathbf{r} \\ &= F_{\mathrm{HK}}[n] + V_{\mathrm{e-ion}}[n] \quad . \end{aligned} \tag{1.15}$$

Dabei ist das Funktional F_{HK} universal in dem Sinne, daß es nicht explizit von dem äußeren Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ abhängt. Weiter läßt sich zeigen, daß für geeignete Dichten n das Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ bis auf eine additive Konstante eindeutig festgelegt ist [27].

Satz 2: Das Funktional $E[n'(\mathbf{r})]$ über alle geeigneten Dichten n' nimmt für die Grundzustandsdichte n sein Minimum an:

$$E_{\mathrm{e}} = E_{\mathrm{e}}[n] = \min_{n'}\ E[n'] \ ;\ E[n'] > E[n] \text{ für } n' \neq n \quad . \tag{1.16}$$

Damit ist ein Variationsprinzip für die Elektronendichte aufgestellt, das im Prinzip die Bestimmung von n für ein gegebenes äußeres Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ ermöglicht. Allerdings sagen die Sätze nichts über die Existenz einer expliziten Form von F_{HK} aus. Tatsächlich existiert eine solche Darstellung nicht für Systeme von physikalischem Interesse. Mit Hilfe der Theorie von Kohn und Sham ist es aber möglich, physikalisch sinnvolle und für viele Anwendungen hinreichend genaue Näherungen für F_{HK} anzugeben und gleichzeitig ein numerisch beherrschbares Verfahren zur Berechnung von n für eine Vielzahl von Potentialen $v_{\mathrm{e-ion}}$ zu entwickeln.

1.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Das Funktional F_{HK} enthält neben der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen die kinetische Energie sowie die Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung des Vielteilchensystems. Die Idee der Theorie von Kohn und Sham [28] besteht darin, die Dichte mit Hilfe eines fiktiven Systems ($\hat{H}^{\mathrm{s}}$,$\{\varphi_i\}$,n_{s}) nicht wechselwirkender Teilchen mit Einteilchen-Wellenfunktionen $\{\varphi_i\}$ zu berechnen. Der Hamiltonoperator dieses Systems läßt sich als Summe des Operators der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Teilchen $\hat{T}_{\mathrm{s}}$ und einem Potentialoperator $\hat{v}_{\mathrm{s}}$ darstellen:

$$\hat{H}^{\mathrm{s}} = \hat{T}_{\mathrm{s}} + \hat{v}_{\mathrm{s}} \quad . \tag{1.17}$$

Aufgrund der beiden Sätze von Hohenberg und Kohn existiert für diesen Operator ein Energiefunktional E_{s}, das nur von der Dichte n_{s} bestimmt ist:

$$E_{\mathrm{s}}[n_{\mathrm{s}}] = T_{\mathrm{s}}[n_{\mathrm{s}}] + V_{\mathrm{s}}[n_{\mathrm{s}}] = T_{\mathrm{s}}[n_{\mathrm{s}}] + \int v_{\mathrm{s}}\ n_{\mathrm{s}}(\mathbf{r})\ d\mathbf{r} \quad . \tag{1.18}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Funktionen $\{\varphi_i\}$ orthonormiert sind und der Grundzustand nicht entartet ist, zerfällt $\hat{H}^{\mathrm{s}}$ in N Einteilchengleichungen, die Kohn-Sham-Gleichungen. Nach Definition ist der Operator der kinetischen Energie $\hat{T}_{\mathrm{s}}$ dieses Systems diagonal. Gleichzeitig ergibt sich eine einfache Darstellung von n_{s}:

$$
\begin{aligned}
(\hat{H}^{\mathrm{s}} - \epsilon_i)\varphi_i &= 0 \leftrightarrow (\hat{T}_{\mathrm{s}} + \hat{v}_{\mathrm{s}} - \epsilon_i)\varphi_i = 0 && (1.19)\\
< \varphi_i|\hat{T}_{\mathrm{s}}|\varphi_j > &= -\frac{1}{2} < \varphi_i|\nabla^2|\varphi_j > \delta_{ij} && (1.20)\\
n_{\mathrm{s}}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i^2(\mathbf{r})| \quad . && (1.21)
\end{aligned}
$$

Die wesentliche Annahme von Kohn und Sham ist nun, daß die Dichte n_{s} auch für ein System wechselwirkender Elektronen mit nicht-entartetem Grundzustand ein Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ definiert. Man erhält dann mit $n = n_{\mathrm{s}}$ durch Variationsableitung der Funktionale E_{s} (Gl. 1.18) und E_{e} (Gl. 1.15) nach n eine Beziehung zwischen $\hat{F}_{\mathrm{HK}}$ und v_{s}:

$$
\begin{aligned}
v_{\mathrm{s}}([n],\mathbf{r}) &= v_{\mathrm{e-ion}}(\mathbf{r}) + v_{\mathrm{H}}([n],\mathbf{r}) + v_{\mathrm{XC}}([n],\mathbf{r}) && (1.22)\\
v_{\mathrm{H}}([n],\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta n} V_{\mathrm{H}}[n] && (1.23)\\
&= \frac{\delta}{\delta n}\frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\\
&= \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}'\\
v_{\mathrm{XC}}([n],\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta n} V_{\mathrm{XC}}[n] && (1.24)\\
&= \frac{\delta}{\delta n}(F_{\mathrm{HK}}[n] - T_{\mathrm{s}}[n] - V_{\mathrm{H}}[n]) \quad .
\end{aligned}
$$

Die ersten beiden Anteile des Potentials – das äußere Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ und das sog. Hartreepotential v_{H}, das die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit einer Ladungsdichte beschreibt – sind als Funktionen von $\mathbf{r}$ und der Dichte n explizit gegeben. Die in diesen Termen sowie T_{s} nicht enthaltenen Anteile sind im Austausch-Korrelations-Potential v_{XC} als Funktional der Teilchendichte zusammengefaßt. Mit $v_{\mathrm{XC}} \equiv 0$ erhält man aus der Gl. (1.19) die Gleichungen der Hartree-Theorie [14]. Man vernachlässigt dann vor allem die Austauschwechselwirkung der Elektronen, d.h. die Lösungsfunktionen verletzen das Pauli-Prinzip. Allerdings enthält v_{XC} noch zusätzliche Anteile aufgrund der Coulomb-Korrelation des Vielteilchensystems. Die Genauigkeit einer Dichtefunktionalrechnung hängt daher von der gewählten Näherung für das Austausch-Korrelations-Potential ab.

Das Funktional E_{e} läßt sich schließlich mit den Gl. (1.19) und (1.22) aus der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen berechnen:

$$
E_{\mathrm{e}}[n] = T_{\mathrm{s}}[n] + V_{\mathrm{e-ion}}[n] + V_{\mathrm{H}}[n] + V_{\mathrm{XC}}[n] \quad . \qquad (1.25)
$$

Die Eigenwerte ϵ_i gehen in das Energiefunktional $E_{\mathrm{e}}[n]$ nicht direkt ein. Durch Substitution von $T_{\mathrm{s}}[n]$ mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichungen Gl. (1.19) erhält man eine alternative Darstellung von Gl. (1.25), in der $E_{\mathrm{e}}[n]$ als Summe der Eigenwerte und der durch die Dichte festgelegten Potentiale zu berechnen ist [29]:

$$
E_{\mathrm{e}}[n] = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - V_{\mathrm{H}}[n] + V_{\mathrm{XC}}[n] - \int n(\mathbf{r})\; v_{\mathrm{XC}}([n],\mathbf{r})\; d\mathbf{r} \quad . \qquad (1.26)
$$

In dieser Darstellung muß das Funktional $V_{\mathrm{e-ion}}[n]$ nicht berechnet werden. Die Wechselwirkung mit dem äußeren Potential wird indirekt über die Eigenwerte und die Dichte berücksichtigt.

1.2.3 Die Näherung der lokalen Dichte

Die Gleichungen von Kohn und Sham ermöglichen die Berechnung des Energiefunktionals unter der Voraussetzung, daß eine Darstellung von V_{XC} angegeben werden kann. Die heute gebräuchlichste Näherung für V_{XC} ist die der lokalen Dichte (*local density approximation*, LDA). Dabei wird das Funktional lokal durch das Austausch-Korrelations-Funktional des homogenen Elektronengases der Dichte n – $\epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}(n(\mathbf{r}))$ – genähert:

$$V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\ v_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}(n(\mathbf{r}))\ d\mathbf{r} \quad . \tag{1.27}$$

In der LDA wird ausgenutzt, daß im Gegensatz zu Systemen mit nicht konstanter Dichte im Falle des homogenen Elektronengases V_{XC} aus Quanten-Monte-Carlo Rechnungen beliebig genau bestimmt werden kann [30]. Außerdem lassen sich für die Grenzfälle hoher und niedriger Dichte analytische Darstellungen finden [19]. Im Grenzfall konstanter Dichte ist also $V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}$ ein exaktes Funktional. Aber auch für die Berechnung von nicht homogenen Systemen erweist sich die LDA als gut geeignet. Eine ausführliche Diskussion der LDA sowie weitergehender Theorien zur Näherung von $V_{\mathrm{XC}}[n]$ findet sich beispielsweise bei Dreizler und Gross [19]. Es zeigt sich, daß z.B. die Berücksichtigung des Gradienten der Ladungsdichte bei der Darstellung von V_{XC} im Rahmen der GGA (*generalized gradient approximation*) nicht unbedingt zu einer exakteren Beschreibung führt. Welche Darstellung von V_{XC} für ein gegebenes System die geeignete ist, muß im Einzelfall überprüft werden [31, 32, 33]. Für die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien und der Bildungsenergien von Störstellen wie auch von Eigenschaften der (110)-Oberfläche der hier behandelten III-V-Halbleiter hat sich die LDA als gut geeignet erwiesen. Es wird daher auch aus Gründen der Vergleichbarkeit mit bisherigen Rechnungen und des numerischen Aufwands darauf verzichtet, andere Austausch-Korrelations-Funktionale als die LDA zu testen.

1.3 Entwicklung nach ebenen Wellen und Pseudopotentiale

Die numerische Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (1.19) setzt die Entwicklung der Funktionen $\{\varphi_i\}$ in einer geeigneten Basis voraus. Geeignet heißt in diesem Zusammenhang, daß die Basisfunktionen das physikalische System möglichst gut darstellen sollen und gleichzeitig eine effiziente numerische Behandlung der Gleichungen ermöglichen. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Wahl der Randbedingungen zu. Zur Berechnung der Volumeneigenschaften von Kristallen wird man im allgemeinen periodische Randbedingungen wählen, mit denen sich ein unendlicher Kristall durch eine Zelle mit wenigen Ionen exakt darstellen läßt. In einem solchen System sind die $\{\varphi_i\}$ Blochfunktionen auf einem Bravaisgitter mit den Basisvektoren $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, dem Volumen $\Omega = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)\mathbf{a}_3$ und den Gittervektoren $\{\mathbf{Q}\} = \{\sum_{I=1}^{3} l_I \mathbf{a}_I\}$:

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ mit } u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{Q}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad . \tag{1.28}$$

Die Vektoren $\mathbf{k}$ gehören zur ersten Brillouinzone des reziproken Gitters mit den Gittervektoren $\{\mathbf{G}\}$. Für die Berechnung eines perfekten Kristalls ohne Oberflächen stellen periodische Randbedingungen keine Näherung dar. Zur Beschreibung von Defekten, Kristallen mit Oberflächen, amorphen Materialien oder Flüssigkeiten können sie angewandt werden, wenn man eine sogenannte Superzelle einführt. Das ist eine hinreichend große Einheitszelle, in der beispielsweise ein Punktdefekt in einen Ausschnitt des Kristalls eingebettet ist. Der Fehler, der bei diesem Verfahren durch die Wechselwirkung der nichtperiodischen Struktur mit ihren Bildern in benachbarten Superzellen gemacht wird, wird im Kapitel 2 anhand konkreter Beispiele diskutiert.

Prinzipiell können die gitterperiodischen Funktionen $\{u_{i,\mathbf{k}}\}$ nach jeder Basis entwickelt werden, welche die Bedingungen der Periodizität, Orthonormalität und Vollständigkeit erfüllt. Wichtige Beispiele sind *augmented plane waves* [34] und die daraus entwickelten *linearized augmented plane waves* (LAPW) [35], *full-potential linear muffin-tin orbitals* (LMTO) [36, 37] und *partial waves* im Rahmen der *projector augmented wave* Methode (PAW) [38]. In dieser Arbeit werden als Basis ebene Wellen und für die Darstellung des ionischen Potentials normerhaltende Pseudopotentiale verwendet. Im Vergleich zu anderen Basisfunktionen ergeben sich daraus bei der Berechnung der Eigenschaften von GaAs und verwandten Materialien folgende Vorteile:

- Die Entwicklung der Funktionen $\{u_{i,\mathbf{k}}\}$ nach ebenen Wellen entspricht einer Fourierentwicklung. Durch die Wahl des maximalen Entwicklungsterms ist eine einfache und systematische Verbesserung der Basis möglich.

- Ebene Wellen eignen sich vor allem zur Darstellung schwach lokalisierter Funktionen. Im Abschnitt 1.3.2 wird diskutiert, wie man durch die Verwendung von normerhaltenden, nichtlokalen Pseudopotentialen einfache Metalle wie Aluminium und kovalent gebundene Materialien mit vergleichsweise ausgedehntem Valenzbereich durch solche Funktionen beschreiben kann. Für Elemente wie Kupfer und andere Übergangsmetalle, bei denen die lokalisierten d-Zustände nicht zu vernachlässigende Anteile der Bindung liefern, ist eine Methode mit einer kombinierten Basis aus lokalisierten Funktionen und ebenen Wellen wie das LAPW-Verfahren meist besser geeignet.

- Bei der numerischen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen auf einem Netz von Stützstellen im Ortsraum können die nach ebenen Wellen entwickelten Lösungsfunktionen mit Hilfe schneller Fouriertransformationen effizient zwischen Orts- und Impulsraum transformiert werden. Im Abschnitt 1.4 wird gezeigt, daß damit eine besonders einfache Darstellung der Gesamtenergie möglich ist. Auch die Berechnung von Kräften ist weniger aufwendig als bei der Verwendung lokalisierter oder gemischter Basissätze, bei denen zusätzliche Pulaykräfte [39] zu berücksichtigen sind.

Aufgrund der besonders einfachen Darstellung und der Möglichkeit zur Implementation von numerisch sehr effizienten Programmen haben sich ebene Welle als Basissatz bei der Berechnung der kondensierten Phasen von Silizium und III-V-Halbleitern mit Arsen oder Phosphor als Anion weitgehend durchgesetzt. Prinzipiell eignet sich die Methode auch für Metalle, Oxide oder Systeme der organischen Chemie. Dabei muß allerdings die Zahl der Basisfunktionen zu Lasten der numerischen Effizienz stark erhöht werden.

1.3.1 Darstellung der Kohn-Sham-Funktionen

Eine nach den Basisfunktionen $< \mathbf{r}|\mathbf{G} >= 1/\sqrt{\Omega}\, e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ entwickelte gitterperiodische Funktion $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nimmt folgende Form an:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad . \tag{1.29}$$

Diese Reihenentwicklung ist exakt, falls über beliebig große Gittervektoren $\mathbf{G}$ summiert wird. Die numerische Behandlung der Gleichungen ist aber nur mit einer endlichen Zahl von Basisvektoren möglich. Die Blochfunktionen werden deshalb durch eine endliche Summe von Basisfunktionen angenähert, deren maximale Frequenz meist durch eine Abschneideenergie E_{cut} angegeben wird:

$$|\mathbf{G}_{\max}| \leq \sqrt{E_{\text{cut}}} \quad . \tag{1.30}$$

Für die Berechnung von Punktdefekten in GaAs werden im Ergebnisteil 8 Ry [8] Abschneideenergie als ausreichend berechnet. Damit benötigt man etwa 50 Basisfunktionen pro Ion, Zustand i und $\mathbf{k}$-Punkt und damit ungefähr $10^3 - 10^7$ Basisfunktionen für typische Systeme. Die Speicherung der komplexen Zahlen c_i erfordert hier maximal etwa 100 MByte.

Die Funktionen $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sind für jeden Punkt $\mathbf{k}$ aus der Brillouinzone definiert. Es erweist sich aber als ausreichend, die Kohn-Sham-Gleichungen nur an einigen Punkten der Brillouinzone und damit mit einer endlichen Zahl von Blochfunktionen zu lösen. Die Berechnung von Funktionen, die eine Integration über die Brillouinzone erfordern, wird entsprechend durch eine endliche Summation mit den Gewichten $w_{\mathbf{k}}$ ersetzt. Als Beispiel sei hier die Berechnung der Elektronendichte aus den Kohn-Sham-Funktionen angegeben:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{N} \int |\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \tag{1.31}$$

$$\rightarrow \sum_{i=1}^{N} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} |\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} |u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \text{ mit } \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} = 1 \quad . \tag{1.32}$$

Da das Volumen der Brillouinzone umgekehrt proportional zu dem der Einheitszelle ist, konvergiert diese Näherung für stetige Funktionen mit der Größe des Systems. Wie bei der Wahl der Abschneideenergie muß auch die Konvergenz bezüglich der $\mathbf{k}$-Punkte am konkreten physikalischen System getestet werden. So erfordern beispielsweise metallische Systeme, bei denen die Fermikante die höchsten besetzten Zustände schneidet, meist ein genaueres *sampling* der Brillouinzone als Halbleiter oder Isolatoren. Der Einfluß der $\mathbf{k}$-Punkt Summation auf die Ergebnisse bei der Berechnung nichtperiodischer Strukturen in Superzellen wird im Abschnitt 2.3 diskutiert.

Es existieren mehrere Verfahren zur Wahl der geeigneten $\mathbf{k}$-Punkte. Baldereschi [40] gibt für verschiedene Einheitszellen den besten einzelnen Punkt an. Auf Chadi und Cohen [41] geht ein Verfahren zurück, das es erlaubt, aus einem gegebenen Satz von $\mathbf{k}$-Punkten weitere Punkte zu bestimmen. In dieser Arbeit werden Sätze äquidistanter Punkte verwendet, die nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42] bestimmt werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen vor allem in der einfachen Konstruktion der Punkte für beliebige Bravaisgitter und in der simplen und systematischen Möglichkeit zur Verbesserung des Netzes.

Nach der Wahl der Randbedingungen und der Basis sowie den beiden Näherungen bezüglich der Abschneideenergie und der **k**-Punkte können die Kohn-Sham-Gleichungen (1.19) in eine Matrizengleichung für die Koeffizienten $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ überführt werden:

$$< \mathbf{G}+\mathbf{k}|\varphi_{i,\mathbf{k}} >= c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} \tag{1.33}$$

$$\sum_{\mathbf{G}'} < \mathbf{G}+\mathbf{k}|\nabla^2 + v_s|\mathbf{G}'+\mathbf{k} > c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}} \quad = \quad \epsilon_i c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} \quad . \tag{1.34}$$

Falls das effektive Potential v_s in geeigneter Weise dargestellt werden kann, reduziert sich die Lösung der Gleichung auf die Diagonalisierung einer Matrix. Die einzelnen Terme des Potentials werden in Abschnitt 1.4 entwickelt. Im Unterabschnitt 1.4.2 wird ein effizientes Verfahren für die Lösung der Gleichungen (1.34) vorgestellt.

1.3.2 Pseudopotentiale

Die Größe der Matrix (1.34) wird durch die Zahl der **k**-Punkte, die Zahl der Atome und Elektronen und die Abschneideenergie E_{cut} bestimmt. Dabei kann in vielen Fällen die Zahl der Elektronen durch die Näherung der starren Rümpfe und E_{cut} durch die Anwendung von Pseudopotentialen stark reduziert werden. Bei der Näherung der starren Rümpfe macht man sich zunutze, daß beim Aufbau chemischer Bindungen vor allem die Valenzelektronen der äußeren Schalen beteiligt sind, während die Zustände der Rumpfelektronen in der atomaren Konfiguration und in verschiedenen chemischen Umgebungen weitgehend unverändert bleiben. Es ist daher oft ausreichend, diese Zustände beispielsweise für das freie Atom einmal zu berechnen und sie in allen weiteren Untersuchungen als unveränderlich zu betrachten. Die Entscheidung, welche Elektronen dem Rumpf- und welche dem Valenzbereich zuzuordnen sind, hängt natürlich von den betrachteten Elementen und der gewünschten Genauigkeit der Berechnung ab. Bei den hier untersuchten Elementen der III., IV. und V. Hauptgruppe sind die s- und p-Elektronen der äußersten Schale für die chemischen Eigenschaften verantwortlich, während die abgeschlossenen inneren Schalen als Rumpfzustände betrachtet werden können. Dagegen müssen beispielsweise bei den Übergangsmetallen die teilweise gefüllten d-Zustände dem Valenzbereich zugeordnet werden, da sie entscheidend an den Eigenschaften der kondensierten Phasen beteiligt sind. Auch Elektronen in abgeschlossenen Schalen müssen in manchen Fällen als Valenzelektronen behandelt werden. Ein Beispiel hierfür ist der Halbleiter GaN, bei dem sich die Behandlung der Gallium $3d$-Elektronen als Rumpfzustände in vielen Fällen als nicht hinreichend genau für die Berechnung von Kohäsionseigenschaften erweist [31, 32, 43, 44, 45]. Der Grund hierfür liegt in der Wechselwirkung der Ga $3d$-Zustände mit den im Vergleich zu Arsen und Phosphor energetisch tiefliegenden Stickstoff $2s$-Valenzzuständen [32]. Eine allgemeine Regel für die Aufteilung in Rumpf- und Valenzelektronen kann daher nicht aufgestellt werden.

In Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird die Näherung der starren Rümpfe mit einer Aufteilung der Elektronendichte in eine Rumpfdichte $n_c = \sum_{i=1}^{N_c} |\varphi_{i,c}|^2$ und die Elektronendichte der Valenzelektronen $n = \sum_{j=N_c+1}^{N} |\varphi_{j,v}|^2$ umgesetzt. Die Orthogonalitätsbedingung zwischen N_c Rumpf- und $N - N_c$ Valenzelektronen gilt dabei weiterhin. Das Energiefunktional Gl.(1.25) für die kinetische Energie, die Hartree-Wechselwirkung und die Elektron-Ion-Wechselwirkung kann dann linear in die Anteile von Rumpf- und Valenzbereich aufgespalten werden:

$$T_{\mathrm{s}}[n_c + n] = T_{\mathrm{s}}[n_c] + T_{\mathrm{s}}[n] \tag{1.35}$$

$$v_{\mathrm{H}}[n_c + n] = v_{\mathrm{H}}[n_c] + v_{\mathrm{H}}[n] \tag{1.36}$$

$$V_{\mathrm{e-ion}}[n_c] = \int n_c(\mathbf{r}) v_{\mathrm{e-ion}} d\mathbf{r} \tag{1.37}$$

$$V_{\mathrm{e-ion}}[n] = \int n(\mathbf{r})(v_{\mathrm{e-ion}} + v_{\mathrm{H}}[n_c]) d\mathbf{r} \quad . \tag{1.38}$$

Diese Darstellung ist für das Austausch Korrelations Funktional $V_{\mathrm{XC}}[n_c + n]$ zunächst nicht möglich. Es gilt: $V_{\mathrm{XC}}[n_c + n] = V_{\mathrm{XC}}[n_c] + V_{\mathrm{XC}}[n] + \Delta V_{\mathrm{XC}}[n_c, n]$. Unter der Voraussetzung, daß $\Delta V_{\mathrm{XC}}[n_c, n]$ sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung nur wenig ändert, kann man den Term bei der Berechnung der Gesamtenergie der Valenzelektronen vernachlässigen oder ihn im Rahmen einer nichtlinearen Rumpfkorrektur näherungsweise berücksichtigen [31, 46, 47]. Für das Energiefunktional der Valenzelektronen erhält man dann in guter Näherung eine zu Gl. (1.25) analoge Darstellung:

$$E_{\mathrm{e}}[n] = T_{\mathrm{s}}[n] + V_{\mathrm{e-ion}}[n] + V_{\mathrm{H}}[n] + V_{\mathrm{XC}}[n] \quad . \tag{1.39}$$

In der Notation der vorherigen Abschnitte wurde diese Darstellung bereits implizit berücksichtigt.

Durch die Näherung der starren Rümpfe kann die Zahl der zu behandelnden Zustände stark reduziert werden. Die Valenzzustände entsprechen aber nach wie vor denen einer All-Elektronen Rechnung. Sie zeigen daher aufgrund der Orthogonalität zu den Rumpfzuständen starke Oszillationen im Rumpfbereich, die in einer Basis aus ebenen Wellen nur mit einer hohen Zahl von Basisfunktionen dargestellt werden können. Eine weitere wichtige Vereinfachung ist daher die Einführung von Pseudopotentialen. Dabei werden die Valenzzustände in einer durch den Parameter r_c^l geeignet definierten Umgebung der Ionen durch glatte und knotenfreie Pseudozustände ersetzt. Außerhalb des Rumpfgebiets, also im für den Aufbau von chemischen Bindungen relevanten Bereich, entsprechen sie den Zuständen der All-Elektronen Rechnung. Mit diesem Verfahren kann für viele Systeme die Zahl der benötigten Basisfunktionen ohne große Verluste bei der Genauigkeit drastisch reduziert werden.

Die Anforderungen an ein normerhaltendes *ab initio* Pseudopotential lassen sich wie folgt zusammenfassen [48, 49, 50, 51]:

- In der Rechnung für das freie Atom stimmen die normierten Pseudowellenfunktionen und ihre logarithmischen Ableitungen mit den Funktionen der Valenzelektronen außerhalb eines von der Drehimpulsquantenzahl l abhängigen Radius r_{c}^l überein. Innerhalb dieses Radius enthalten beide Funktionen die gleiche Ladung (Normerhaltung).

- Die Pseudowellenfunktionen liefern in dieser atomaren Konfiguration dieselben Energieeigenwerte wie die Valenzwellenfunktionen. Zusammen mit dem ersten Punkt folgt aus dieser Eigenschaft, daß das Pseudopotential ähnliche Streueigenschaften wie das ursprüngliche Potential besitzt.

- Pseudowellenfunktionen sind knotenfrei und differenzierbar und erlauben damit eine Invertierung der radialen Schrödingergleichung. Der Rumpfbereich muß daher alle Nullstellen des Valenzzustands einschließen.

- Das Pseudopotential ist übertragbar, d.h. es repräsentiert das ionische Potential in unterschiedlichen chemischen Umgebungen in korrekter Weise. Diese Anforderung ist natürlich nicht exakt zu erfüllen und muß bei jeder Berechnung eines unbekannten Systems überprüft werden.

Für die Konstruktion eines solchen Pseudopotentials existieren verschiedene Verfahren [48, 49, 50, 52]. In dieser Arbeit werden Pseudopotentiale verwendet, die nach dem Verfahren von Hamann [52] mit dem Programm `fhi98PP` [46] erstellt wurden. Ausgangspunkt aller Verfahren ist die Berechnung der Radialwellenfunktionen der Rumpf- und Valenzzustände des freien Atoms. In Abhängigkeit von dem Parameter r_c^l und weiteren Freiheitsgraden, die zur Anpassung an die oben genannten Bedingungen genutzt werden, werden dann die atomaren Pseudowellenfunktionen der Valenzzustände $|nlm>$ bestimmt. Daraus lassen sich durch Invertierung der radialen Schrödingergleichung und nach Abzug der Elektron-Elektron und Austausch-Korrelations-Wechselwirkung der Valenzzustände die Pseudopotentiale in Abhängigkeit von n und l berechnen.

$$V^{\mathrm{ps}}(r) = \sum_{n,l,m} \tilde{V}_{nl}^{\mathrm{ps}}(r)|nlm><nlm| \quad . \tag{1.40}$$

Diese semilokale Darstellung der Pseudopotentiale ist für die numerische Behandlung ungünstig. Entwickelt man eine beliebige, nicht radialsymmetrische Funktion $\varphi_{i,\mathbf{k}}$ nach N_G ebenen Wellen, so skaliert die Zahl der zu berechnenden Elemente der Matrix $<\varphi_{i,\mathbf{k}}|V^{\mathrm{ps}}(r)|\varphi_{j,\mathbf{k}}>$ proportional zu $N_G/2(N_G+1)$. Man nutzt daher aus, daß die Potentiale eine gemeinsame Asymptote $\tilde{V}_{nl}^{\mathrm{ps}}(r) \to -Z_V/r$ besitzen, und teilt die Potentiale in einen gemeinsamen, lokalen Anteil $V^{\mathrm{ps,loc}}(r)$ und einen semilokalen Anteil $V^{\mathrm{ps,sloc}}$ auf, der nur für kleine r von Null verschieden ist:

$$V^{\mathrm{ps}}(r) \;=\; V^{\mathrm{ps,loc}}(r) + V^{\mathrm{ps,sloc}} = V^{\mathrm{ps,loc}}(r) + \sum_{n,l,m} V_{nl}^{\mathrm{ps}}(r)|nlm><nlm| \quad . \tag{1.41}$$

Der Anteil $V^{\mathrm{ps,sloc}}$ des Potentials läßt sich nun nach dem Schema von Kleinman und Bylander [51, 53] in eine separierbare und nicht-lokale Form $V^{\mathrm{ps,nloc}}$ transformieren:

$$V^{\mathrm{ps,nloc}} \;=\; \sum_{n,l,m} \frac{V_{nl}^{\mathrm{ps}}|nlm><nlm|V_{nl}^{\mathrm{ps}}}{<nlm|V_{nl}^{\mathrm{ps}}|nlm>} \quad . \tag{1.42}$$

	Ga	In	As	P	Si
s	0.58	0.71	0.61	0.49	0.56
p	0.77	0.88	0.59	0.64	0.67
d	1.15	1.16	1.07	0.57	0.67

Tabelle 1.1: Rumpfradien r_c^l in Å der Pseudopotentiale von Gallium, Indium, Arsen, Phosphor und Silizium. Die Tabelle gibt den Wert für die $s\,(l=0)$, $p\,(l=1)$ und $d\,(l=2)$ Zustände der jeweils äußersten Schale an. Zur Berechnung des lokalen Potentials wird der d-Zustand benutzt. Das d-Pseudopotential von In wurde aus einer angeregten Konfiguration $5s^2p^{0.75}d^{0.25}$ nach dem Schema von Bachelet, Hamann und Schlüter [49] berechnet. Für alle anderen Potentiale wurde der atomare Grundzustand benutzt.

Die Berechnung von $< \varphi_{i,\mathbf{k}}|V^{\mathrm{ps}}(r)|\varphi_{j,\mathbf{k}} >$ wird in dieser Darstellung auf $2N_G$ Projektionen vom Typ $< \varphi_{i,\mathbf{k}}|V^{\mathrm{ps}}_{nl}|nlm >$ reduziert. Der numerische Aufwand skaliert daher näherungsweise skalar mit der Zahl der Basisfunktionen N_G. Nachteilig bei dem Verfahren ist, daß ein nicht-lokales Potential zu zusätzlichen, unphysikalischen Lösungen führen kann, die als „Geisterzustände“ bezeichnet werden. Eine Diskussion dieser Zustände und Verfahren zu ihrer Vermeidung findet sich in den Artikeln von Gonze, Stumpf und Scheffler [51] und Fuchs und Scheffler [46]. Für stark lokalisierte Orbitale besteht bei der Konstruktion eines normerhaltenden Pseudopotentials ein Konflikt zwischen der Übertragbarkeit, die durch ein kleines r_c^l verbessert wird, und der Weichheit des Potentials. Rechnungen mit solchen Potentialen erfordern daher einen hohen *cutoff* und damit einen hohen numerischen Aufwand. Die PAW Methode [38] und die Pseudopotentiale nach der Methode von Vanderbilt [54] erlauben auch in diesen Fällen eine Rechnung mit „weichen“ Potentialen und einem geringeren *cutoff* als bei der Rechnung mit normerhaltenden Pseudopotentialen. Demgegenüber steht ein erhöhter Aufwand bei der Berechnung der Kohn-Sham-Funktionen und des Energiefunktionals, der zumindest für die hier betrachteten Elemente und Verbindungen nicht gerechtfertigt ist.

Bei der Berechnung der Pseudopotentiale für Gallium, Indium, Silizium, Arsen und Phosphor werden jeweils die Elektronen der äußeren Schalen als Valenzelektronen behandelt. Als lokales Potential wird der d-Zustand ($l = 2$) verwendet. Die Summation im nicht-lokalen Anteil erfolgt also bis $l = 1$. Der wesentliche Parameter bei der Konstruktion der Pseudopotentiale ist nun der Radius r_c^l. Er ist in Tab. 1.1 für die hier verwendeten Potentiale angegeben. Die nichtlineare Rumpfkorrektur wird nicht angewendet, da sie bei der Berechnung von Kohäsionseigenschaften der hier betrachteten Materialien gegenüber der linearen Berechnung in keiner wesentlichen Verbesserung der Austausch-Korrelations-Energie resultiert [46]. In den Abschnitten 3.1,3.2 und 3.3 wird gezeigt, daß die mit diesen Parametern erzeugten Potentiale zu Volumen- und Oberflächeneigenschaften führen, die gut mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen übereinstimmen.

1.4 Gesamtenergie und Kräfte

Mit der Wahl einer ionischen Konfiguration, des Austausch-Korrelations-Potentials, der Randbedingungen und der Basis sowie der lokalen und nicht-lokalen Anteile der Pseudopotentiale ist das Energiefunktional $E_{\mathrm{e}}[n]$ festgelegt. In diesem Abschnitt soll kurz dargestellt werden, wie die Gesamtenergie $E[n] = E_{\mathrm{e}}[n] + E_{\mathrm{ion}}$ für eine gegebene Ladungsdichte effizient berechnet werden kann. Dabei werden nur die wesentlichen Aspekte herausgearbeitet. Insbesondere wird nur eine Sorte von Ionen betrachtet ($Z_I = Z_J \equiv Z_V$) und es wird ein nicht-entarteter Grundzustand mit zweifacher Besetzung aller Valenzbänder vorausgesetzt. Eine ausführliche Darstellung, die insbesondere eine allgemeinere Darstellung der Besetzung erlaubt, findet sich bei Bockstedte *et al.* [55, 56]. Im Unterabschnitt 1.4.2 wird dann das Verfahren diskutiert, mit dem die Ladungsdichte iterativ der Dichte des Grundzustands genähert wird. Die Berechnung von Kräften, die im Unterabschnitt 1.4.3 erläutert wird, ermöglicht die Optimierung der ionischen Konfiguration und damit die Approximation der ionischen Gleichgewichtsstruktur.

1.4.1 Auswertung des Energiefunktionals

Bei der Berechnung von $E[n]$ wird ausgenutzt, daß sich einige Anteile der Gesamtenergie effizient im Ortsraum berechnen lassen, während für andere die Darstellung im reziproken Raum günstiger ist. Mit Hilfe schneller Fouriertransformationen (FFT) ist dabei ein effizienter Wechsel zwischen den beiden Darstellungen möglich, der bei N_G Entwicklungskoeffizienten mit dem Faktor $N_\mathrm{G} \log_2 N_\mathrm{G}$ skaliert [57]. Alle Funktionen werden auf einem diskreten Gitter $\{\mathbf{r}_i\}$ bzw. $\{\mathbf{G}\}$ entwickelt, wobei die die Zahl der Stützstellen L im Ortsraum nach dem Abtasttheorem von der Größe der Einheitszelle und dem *cutoff* abhängt:

$$L = \prod_{i=1}^{3} L_i \ ; \ L_i \geq \frac{2|\mathbf{a}_i|}{\pi}\sqrt{E_\mathrm{cut}} \quad . \tag{1.43}$$

Die Ladungsdichte hat dann im Orts- und Impulsraum folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}_j) &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mathbf{k}} w_\mathbf{k} |u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}_j)|^2 && (1.44)\\ &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mathbf{k}} w_\mathbf{k} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \overline{c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}} c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}} \ \mathrm{e}^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}_j} && (1.45)\\ n(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega}\int n(\mathbf{r}) \ \mathrm{e}^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \ d\mathbf{r} \text{ mittels FFT} \quad . && (1.46) \end{aligned}$$

Das Funktional der Austausch-Korrelations-Energie E_XC wird im Ortsraum berechnet und nimmt folgende Form an:

$$V_\mathrm{XC}[n] = \frac{\Omega}{L}\sum_{i=1}^{L} n(\mathbf{r}_i) v_\mathrm{XC}^\mathrm{LDA}(n(\mathbf{r}_i)) \quad . \tag{1.47}$$

Die kinetische Energie der Elektronen wird im Impulsraum berechnet, da hier die zweite Ableitung ∇^2 einer einfachen Multiplikation mit $(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2$ entspricht. Da die Kohn-Sham-Funktionen $\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ orthonormiert sind und der Operator der kinetischen Energie $\hat{T}_\mathrm{s}$ nach Voraussetzung keine Kopplungsterme enthält, ergibt sich folgende einfache Darstellung:

$$T_\mathrm{s}[n] = \frac{1}{2\Omega}\sum_{i,\mathbf{G},\mathbf{k}} w_\mathbf{k} |\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^2 \quad . \tag{1.48}$$

Die Anteile der Pseudopotentiale $V^\mathrm{ps,loc}$ und der Hartree-Energie V_H werden ebenfalls im Impulsraum berechnet. Dabei ist zu beachten, daß die einzelnen Terme die Form $1/r$ für große r besitzen. Die entsprechenden Integrale sind deshalb divergent. Unter der Bedingung der Ladungsneutralität $MZ_V = 2N$ existiert aber die Summe der Integrale. Um die Anteile getrennt berechnen zu können, ergänzt man die Ladungsdichte um eine zusätzlichen Gaußladungsdichte n_g [58] mit dem Parameter r_g:

$$\begin{aligned} n_\mathrm{g}(\mathbf{r}) &= \sum_{I=1}^{M} \frac{Z_V}{\pi^{3/2} r_\mathrm{g}^3} \ \mathrm{e}^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|^2}{r_\mathrm{g}^2}} && (1.49)\\ \tilde{n}(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}) - n_\mathrm{g}(\mathbf{r}) \overset{FFT}{\rightarrow} \tilde{n}(\mathbf{G}) \quad . && (1.50) \end{aligned}$$

Die Hartree-Energie $\tilde{E}_\mathrm{H}[\tilde{n}]$ dieser modifizierten Ladungsdichte ergibt sich zu:

$$\tilde{E}_{\mathrm{H}}[\tilde{n}] = \frac{1}{2} \int \tilde{V}_{\mathrm{H}}[\tilde{n}]\, \tilde{n}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad \tilde{V}_{\mathrm{H}}[\tilde{n}(\mathbf{G})] \propto \frac{\tilde{n}(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad . \tag{1.51}$$

Aus der Definition der Hartreepotentials $\tilde{V}_{\mathrm{H}}$ im reziproken Raum folgt, daß die modifizierte Ladungsdichte $\tilde{n}$ der Bedingung $\int \tilde{n}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 0$ genügen muß. Die Behandlung von Systemen, in der die Zahl der Elektronen die ionische Ladung nicht kompensiert, wird im Abschnitt 2.4 diskutiert.

Die Hartree-Energie enthält in der angegebenen Form die Selbstenergie der Gaußladungsdichte n_{g}. Der folgende Term korrigiert diesen Anteil der Gesamtenergie:

$$E_{\mathrm{sf}} = \frac{M}{\sqrt{2\pi}} \frac{Z_{\mathrm{V}}^2}{r_{\mathrm{g}}} \quad . \tag{1.52}$$

Die Elektron-Ion-Wechselwirkung teilt sich nach den Ergebnissen von Abschnitt 1.3.2 in einen lokalen und einen nicht-lokalen Anteil. Sie können beide im Impulsraum berechnet werden. Die Definitionen der mit den Gaußladungen modifizierten lokalen und nicht-lokalen Anteile der Pseudopotentiale, $\tilde{V}^{\mathrm{ps,loc}}(\mathbf{G})$ und $V_{I,i,l,m}^{\mathrm{ps,nloc}}(\mathbf{G}+\mathbf{k}, \mathbf{G}'+\mathbf{k})$, finden sich in Ref. [55]:

$$\tilde{E}_{\mathrm{ps,lok}}[n] = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}^{\mathrm{ps,loc}}(\mathbf{G})\, \overline{n}(\mathbf{G}) \tag{1.53}$$

$$E_{\mathrm{ps,nlok}}[n] = \sum_{I,i,l,m,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} V_{I,i,l,m}^{\mathrm{ps,nloc}}(\mathbf{G}+\mathbf{k}, \mathbf{G}'+\mathbf{k}) \overline{c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}} c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}}\, \mathrm{e}^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\boldsymbol{\tau}_I} \quad . \tag{1.54}$$

Der nicht-lokale Anteil der Elektron-Ion-Wechselwirkung wird dabei nicht direkt über die Dichte $n(\mathbf{G})$, sondern durch Anwendung des Potentials auf die Koeffizienten $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ berechnet.

Schließlich erhält man folgende Form für die Ion-Ion-Wechselwirkung der Ionen an den Positionen $\mathbf{R}_J = \mathbf{Q} + \boldsymbol{\tau}_J$ auf dem Bravaisgitter $\{\mathbf{Q}\}$:

$$\tilde{E}_{\mathrm{ion}} = \sum_{\mathbf{Q},I,J} \frac{Z_{\mathrm{V}}^2}{|\boldsymbol{\tau}_I - \boldsymbol{\tau}_J - \mathbf{Q}|}\, \mathrm{erfc}\left(\frac{|\boldsymbol{\tau}_I - \boldsymbol{\tau}_J - \mathbf{Q}|}{r_{\mathrm{g}}\sqrt{2}} \right) \quad , \tag{1.55}$$

wobei über die Terme mit $|\boldsymbol{\tau}_I - \boldsymbol{\tau}_J - \mathbf{Q}| = 0$ nicht summiert wird. Dieser Anteil der Ewald-Summe [59, 60] konvergiert aufgrund der Eigenschaften der komplementären Fehlerfunktion erfc [61] besser als die Reihe der Coulomb-Terme. Einen hinreichend genauen Wert erhält man bereits, wenn die Summation nur bis zu einem festen Wert $|\mathbf{Q}|_{max}$ durchgeführt wird.

Insgesamt erhält man folgende Darstellung des Energiefunktionals aus Gl. (1.25) und der Ion-Ion-Wechselwirkung:

$$E[n] = T_{\mathrm{s}}[n] + \tilde{E}^{\mathrm{ps,lok}}[n] + E^{\mathrm{ps,nlok}}[n] + \tilde{E}_{\mathrm{H}}[\tilde{n}] + V_{\mathrm{XC}}[n] + \tilde{E}_{\mathrm{ion}} - E_{\mathrm{sf}} \quad . \tag{1.56}$$

Dabei gilt die Identität:

$$V_{\mathrm{e-ion}}[n] + V_{\mathrm{H}}[n] + E_{\mathrm{ion}} = \tilde{E}^{\mathrm{ps,lok}}[n] + E^{\mathrm{ps,nlok}}[n] + \tilde{E}_{\mathrm{H}}[\tilde{n}] + \tilde{E}_{\mathrm{ion}} - E_{\mathrm{sf}} \quad . \tag{1.57}$$

1.4.2 Optimierung des elektronischen Energiefunktionals

Mit dem im vorherigen Abschnitt dargestellten Energiefunktional $E[n]$ läßt sich die Gesamtenergie eines Systems bei vorgegebenen Ionenkoordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$, der Dichte n und den Koeffizienten $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ der Kohn-Sham-Wellenfunktionen $\varphi_{i,\mathbf{k}}$ berechnen. Dabei ist nach dem Variationsprinzip des zweiten Satzes von Hohenberg und Kohn, Gl. (1.16) der Grundzustand des elektronischen Systems durch das Minimum von $E_\mathrm{e}[n]$ gegeben. Um dieses Minimum zu berechnen, muß ein selbstkonsistentes Verfahren angewandt werden, da das effektive Potential v_s aus Gl. (1.34) ein Funktional der Ladungsdichte ist.

Ausgangspunkt des Verfahren ist eine Startladungsdichte $n^{(1)}$, die im Prinzip unter Beachtung der Teilchenzahlerhaltung und der Orthogonalität der $\varphi_{i,\mathbf{k}}$ beliebig gewählt werden kann. Möglich sind beispielsweise eine konstante Dichte oder die Superposition atomarer Dichten, die aus den Pseudopotentialen berechnet werden können. Dabei ist der numerische Aufwand zur Berechnung des Minimums natürlich um so geringer, je besser $n^{(1)}$ das Minimum approximiert. Details zu dem in `fhi98md` implementierten Verfahren zur Berechnung der Startladungsdichte finden sich bei Bockstedte *et al.* [55] und Kley [63].

Mit der Wahl einer Dichte $n^{(1)}$ oder allgemein $n^{(\alpha)}$ ist das effektive Potential $v_\mathrm{s}^{(\alpha)}$ festgelegt. In einem direkten Lösungsverfahren könnte man für dieses Potential die Kohn-Sham-Funktionen mit minimaler Energie durch Diagonalisierung der Matrix Gl. (1.34) berechnen. Die dadurch bestimmten neuen Koeffizienten $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha+1)}$ definieren eine neue Dichte $n^{(\alpha+1)}$ und damit ein neues Potential $v_\mathrm{s}^{(\alpha+1)}$. Das Minimum gilt als erreicht, falls $|E_\mathrm{e}[n^{(\alpha)}]-E_\mathrm{e}[n^{(\alpha+1)}]$ kleiner als ein der gewünschten Genauigkeit der Rechnung angepaßter Wert ist. Ein solches Verfahren kann nur für vergleichsweise kleine Systeme sinnvoll sein, da der numerische aufwendigste Schritt – die Berechnung der $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha+1)}$ – in üblichen Algorithmen wie N_G^3 mit der Zahl der Basisfunktionen skaliert. Außerdem führt die Berechnung einer genauen Lösung für ein Potential, das nicht dem des Grundzustands entspricht, unter Umständen zu unerwünschten numerischen Instabilitäten.

In dieser Arbeit wird deshalb ein Verfahren eingesetzt, bei dem die Dichte und das Potential simultan optimiert werden [64]. Der hier verwendete Algorithmus wurde von Payne *et al.* [65] für Dichtefunktionalrechnungen vorgeschlagen. Er basiert auf einer Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Wellenfunktionen mit Dämpfungsparameter γ:

$$\frac{d^2}{d\alpha^2}|\varphi_{i,\mathbf{k}}^{(\alpha)}> +2\gamma\frac{d}{d\alpha}|\varphi_{i,\mathbf{k}}^{(\alpha)}>=\left(\epsilon_{i,\mathbf{k}}-(\nabla^2+v_\mathrm{s})\right)|\varphi_{i,\mathbf{k}}^{(\alpha)}> \quad . \tag{1.58}$$

Nach Wahl einer Schrittweite Δt erhält man die neuen Koeffizienten in Abhängigkeit von $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ und $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha-1)}$ sowie der Kohn-Sham-Matrixelemente:

$$c_{i;\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha+1)}=(1+\beta)\,c_{i;\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha)}+\gamma_\mathbf{G}c_{i;\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha-1)}-\eta_\mathbf{G}<\mathbf{G}+\mathbf{k}|\nabla^2+v_\mathrm{s}|\varphi_{i,\mathbf{k}}^{(\alpha)}> \quad . \tag{1.59}$$

Die Definitionen der Koeffizienten $\beta_\mathbf{G}$, $\gamma_\mathbf{G}$ und $\eta_\mathbf{G}$ als Funktionen von γ, Δt und der Diagonalelemente der Kohn-Sham-Matrix finden sich in Ref. [55]. Der numerische aufwendigste Teil ist hier die Berechnung der Matrixelemente $<\mathbf{G}+\mathbf{k}|\nabla^2+v_\mathrm{s}|\mathbf{G}'+\mathbf{k}>$, deren Anteile im Orts- oder Impulsraum ausgewertet werden und deren limitierender Schritt die FFT mit einer Skalierung von $N_\mathrm{G}\log_2 N_\mathrm{G}$ ist. Da das Verfahren die Orthogonalität der Wellenfunktionen nicht explizit enthält, werden die $\varphi_{i,\mathbf{k}}^{(\alpha+1)}$ nach jedem Schritt mit dem Verfahren von Gram und Schmidt orthonormalisiert. Anschließend werden die Dichte $n^{(\alpha+1)}$ und daraus die Operatoren des effektiven Potentials v_s neu berechnet.

Im Unterschied zu dem Eingangs skizzierten Verfahren definieren die neuen Koeffizienten $c_{i;\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\alpha+1)}$ im allgemeinen keine Eigenfunktionen des Kohn-Sham-Operators. Der Algorithmus erlaubt aber eine numerisch stabile und vergleichsweise effiziente Verbesserung der Dichte und des Potentials, die für typische Systeme dieser Arbeit nach etwa 10^2 Schritten zu einer für die Berechnung von Bildungsenergien ausreichenden Konvergenz von E_e führt. Ein Vergleich mit der Methode des steilsten Anstiegs und weiteren Lösungsverfahren findet sich bei Bockstedte [56].

1.4.3 Berechnung von Kräften und Optimierung der atomaren Struktur

Die elektronische Struktur und die Bildungsenergie von Defekten hängen im allgemeinen kritisch von der ionischen Konfiguration ab. Für eine genaue Berechnung dieser Größen ist daher neben der Auswertung des Energiefunktionals die Optimierung der ionischen Struktur, also die Bestimmung der Minima der Born-Oppenheimer-Fläche, von zentraler Bedeutung. Dabei wird die Topologie dieser Fläche von der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen und dem elektronischen Energiefunktional bestimmt. Ein notwendiges Kriterium für ein Minimum der Born-Oppenheimer-Fläche ist das Verschwinden der Ableitung des Energiefunktionals nach den Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$:

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}_I} = \frac{d}{d\mathbf{R}_I}(E_\mathrm{ion} + E_\mathrm{e}) = 0 \quad . \tag{1.60}$$

Falls das elektronische Energiefunktional $E_\mathrm{e}[n] =< \varphi|\hat{H}^\mathrm{e}|\varphi >$ als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators mit den *exakten* Lösungsfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen $\varphi = \varphi_1 \otimes ... \otimes \varphi_N$ berechnet wird, lassen sich die Kräfte auf das I-te Ion nach dem Satz von Hellman und Feynman [66, 67] berechnen:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{d}{d\mathbf{R}_I}(E_\mathrm{ion} + < \varphi|\hat{H}^\mathrm{e}|\varphi >) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I}E_\mathrm{ion} - < \varphi|\frac{\partial \hat{H}^\mathrm{e}}{\partial \mathbf{R}_I}|\varphi > \tag{1.61}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I}E_\mathrm{ion} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I}E_\mathrm{e}[n] \quad . \tag{1.62}$$

Die genaue Formulierung der Komponenten dieser sog. Hellman-Feynman-Kraft findet sich in Ref. [55]. Bei der Berechnung wird analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung des Energiefunktionals ausgenutzt, daß sich die divergenten Anteile der ionischen und elektronischen Komponenten der Kraft aufheben.

Im Rahmen eines iterativen Verfahrens zur Berechnung des Grundzustands mit Hilfe einer nicht vollständigen Basis zur Darstellung der Kohn-Sham-Funktionen treten zusätzliche Komponenten bei der Auswertung von Gl. (1.60) auf, die als Variationskraft bezeichnet werden. Scheffler, Vigneron und Bachelet [68] zeigen, daß für hinreichend gut konvergierte DFT-Rechnungen mit Pseudopotentialen und einer Basis aus ebenen Wellen die Kräfte nach Gl. (1.62) weitgehend den physikalischen Hellman-Feynman-Kräften entsprechen.

Zur Optimierung der ionischen Koordinaten $\{\boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_\mathrm{ion})}\}$ in der Einheitszelle im Schritt α_ion wird in dieser Arbeit ein Algorithmus verwendet, der auf einer Bewegungsgleichung zweiter Ordnung mit einem Dämpfungsterm γ_I basiert:

$$\mathbf{F}_I = m_I \frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{\tau}_I - \gamma_I \frac{d}{dt}\boldsymbol{\tau}_I \tag{1.63}$$

$$\boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_{\text{ion}}+1)} = (1+\lambda_I)\boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_{\text{ion}})} - \lambda_I\, \boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_{\text{ion}}-1)} + \mu_I \mathbf{F}_I \tag{1.64}$$

$$\lambda_I = \frac{2m_I - \gamma_I \Delta t}{2m_I + \gamma_I \Delta t} \quad ; \quad \mu_I = (1+\lambda_I)\frac{(\Delta t)^2}{2m_I} \quad . \tag{1.65}$$

Im Unterschied zu molekulardynamischen Rechnungen ist die ionische Masse m_I hier ein frei wählbarer Parameter, der zusammen mit dem Dämpfungsterm die Konvergenzgeschwindigkeit der Strukturoptimierung bestimmt. Durch die Berücksichtigung der Koordinaten des vorherigen Schritts, $\boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_{\text{ion}}-1)}$, ist das Verfahren in vielen Fällen effizienter als die Methode des steilsten Anstiegs. Ohne Dämpfung ($\gamma_I = 0;\ \lambda_I = 1$) erhält man aus Gl. (1.64) den sog. Verlet-Algorithmus [69], einen der gebräuchlichsten Algorithmen der Molekulardynamik. Bei der Wahl der Parameter ist zu beachten, daß die neuen Koordinaten $\{\boldsymbol{\tau}_I^{(\alpha_{\text{ion}})+1}\}$ nicht mehr mit der elektronischen Ladungsdichte konsistent sind und daher nach jedem Schritt in der Strukturoptimierung das elektronische Iterationsverfahren bis zu einer hinreichend genauen Approximation eines neuen Punkts auf der Born-Oppenheimer-Fläche durchlaufen werden muß. Da der numerische Aufwand einer Rechnung durch die Gesamtzahl der elektronischen Iterationen bestimmt wird, ist eine Rechnung mit vergleichsweise kleinen ionischen Schritten meist günstiger als die Wahl einer großen Schrittweite, durch die das elektronische System weit von der Born-Oppenheimer-Fläche entfernt wird.

In vielen Fällen ist es aus physikalischen Gründen erwünscht, neben dem Minima weitere Punkte auf der Born-Oppenheimer-Fläche zu berechnen. Ein Beispiel ist hier die Berechnung von Diffusionsbarrieren von Adatomen, die im Unterabschnitt 4.4.1 durchgeführt wird. Zu diesem Zweck kann die Optimierung als *constraint relaxation* ausgeführt werden, bei der die Kräfte auf einzelne Ionen oder die Projektion dieser Kräfte auf festgelegte Raumrichtungen nicht berücksichtigt werden. Die Möglichkeit, die Schwerpunktskoordinaten beispielsweise eines Dimers an einer Festkörperoberfläche festzuhalten, ist in `fhi98md` ebenfalls implementiert [55].

Der Algorithmus nach Gl. (1.64) sucht nach lokalen Minima der Born-Oppenheimer-Fläche. In vielen Fällen erweist sich die Fläche in einer hinreichenden Umgebung des globalen Minimums als konkav, so daß die Optimierung der atomaren Struktur unabhängig vom Startpunkt zum Grundzustand führt. Ansonsten muß die Born-Oppenheimer-Fläche an hinreichend vielen Punkten ausgewertet werden. Dazu können beispielsweise verschiedene Ausgangskonfigurationen getestet werden oder es werden mit Hilfe der beschriebenen *constraint relaxation* Schnitte durch die Fläche berechnet. Ein Beispiel für eine Born-Oppenheimer-Fläche mit lokalen Minima ist die einfach positiv geladene Oberflächen-Anionleerstelle, die im Abschnitt 4.2.1 diskutiert wird.

Kapitel 2

Berechnung der Bildungsenergie von Defekten im thermodynamischen Gleichgewicht

In den vorhergehenden Abschnitten wurde beschrieben, wie die Gesamtenergie eines Systems aus M Ionen und N Elektronen in Abhängigkeit von den Koordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ berechnet werden kann. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich aus dieser Größe thermodynamische Eigenschaften des Systems bestimmen lassen. Dabei wird angenommen, daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Unter konstantem Druck P und Temperatur T ist der Grundzustand des Systems aus $\{M_\Theta\}$ Ionen der Elemente Θ und N Elektronen dann durch das Minimum der freien Enthalpie G_f bestimmt [70]:

$$G_\mathrm{f}(\{M_\Theta\Theta\}, N, T, P) = U - TS + PV \quad . \tag{2.1}$$

Dabei sind U, S und V die innere Energie, die Entropie und das Volumen des Systems. Aus dieser Definition erhält man auch die chemischen Potentiale μ_Θ der beteiligten Elemente und die der Elektronen, die Fermienergie E_Fermi:

$$\mu_\Theta = \left(\frac{\partial G_\mathrm{f}}{\partial M_\Theta}\right)_{T,P} \; ; \; E_\mathrm{Fermi} = \left(\frac{\partial G_\mathrm{f}}{\partial N}\right)_{T,P} \quad . \tag{2.2}$$

Hier wird – wie es bei der Berechnung thermodynamischer Potentiale üblich ist – eine hinreichende Größe des Systems bezüglich der Zahl der Ionen und Elektronen vorausgesetzt. Im Grenzfall unendlich großer Systeme gilt dann im Mittel eine lineare Beziehung zwischen G_f und μ_Θ mit $G_\mathrm{f} = M_\Theta \mu_\Theta$, d.h. das chemische Potential gibt die freie Enthalpie pro Teilchen bzw. pro Elektron an.

Die freie Enthalpie ist keine direkt zugängliche Größe. Als thermodynamisches Potential ist sie auch nur bis auf eine additive Konstante definiert. Die Bildung von Kristallen, Oberflächen und Defekten wird durch die Differenz der freien Enthalpien aller an der Reaktion beteiligten Untersysteme bestimmt. So erhält man beispielsweise die Bildungsenthalpie eines Verbindungshalbleiters ΔH_f aus der Differenz der freien Enthalpien des Halbleiters mit M_C Kationen C und M_A Anionen A und denen der elementaren Volumenphasen von Kation und Anion:

$$\Delta H_\mathrm{f}(P,T) = \frac{1}{M}\left(G_\mathrm{f}(M_C\,C, M_A\,A, P, T) - G_\mathrm{f}(M_C\,C, P, T) - G_\mathrm{f}(M_A\,A, P, T)\right) \tag{2.3}$$

$$= \mu_{CA}^\mathrm{vol} - \mu_C^\mathrm{vol} - \mu_A^\mathrm{vol} \quad . \tag{2.4}$$

Die freien Enthalpien können hier durch die chemischen Potentiale ersetzt werden, da ΔH_f unabhängig vom betrachteten Volumen ist; μ_{CA}^vol bezeichnet die freie Enthalpie des Kristalls pro Kation-Anion Paar.

Die Bildungsenthalpie von Punktdefekten, im folgenden Bildungsenergie E_f genannt, läßt sich analog definieren. So gilt beispielsweise für die Bildungsenergie einer Anionleerstelle im Ladungszustand q, V_A^q, mit $M_A = M_C - 1$:

$$E_\mathrm{f}(V_A^q, P, T) = G_\mathrm{f}(M_C\, C, (M_C{-}1)A, N{-}q, P, T) - M_C\, \mu_C - (M_C{-}1)\, \mu_A + q\, E_\mathrm{Fermi} \quad . \tag{2.5}$$

In der Formel wurde berücksichtigt, daß bei der Bildung des Defekts q Elektronen von einem Defektzustand in der Bandlücke zum Ferminiveau transferiert werden müssen. Die chemischen Potentiale der Elemente sind hier im Gegensatz zur Definition von ΔH_f nicht notwendigerweise die der elementaren Volumenphasen, μ_Θ^vol. Ihre Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Kristalls wird im Unterabschnitt 2.1.1 diskutiert.

Allgemein läßt sich die Bildungsenergie eines Punktdefekts D^q in einem System mit $\{M_\Theta\}$ Komponenten als Funktion der beteiligten chemischen Potentiale und der Fermienergie darstellen:

$$E_\mathrm{f}(D^q, P, T) = G_\mathrm{f}(\{M_\Theta \Theta\}, N - q, P, T) - \sum_\Theta M_\Theta\, \mu_\Theta + q\, E_\mathrm{Fermi} \quad . \tag{2.6}$$

2.1 Thermodynamische Potentiale aus Gesamtenergierechnungen

Zur Berechnung der Bildungsenergie nach Gl. (2.6) werden also die freien Enthalpien des Systems mit und ohne Defekt sowie die der beteiligten Elemente in ihren Volumenphasen benötigt. Bei der Berechnung kann man ausnutzen, daß diese Phasen weitgehend inkompressibel sind und daher die Bildungsenergien nur eine schwache Abhängigkeit vom Druck zeigen. Eine Abschätzung dazu gibt Zywietz [71]. Das zu berechnende thermodynamische Potential ist unter dieser Voraussetzung die freie Energie $F = U - TS$. In der adiabatischen Näherung (Gl. 1.5) kann F in einen elektronischen Anteil F_e, einen ionischen Anteil F_vib und einen dritten Anteil F_conf, der sich aus der Zahl W möglicher symmetrieäquivalenter Konfiguration identischer innerer Energie bei konstantem Volumen ergibt, aufgespalten werden:

$$F = F_\mathrm{e} + F_\mathrm{vib} + F_\mathrm{conf} \tag{2.7}$$

$$F_\mathrm{e} = E - k_\mathrm{B}\, T\, \ln\, d_{deg}^\mathrm{e} \tag{2.8}$$

$$F_\mathrm{vib} = \sum_{I=1}^{3M-3} \frac{1}{2}\, \hbar\omega_I + k_\mathrm{B}\, T\, \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\,\omega_I}{k_\mathrm{B}\,T}}\right) \tag{2.9}$$

$$F_\mathrm{conf} = -k_\mathrm{B}\, T\, \ln\, W \quad . \tag{2.10}$$

Hier ist E die Summe aus elektronischer Gesamtenergie und der elektrostatischen Energie der Ionen nach Gl. (1.56). Elektronische Anregungen werden bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften nicht berücksichtigt. Das ist bei Halbleitern mit einer im Vergleich zu $k_\mathrm{B}\, T$ hinreichend großen Bandlücke keine Näherung. d_{deg}^e bezeichnet die Zahl entarteter elektronischer Grundzustände und F_vib ist die freie Energie der

Gitterschwingungen. Für Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Kristalls kann das Phononenspektrum ω_I des Gitters mit M Teilchen in der angegebenen quasiharmonischen Näherung berechnet werden, siehe z.B. Ref. [72]. Unter dieser Annahme ergeben sich die Phononenenergien $\hbar\,\omega_I$ aus der dynamischen Matrix $\mathbf{D}$ des Kristalls mit den Massen $\{m_I\}$:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{\sqrt{m_I m_J}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \right)_{\{\mathbf{R}_I^0\}} \tag{2.11}$$

$$0 = det(\mathbf{D} - \mathbf{1}\,\omega_I^2) \quad . \tag{2.12}$$

Die dynamischen Matrix kann aus der Berechnung verschiedener Konfigurationen $\{\mathbf{R}_I\}$ um die Gleichgewichtskonfiguration $\{\mathbf{R}_I^0\}$ direkt bestimmt werden. Der damit verbundene numerische Aufwand wird wesentlich geringer, wenn man $\mathbf{D}$ mit Hilfe der Dichtefunktionalstörungstheorie [73, 74] oder mit einem semiempirischen Modell [21, 75, 76] berechnen kann. Ferner können Differenzen der freien Energie F_{vib}, wie sie zur Berechnung von Bildungsenergien von Störstellen benötigt werden, mit Hilfe der thermodynamischen Integration bestimmt werden. Ein Beispiel hierfür gibt Bockstedte [56, 77] mit der Berechnung der Bildungsenergie der Galliumleerstelle in GaAs.

Man erhält schließlich aus F die Anteile der inneren Energie U und der Entropie S:

$$U = F + T\,S \tag{2.13}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,M} \tag{2.14}$$

$$S_{\text{e}} = k_{\text{B}} \ln d_{deg}^{\text{e}} \tag{2.15}$$

$$S_{\text{vib}} = -\frac{1}{T} F_{\text{vib}} + \frac{1}{T} \sum_{I=1}^{3M-3} \hbar\,\omega_I \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\,\omega_I}{k_{\text{B}}\,T}} - 1} \right) \tag{2.16}$$

$$S_{\text{conf}} = k_{\text{B}} \ln W \quad . \tag{2.17}$$

Die Anteile der Entropie, die aus der Konfiguration des Gitters und einer möglichen Entartung des elektronischen Grundzustands resultieren, ergeben sich wie die Gesamtenergie E ohne weitere Rechnung aus der Bestimmung des Grundzustands des Systems. Für S_{vib} sind wiederum Informationen über das Phononenspektrum notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird F_{vib} nicht berücksichtigt, da dieser Anteil an der Bildungsenergie von Oberflächendefekten zumindest bei moderaten Temperaturen als klein abgeschätzt werden kann. So gibt Bockstedte [56, 77] am Beispiel der neutralen Gallium-Volumenleerstelle in GaAs einen Wert von $S = 7.0\,k_{\text{B}}$ an. Damit erhält man bei 300° K eine Korrektur von 0.18 eV im Vergleich zu $E_{\text{f}}(V_{\text{Ga}}^0) = 2.82\,\text{eV}$ bei $T = 0°\,\text{K}$ und unter Arsenreichen Bedingungen. Diese Korrektur ist vergleichbar mit der Genauigkeit bei der Berechnung der Gesamtenergie, die durch die Verwendung von Superzellen beschränkter Größe sowie die Wahl der Basisfunktionen und der $\mathbf{k}$-Punkte bestimmt ist. Beim Übergang von Volumen- zu Oberflächendefekten ist die Änderung von F_{vib} durch die unterschiedlichen Phononenspektren von Volumen und Oberfläche bestimmt. Rechnungen von Schröder, Fritsch und Pavone [78] zeigen, daß die akustischen Zweige der Oberflächen-Bandstruktur etwas unterhalb der entsprechenden Dispersion im Volumen zu finden sind. Das entspricht einer weicheren Bindung der Oberflächenatome im Vergleich zum Volumen und läßt einen geringeren Beitrag von F_{vib} zur freien Energie eines Oberflächendefekts erwarten. Ferner ist

bei dem Vergleich unterschiedlicher Punktdefekte zu berücksichtigen, daß für die Entropieterme eine vergleichbare Größenordnung erwartet werden kann und daher relative Bildungsenergien und Umladungsniveaus genauer als die Absolutwerte angegeben werden können.

2.1.1 Der Wertebereich der chemischen Potentiale

Bei der Berechnung der chemischen Potentiale muß berücksichtigt werden, daß die Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung sind. Im Falle des chemischen Potentials der Elektronen, E_{Fermi}, bedeutet das, daß abhängig von der Dotierung des Halbleiters eine maximale Variation von der Valenzbandoberkante zur Leitungsbandunterkante möglich ist. Das chemische Potential des Halbleiters, μ_{CA}^{vol}, ist durch den Grundzustand des Materials bei verschwindendem Druck und Temperatur bestimmt. Für die Potentiale der elementaren Phasen, μ_C und μ_A, gilt, daß sie in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung variiert werden können. Dabei müssen zwei Bedingungen berücksichtigt werden:

- Der Halbleiter ist im Gleichgewicht mit den elementaren Phasen:

$$\mu_C + \mu_A = \mu_{CA}^{\text{vol}} \quad . \tag{2.18}$$

  Diese Bedingung garantiert die thermodynamische Stabilität des Kristalls. Aus der Gleichung folgt unmittelbar, daß die chemische Umgebung des Kristalls durch die Festlegung von μ_C *oder* μ_A eindeutig bestimmt ist. Bildungsenergien von intrinsischen Defekten in Verbindungshalbleitern lassen sich daher als Funktion *eines* chemischen Potentials und E_{Fermi} darstellen. In den folgenden Formeln wird jeweils das anionische Potential μ_A als Variable verwendet.

- Die chemischen Potentiale der elementaren Phasen sind für die vier in dieser Arbeit betrachteten Elemente (Ga, In, As, P) bei tiefen Temperaturen durch die der kondensierten Grundzustandsphasen, μ_C^{vol} und μ_A^{vol}, beschränkt. Die Rechnungen zum Grundzustand der elementaren Phasen und Verbindungshalbleiter finden sich im Abschnitt 3.1.

$$\mu_C \leq \mu_C^{\text{vol}} \quad ; \quad \mu_A \leq \mu_A^{\text{vol}} \quad . \tag{2.19}$$

Aus den beiden Bedingungen (2.18) und (2.19) folgt, daß sich die chemischen Potentiale der beteiligten Elemente nicht unabhängig voneinander variieren lassen. Mit der Definition der Bildungsenthalpie des Halbleiters (Gl. 2.4) kann der Variationsbereich des chemischen Potentials in Abhängigkeit von einer der beteiligten Phasen, z.B. μ_A, wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta H_{\text{f}} \leq \mu_A - \mu_A^{\text{vol}} \leq 0 \quad . \tag{2.20}$$

Dabei entspricht die untere Schranke des Variationsbereichs von μ_A kation- und die obere anionreichen Bedingungen. Die obere und untere Schranke des chemischen Potentials sind also durch die Grundzustandseigenschaften der kondensierten Phasen festgelegt. In

einem konkreten System, beispielsweise einer MBE-Kammer im näherungsweisen thermodynamischen Gleichgewicht, definiert der Partialdruck der Anionen das chemische Potential.

2.2 Formeln zur Berechnung der Bildungsenergien von Punktdefekten

Aus der allgemeinen Formel für die Berechnung von Bildungsenergien (Gl. 2.6) und der im vorherigen Unterabschnitt 2.1.1 erläuterten Abhängigkeit der chemischen Potentiale lassen sich nun die Formeln zur Berechnung der Bildungsenergien intrinsischer Punktdefekte im Volumen und an der Oberfläche von Verbindungshalbleitern angeben. Dabei wird in den folgenden Formeln die Druck- und Temperaturabhängigkeit, die in der weiteren Diskussion vernachlässigt wird, nicht mehr explizit angegeben.

- Die Oberflächenenergie E_{surf} eines *slabs* mit zwei identischen Oberflächen und der gleichen Zahl $M = M_C = M_A$ von Anionen und Kationen ist unabhängig von den chemischen Potentialen der elementaren Phasen μ_C und μ_A:

$$E_{\mathrm{surf}} = \frac{1}{2\,\gamma}(G_{\mathrm{f}}(slab) - M\,\mu_{CA}^{\mathrm{vol}}) \quad . \tag{2.21}$$

  Dabei ist $G_{\mathrm{f}}(slab)$ die freie Enthalpie der Oberflächen-Superzelle und γ die Größe der Oberflächenzelle. Der Faktor 2 berücksichtigt, daß beim Spalten eines Kristalls immer zwei Oberflächen erzeugt werden [79]. Allgemeine Fälle zur Berechnung der Oberflächenenergie von *slabs*, deren Seiten eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung oder Rekonstruktion besitzen, werden beispielsweise von Chetty und Martin [80, 81] oder Moll [82, 83] diskutiert.

- Für eine Kationleerstelle V_C^q und eine Anionleerstelle V_{A}^q in einem System mit $M-1$ bzw. M Kationen gilt in Abhängigkeit vom Ladungszustand q:

$$E_{\mathrm{f}}(V_C^q) = G_{\mathrm{f}}(V_C^q) - (M-1)\,\mu_{CA}^{\mathrm{vol}} - \mu_A + q\,E_{\mathrm{Fermi}} \tag{2.22}$$
$$E_{\mathrm{f}}(V_A^q) = G_{\mathrm{f}}(V_A^q) - M\,\mu_{CA}^{\mathrm{vol}} + \mu_A + q\,E_{\mathrm{Fermi}} \quad . \tag{2.23}$$

  $G_{\mathrm{f}}(V_\Theta^q)$ ist die freie Enthalpie der Superzelle einschließlich der Leerstelle und M die Zahl der Kation-Anion Paare der defektfreien Superzelle gleicher Dimension. Die Bildungsenergie ist hier als Funktion von μ_A und E_{Fermi} angegeben. Mit Gl. (2.18) können diese und die folgenden Gleichungen natürlich auch als Funktion von μ_C und E_{Fermi} umgeformt werden.

- Die Bildungsenergie eines Antistrukturdefekts C_A^q oder A_C^q, bei dem ein Atom eines Untergitters durch eines des anderen Elements ausgetauscht wird, berechnet sich analog zu:

$$E_{\mathrm{f}}(C_A^q) = G_{\mathrm{f}}(C_A^q) - (M+2)\,\mu_{CA}^{\mathrm{vol}} + 2\mu_A + q\,E_{\mathrm{Fermi}} \tag{2.24}$$
$$E_{\mathrm{f}}(A_C^q) = G_{\mathrm{f}}(A_C^q) - (M-2)\,\mu_{CA}^{\mathrm{vol}} - 2\mu_A + q\,E_{\mathrm{Fermi}} \quad , \tag{2.25}$$

wobei $G_\mathrm{f}(C_A^q)$ die freie Enthalpie des Kation-Antistrukturdefekts mit $M = M_C - 1$ und $G_\mathrm{f}(A_C^q)$ diejenige des Anion-Antistrukturdefekts mit $M = M_A - 1$ ist.

- Schließlich erhält man für einen Zwischengitterdefekt C_I oder A_I, der durch ein zusätzliches Kation oder Anion im Kristall mit $M = M_C - 1$ bzw. $M = M_A - 1$ gekennzeichnet ist, die folgenden Formeln:

$$E_\mathrm{f}(C_\mathrm{I}^q) = G_\mathrm{f}(C_\mathrm{I}^q) - (M+1)\,\mu_{CA}^\mathrm{vol} + \mu_A + q\,E_\mathrm{Fermi} \tag{2.26}$$

$$E_\mathrm{f}(A_\mathrm{I}^q) = G_\mathrm{f}(A_\mathrm{I}^q) - M\,\mu_{CA}^\mathrm{vol} - \mu_A + q\,E_\mathrm{Fermi} \quad . \tag{2.27}$$

- Bei der Berechnung der Bildungsenergien von Defekten $D^{q,\mathrm{surf}}$ in Oberflächen-Superzellen muß zusätzlich die Oberflächenenergie berücksichtigt werden:

$$E_\mathrm{f}(D^{q,\mathrm{surf}}) = G_\mathrm{f}(D^{q,\mathrm{surf}}) - M_C\,\mu_C - M_A\,\mu_A + q\,E_\mathrm{Fermi} - 2\,\gamma\,E_\mathrm{surf} \quad . \tag{2.28}$$

  $G_\mathrm{f}(D^{q,\mathrm{surf}})$ ist hier die freie Enthalpie des Defekts im *slab*.

Die Bildungsenergien von intrinsischen Punktdefekten nach Gl. (2.22–2.28) sind abhängig von der chemischen Umgebung (hier durch μ_A beschrieben) und der Lage des Ferminiveaus. Im Falle eines Fremdatoms X, beispielsweise eines Adsorbatatoms oder eines Dotieratoms im Gitter, kommt als zusätzlicher Freiheitsgrad das chemische Potential dieses Elements, μ_X, bei der Berechnung von E_f hinzu:

$$E_\mathrm{f}(X^q) = G_\mathrm{f}(X^q) - M_C\,\mu_C - M_A\,\mu_A - M_X\,\mu_X + q\,E_\mathrm{Fermi} \quad . \tag{2.29}$$

Dabei bestimmt μ_X die Konzentration der Fremdatome und ist durch das chemische Potential der elementaren Phase dieses Elements nach oben beschränkt. Es kann auch durch mögliche Phasen des Elements X mit den Kation oder Anionen des Verbindungshalbleiters begrenzt sein. Eine genauere Diskussion am Beispiel von Si in GaN findet sich in den Ref. [71, 84].

2.2.1 Umladungsniveaus von Punktdefekten

Die Grundzustände von Punktdefekten in verschiedenen Ladungszuständen q unterscheiden sich im allgemeinen neben der Besetzung der Defektniveaus auch in der atomaren Relaxation und der elektronischen Struktur der Defektzustände. In den Formeln des vorherigen Unterabschnitts werden sie daher als unterschiedliche Defekte behandelt. Für ein gegebenes Ferminiveau ist der Ladungszustand mit der kleinsten Bildungsenergie stabil. Die Umladungsniveaus $E_{\mathrm{TL},D}^{q,q'}$ eines Defekts sind als die Positionen des Ferminiveaus oberhalb der Valenzbandkante E_VB definiert, an denen die Bildungsenergien zweier Ladungszustände q und q' gleich sind:

$$E_\mathrm{VB} + E_{\mathrm{TL},D}^{q,q'} = \frac{G_\mathrm{f}(D^q) - G_\mathrm{f}(D^{q'})}{q' - q} \quad . \tag{2.30}$$

Der Übergang von einem zum anderen Ladungszustand findet bei $E_{\mathrm{TL},D}^{q,q'}$ statt, falls die Variation des Ferminiveaus langsam gegenüber der Zeit ist, welche die atomare Struktur des Defekts zur Anpassung an den neuen Ladungszustand braucht. Bei der Messung von

optischen Übergängen ist diese Voraussetzung meist nicht gegeben. Die dort gemessenen Niveaus unterscheiden sich vom Umladungsniveau durch die Franck-Condon Verschiebung E_{FC}, die gerade die positive Differenz zwischen dem Grundzustand mit Ladung q und der Energie des Defekts nach der Absorption/Emission mit der Geometrie des Zustands mit Ladung q' angibt [21, 84]:

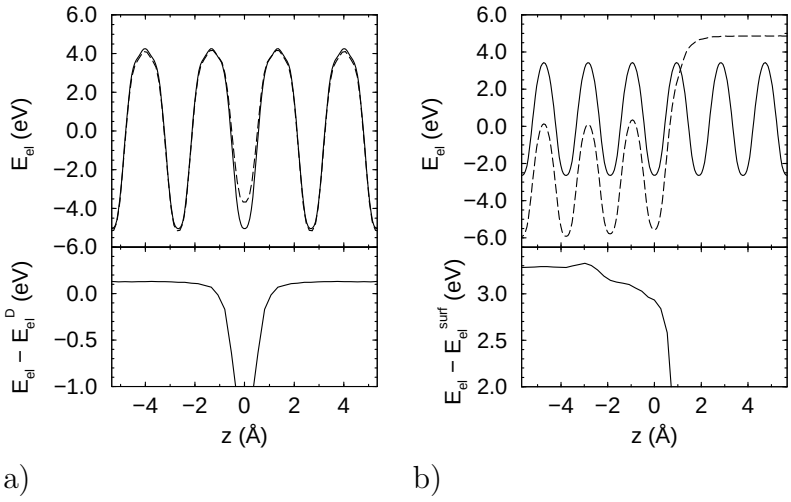
$$E_{\mathrm{FC}}(q', q) = G_{\mathrm{f}}(D^q, \{\mathbf{R}^q\}) - G_{\mathrm{f}}(D^q, \{\mathbf{R}^{q'}\}) \quad . \tag{2.31}$$

Der Defekt befindet sich also nach dem Übergang in einem angeregten Zustand $\{\mathbf{R}^{q'}\}$ des Gitters, der über die im Vergleich zu optischen Anregungen langsame Wechselwirkung mit Phononen abgebaut wird.

In die Berechnung der Umladungsniveaus nach Gl. (2.30) geht die Lage der Valenzbandoberkante ein. Das gilt auch für die Berechnung der Bildungsenergien geladener Defekte nach Gl. (2.6) mit $E_{\mathrm{VB}} = E_{\mathrm{Fermi}} - \overline{E}_{\mathrm{Fermi}}$, wobei $\overline{E}_{\mathrm{Fermi}}$ Werte zwischen 0 und der Leitungsbandunterkante E_{CB} annehmen kann. Aufgrund der endlichen Größe der Superzelle zur Berechnung der Defekte ist die Valenzbandkante nur bei der Berechnung des defektfreien Kristalls als höchstes besetztes Niveau am Γ-Punkt der Brillouinzone exakt zu berechnen (Abb. 3.5). In Zellen mit Punktdefekten oder Oberflächen muß berücksichtigt werden, daß dieses Band mit den Defektzuständen oder Oberflächenbändern wechselwirkt. Die Lage der Valenzbandoberkante muß dann durch Vergleich der Zellen mit und ohne Defekt bzw. Oberfläche bestimmt werden. Dabei kann man sich beispielsweise am Wert des elektrostatischen Potentials $v_{\mathrm{el}} = v_{\mathrm{H}} + v_{\mathrm{e-ion}}$ (Gl. 1.22) in geeigneten volumenartigen Bereichen der Zelle in möglichst großem Abstand zum Defekt bzw. zur Oberfläche orientieren [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Die Valenzbandoberkante der Superzelle $E^{\mathrm{D}}_{\mathrm{VB}}$ wird dann aus dem Abstand des Potentials v_{el} und der Bandkante E_{VB} in der defektfreien Zelle sowie der Lage des Potentials $v^{\mathrm{D}}_{\mathrm{el}}$ in der Zelle mit Defekt bestimmt:

$$E^{\mathrm{D}}_{\mathrm{VB}} = v^{\mathrm{D}}_{\mathrm{el}} + (E_{\mathrm{VB}} - v_{\mathrm{el}}) \quad . \tag{2.32}$$

Die Abb. 2.1 illustriert dieses Verfahren am Beispiel einer Volumenleerstelle in einer 64-Atom GaP Superzelle und für die defektfreie (110)-Oberfläche von GaP. In den zentralen Schichten des *slabs* und in den der Leerstelle entfernten Bereichen der Volumen-Superzelle ist die Differenz zu den jeweiligen Volumenzellen weitgehend konstant. Es ist zu beachten, daß diese Differenz aufgrund des verschwindenden Wertes des in allen Raumrichtungen gemittelten Potentials einer Rechnung mit periodischen Randbedingungen einen Wert größer als Null annimmt. Der Abb. ist zu entnehmen, daß im Fall der Leerstelle das Potential sich bereits im Bereich der übernächsten Nachbarn nur noch um eine Konstante von dem des Volumens unterscheidet. Im Fall der Oberfläche ist die Störung weiter ausgebreitet. Hier zeigt das Potential etwa ab der dritten Lage einen volumenartigen Charakter. Zur Berechnung der Valenzbandkante der Leerstellen-Superzelle können also die Bereiche jenseits der übernächsten Nachbarn dienen, während in der Oberflächenzelle die zentralen Bereiche des *slabs* geeignet sind. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Valenzbandkante mit diesem Verfahren wird mit etwa 0.1 eV abgeschätzt. Bei der Bestimmung der Bildungsenergien von geladenen Defekten nach Gl. (2.6) muß dieser Wert mit der Ladung multipliziert werden, während er bei der Berechnung von Umladungsniveaus nach Gl. (2.30) unabhängig von q ist. Für mehrfach geladene Defekte wirkt sich diese Ungenauigkeit also auf die Berechnung von Bildungsenergien wesentlich stärker aus als auf die Angabe von Umladungsniveaus.



a) b)

Abbildung 2.1: Elektrostatisches Potential einer Volumen- (a) und einer Oberflächensuperzelle (b) von GaP. Die durchgezogenen Linien in den oberen Teilen zeigen das Potential des ungestörten Systems v_{el} und die gestrichelten das der Zelle mit einer nicht relaxierten Phosphorleerstelle $v_{\mathrm{el}}^{\mathrm{D}}$ (a) und der nicht relaxierten (110)-Oberfläche $v_{\mathrm{el}}^{\mathrm{surf}}$ (b). Die Leerstelle in der Volumenzelle und die oberste Lage GaP in der Oberflächenzelle befinden sich bei $z = 0$ Å. Alle Potentiale sind als Funktion der z-Koordinate dargestellt und in x- und y-Richtung gemittelt. Die Minima geben jeweils die Position der Anionlagen an. In den unteren Teilen der Abbildungen ist die Differenz der Potentiale dargestellt. Die Volumenzelle besteht aus 64 Atomen und die Oberflächenzelle aus sechs Lagen GaP und vier Lagen Vakuum.

Neben der Berechnung von Umladungsniveaus und Bildungsenergien erfordert auch der Vergleich der Bandstrukturen von Volumenzellen mit denen von Oberflächen und Defekten eine Anpassung der Valenzbandkanten nach dem skizzierten Verfahren. Beispiele aus dieser Arbeit sind Oberflächen-Bandstrukturen (Abb. 3.11, 3.12), die Dispersion von Defektzuständen in der Bandlücke (Abb. 2.2, 4.4) oder die Bestimmung der Lage von Kohn-Sham-Defektniveaus in der Bandlücke (Abb. 4.2, 4.10, 4.22).

2.3 Dispersion der lokalisierten Zustände von Punktdefekten

Alle Rechnungen zu Punktdefekten werden in dieser Arbeit mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Diese Wahl der Randbedingungen erlaubt die im Kapitel 1 beschriebene effiziente Berechnung von Gesamtenergien mit Hilfe von ebenen Wellen als Basis und ermöglicht die Simulation von Festkörpern ohne störende Randeffekte. Während periodische Randbedingungen für den defektfreien und unendlich ausgedehnten Festkörper exakt sind, stellen sie bei der Berechnung von isolierten Punktdefekten eine Näherung dar. In diesem und dem nächsten Abschnitt 2.4 soll diese Näherung untersucht und die Genauigkeit der Rechnungen an einem typischen Defekt quantifiziert werden.

Bei der Berechnung der elektronischen Struktur und der Bildungsenergie isolierter Punktdefekte mit Hilfe von periodischen Randbedingungen wird statt eines isolierten Defekts eine periodische Anordnung von Störstellen in einem begrenzten Ausschnitt des Kristalls berechnet. Prinzipiell sind dabei vier unterschiedliche, mögliche Fehlerquellen bei der Berechnung von Defektzuständen und Gesamtenergien zu berücksichtigen [98]:

- Der Defekt verursacht in dem ihn umgebenden Bereich eine Störung des Gitters, der Bandstruktur und der elektrostatischen Potentiale des Kristalls. Die Zelle muß also ausreichend groß gewählt werden, damit diese Störungen am Rand der Zelle weitgehend abgeklungen sind und die Zelle neben der Störstelle weitere „volumenartige“ Bereiche enthält, welche die Eigenschaften des idealen Kristalls zeigen. Eine Arsenleerstelle in GaAs läßt sich beispielsweise nicht in der zweiatomigen Einheitszelle berechnen – statt eines isolierten Punktdefekts in GaAs erhält man hier fcc-Gallium.

- Diese volumenartigen Teile der Superzelle müssen in der Rechnung ausreichend gut beschrieben werden. Hier spielt das *sampling* der Brillouinzone eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften von Volumensystemen in Abhängigkeit von der Wahl der **k**-Punkte wird in dieser Arbeit im Abschnitt 3.1 berechnet. Dabei zeigt sich, daß auch für Halbleiter eine ausreichende Zahl von **k**-Punkten Voraussetzung für eine gute Beschreibung der elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften des Materials ist. In Superzellen, wie sie für die Berechnung von Defekten verwendet werden, kann die Zahl der **k**-Punkte entsprechend dem kleineren Volumen der Brillouinzone gegenüber der Einheitszelle verringert werden. Die minimale Zahl von Punkten in einer Defektrechnung mit typischen Superzellen für Volumen- und Oberflächendefekte wird in diesem Abschnitt bestimmt.

- Punktdefekte in Halbleitern sind typischerweise durch tiefe Defektzustände in der Bandlücke gekennzeichnet. Diese Zustände sind im Ortsraum am Defekt lokalisiert und besitzen als aperiodische Strukturen im realen Kristall diskrete Energieniveaus. Diese Defektzustände zeigen aufgrund der Randbedingungen eine Dispersion statt diskreter Niveaus. Entartete Zustände spalten in bindende und antibindende Zustände auf. Ein anschauliches Modell für diese Wechselwirkung erhält man mit einer *tight binding* Rechnung für die Defektzustände auf dem durch die Superzelle definierten Bravaisgitter. Im vereinfachten eindimensionalen System einer Kette von s-Zuständen ergibt sich beispielsweise in der Notation des Kapitels 1 $\epsilon_i(\mathrm{k}) \propto \cos(\mathrm{k}\,\mathrm{R})$ [99]. Die Dispersion hat also ein Maximum am Γ-Punkt ($\mathrm{k} = 0$) und ein Minimum am Rand der Brillouinzone ($\mathrm{k} = \mathrm{b}/2$). Auch für komplexere Systeme gilt im allgemeinen, daß Punkte mit hoher Symmetrie in der Brillouinzone

mit Extrema der Dispersionskurven zusammenfallen. In einer Defektrechnung beispielsweise, die nur den Γ-Punkt berücksichtigt, wird man daher in Abhängigkeit von der Systemgröße keinen genauen Wert für die Defektniveaus erhalten.

- Im Fall geladener Störstellen sind zusätzliche elektrostatische Effekte zu berücksichtigen, die im folgenden Abschnitt 2.4 diskutiert werden.

Der durch diese Effekte verursachte Fehler bei der Berechnung von Bildungsenergien und Umladungsniveaus ist prinzipiell durch die Wahl ausreichend großer Superzellen zu kontrollieren und verschwindet im Grenzfall unendlich großer Zellen. Dichtefunktionalrechnungen nach dem in Kapitel 1 vorgestellten Verfahren sind jedoch nur für Superzellen mit ungefähr $10^2 - 10^3$ Ionen praktisch durchführbar. Es ist deshalb notwendig, die durch den Defekt-Defekt-Abstand bedingte Dispersion und die weiteren Wechselwirkungen aufgrund der periodischen Randbedingungen quantitativ abzuschätzen. Dabei lassen sich die in den ersten drei Punkten definierten Effekte in einer DFT-Rechnung nicht voneinander trennen. So führt beispielsweise ein besseres *sampling* der Brillouinzone sowohl zu einer Mittelung über die Dispersionskurven der Defektniveaus wie auch zur besseren Beschreibung der volumenartigen Teile der Zelle. Das Ziel dieses Abschnitts ist daher die praxisnahe Behandlung der Wechselwirkungen anhand eines typischen Volumen- und Oberflächendefekts.

Als Beispielsystem für einen Punktdefekt wurde die nicht relaxierte Phosphorleerstelle in GaP gewählt. Es zeigt sich, daß durch die geeignete Wahl der **k**-Punkte und der Besetzung der Defektzustände der Fehler aufgrund der Randbedingungen weitgehend eliminiert werden kann. Zusammen mit den Ergebnissen des folgenden Abschnittes 2.4 zur Wechselwirkung von lokalisierten Ladungen erlaubt diese Untersuchung eine quantitative Abschätzung der Genauigkeit bei der Berechnung von Bildungsenergien und Umladungsniveaus. Von besonderem Interesse ist dabei die Bestimmung der kleinstmöglichen Superzelle für eine Rechnung mit vorgegebener Genauigkeit. Die Bedeutung der Systemgröße für die praktische Durchführung der Rechnungen zeigt die folgende überschlägige Rechnung: Das verwendete Programm `fhi98md` [55] skaliert mit der Zahl N_G der Basisfunktionen mit dem Faktor $N_\mathrm{G}^2 \log_2 N_\mathrm{G}$. Im Vergleich zu einer 32-Atom Superzelle benötigt die Berechnung einer 256-Atom Superzelle also ungefähr das 200-fache an CPU-Zeit pro elektronischer Iteration, wenn beide Rechnungen bei identischem *cutoff* und mit je einem **k**-Punkt durchgeführt werden. Diese Abschätzung bleibt in der Größenordnung auch dann noch richtig, wenn in der kleineren Zelle mehrere **k**-Punkte benötigt werden, da der Rechenaufwand linear mit der Zahl der Stützstellen im reziproken Raum zunimmt.

2.3.1 Defektzustände der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP

Abbildung 2.2 zeigt die Bandstruktur der Leerstelle, die in einer volumenzentrierten (bcc) Superzelle mit 32 Atomen und einer einfach kubischen (sc) Superzelle mit 64 Atomen berechnet wurde. Der Defekt-Defekt-Abstand beträgt dabei das $\sqrt{3}$- und 2-fache der Gitterkonstanten von GaP (5.36 Å) bzw. das 4- und $8/\sqrt{3}$-fache des Bindungsabstands. In der bcc-Superzelle hat die Leerstelle 8 nächste Nachbarn, während in der sc-Superzelle nur 6 nächste Nachbarn mit dem Defekt wechselwirken. Im Bereich der Valenzbandkante findet sich ein nicht-entartetes a_1-Niveau und im oberen Drittel ein einfach besetztes t_2-Niveau, das in einer Rechnung ohne periodische Randbedingungen dreifach entartet ist [21, 100, 101, 102]. In der Superzelle spaltet dieses Niveau aufgrund der Defekt-Defekt-Wechselwirkung auf und zeigt eine maximale Dispersion von 0.63 und 0.51 eV in der 32-

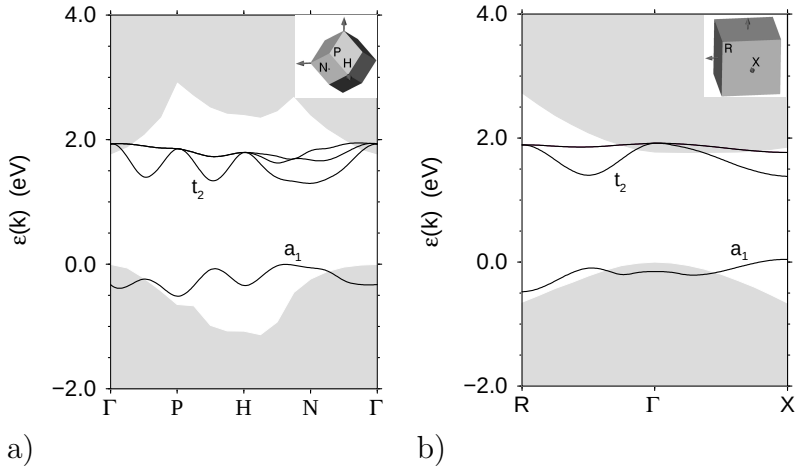


Abbildung 2.2: Bandstruktur der nicht-relaxierten Phosphor-Volumenleerstelle in GaP in einer 32-Atom bcc Zelle (a) und einer 64-Atom sc Zelle (b). Die Abb. zeigen als grau schattierten Bereich die Bänder einer Volumenrechnung in den beiden Zellen und als durchgezogene Linien die Defektzustände a_1 und t_2. Die Elektronendichte wurde in der 32-Atom Zelle mit 5 **k**-Punkten und die der 64-Atom Zelle mit 4 Punkten berechnet. Dabei wurden die **k**-Punkte jeweils nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42] aus dem Punkt $(0.25, 0.25, 0.25)$ erzeugt.

und der 64-Atom Zelle entlang der in der Abbildung dargestellten Wege in den Brillouinzonen der Superzellen. Verdoppelt man die Einheitsvektoren der bcc-Zelle, erhält man eine Superzelle mit 256 Atomen, in der die Aufspaltung noch maximal 0.05 eV beträgt. Die nächstmögliche sc-Zelle hat 216 Atome und zeigt eine Dispersion von 0.15 eV. Die Defekt-Defekt-Wechselwirkung ist also in den beiden größeren Zellen deutlich reduziert, aber noch nicht verschwunden. Es wird daher zu untersuchen sein, inwieweit die Dispersion der Defektniveaus die Grundzustandseigenschaften der Leerstelle beeinflußt und ob der durch sie verursachte Fehler korrigiert werden kann.

Die Lage des Niveaus an verschiedenen **k**-Punkten, mit denen die Elektronendichten selbstkonsistent berechnet wurden, ist für die unterschiedlichen Superzellen in Tab. 2.1 zusammengefaßt. Die Tabelle zeigt die minimalen und maximalen Werte sowie den Durchschnittswert, der aus den verschiedenen **k**-Punkten und Bändern berechnet wurde. Die Symmetriepunkte der Brillouinzonen sind in Abb. 2.2 definiert. Für den Γ-Punkt sowie die Punkte $(0.25, 0.25, 0.25)$ in den bcc-Zellen und R $[(0.5, 0.5, 0.5)]$ in der kubischen 64-Atom Zelle ist das Niveau dreifach entartet. An dem Punkt $(0, 0, 0.25)$ in den bcc-Zellen und $(0.25, 0.25, 0.25)$ in den sc-Zellen sowie den daraus nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42] gefalteten Punkten spaltet das Niveau in einen zweifach entarteten und einen energetisch tiefer liegenden, nicht-entarteten Zweig auf.

In den Rechnungen wurde auch die von Makov, Shah und Payne [98] vorgeschlagene Kombination von Γ- und R-Punkt berücksichtigt. Diese Kombination minimiert in einer *tight binding* Rechnung eines Punktdefekts die Defekt-Defekt-Wechselwirkung und wurde von Puska *et al.* [103] bei der Berechnung der Bildungsenergie der relaxierten Volumenleerstelle in Silizium verwendet. Aus der Tab. 2.1 ist im Vergleich mit Abb. 2.2 jedoch zu erkennen, daß in der 64-Atom Zelle das nicht-entartete t_2-Niveau an diesen beiden Punkten recht gut mit der Bandstrukturrechnung übereinstimmt und damit gerade an einem Maximum der Dispersion zu finden ist. Im Vergleich mit den beiden großen Zellen erhält man damit eine maximale Abweichung. Auch liegt in der Γ-Punkt-Rechnung das Niveau

in der 32- und 64-Atom Zelle oberhalb der ersten Leitungsbandzustände und liefert damit ein qualitativ falsches Ergebnis. Die Werte an den speziellen **k**-Punkten sind dagegen generell zwischen den Ergebnissen an Hochsymmetriepunkten wie dem Γ-, N- und R-Punkt zu finden und beschreiben daher das System besser. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Maximaleigenschaft des Γ-Punkts und der Zonenrandpunkte in der Bandstruktur von Festkörpern, wie man sie bereits aus einfachen *tight binding* Rechnungen erhält [60, 98].

Betrachtet man die Aufspaltung des t_2-Niveaus an den speziellen **k**-Punkten, so findet man einen maximalen Wert von 0.56 eV bei der 32-Atom Zelle mit 2 **k**-Punkten und eine minimale Dispersion von 0.03 eV für die 256-Atom Zelle mit einem **k**-Punkt. Die Aufspaltung und damit die Defekt-Defekt-Wechselwirkung ist also in den größeren Zellen deutlich reduziert. Gleichzeitig zeigt der in der Tabelle aufgeführte Durchschnittswert $\bar{t}_2$ über die speziellen **k**-Punkte und die Zweige, daß mit Ausnahme der 32-Atom Zellen mit einem **k**-Punkt diese Größe mit einer maximalen Abweichung von 0.05 eV wesentlich weniger variiert als die einzelnen Werte der aufgespaltenen Zweige oder die Ergebnisse

Zelle		L (Å)	**k**-Punkte N		t_2 (eV)	$\bar{t}_2$ (eV)	E_f Fermi (eV)	E_f fix. (eV)
32	bcc	9.27	1	Γ	1.95	–	–	3.10
32	bcc	9.27	1	a	1.88	–	–	3.99
32	bcc	9.27	2	a	1.35−1.91	1.67	4.40	4.67
32	bcc	9.27	5	a	1.40−1.92	1.67	4.46	4.66
32	bcc	9.27	1	b	1.35−1.72	1.60	4.71	4.92
32	bcc	9.27	4	b	1.37−1.89	1.66	4.46	4.65
64	sc	10.70	1	Γ	1.87	–	–	3.75
64	sc	10.70	2	Γ + R	1.86−1.88	1.87	–	3.87
64	sc	10.70	1	a	1.40−1.86	1.71	4.36	4.66
64	sc	10.70	4	a	1.43−1.89	1.70	4.44	4.64
216	sc	16.06	1	Γ	1.76	–	–	4.50
216	sc	16.06	1	a	1.60−1.71	1.67	4.58	4.63
256	bcc	18.54	1	Γ	1.73	–	–	4.55
256	bcc	18.54	1	a	1.66	–	–	4.65
256	bcc	18.54	1	b	1.65−1.68	1.67	4.60	4.62
512	sc	21.41	1	a	1.59−1.68	1.65	4.63	4.65

Tabelle 2.1: Dispersion des t_2-Niveaus und Bildungsenergie E_f der neutralen Phosphorleerstelle in GaP. L gibt den Defekt-Defekt-Abstand der kubischen (sc) mit 64, 216 und 512 Atomen sowie der volumenzentrierten (bcc) Zellen mit 32 und 256 Atomen an. Die Rechnungen wurden mit N **k**-Punkten im irreduziblen Teil der Brillouinzone durchgeführt. Neben dem Γ-Punkt wurde der R-Punkt der 64-Atom Zelle sowie verschiedene nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack [42] aus den Punkten $(0.25, 0.25, 0.25)$ (a) und $(0, 0, 0.25)$ (b) gefaltete Sätze verwendet. Die sechste Spalte enthält die maximalen und minimalen Werte des t_2-Niveaus an diesen Punkten und die siebte den Mittelwert $\bar{t}_2$, der über alle **k**-Punkte und die Zweige der aufgespaltenen Niveaus berechnet wurde. Die Bildungsenergie E_f ist für variable und feste Besetzungszahlen des t_2-Niveaus in der vorletzten und letzten Spalte angegeben. Sie wurde jeweils unter phosphorreichen Bedingungen berechnet.

an Symmetriepunkten. Die Konvergenz der Lage des t_2-Niveaus bezüglich der Größe der Superzelle ist also am besten, wenn die Rechnung an diesen Punkten durchgeführt und die energetische Lage des Zustands aus dem Durchschnittswert der Zweige und **k**-Punkte berechnet wird. Mit dieser Methode erhält man bereits in der 32-Atom Zelle mit 2 **k**-Punkten ein Ergebnis, das sich nur um 0.02 eV von dem der 512-Atom Zelle unterscheidet. Van de Walle, Denteneer, Bar-Yam und Pantelides [104] haben dieses Verfahren schon recht früh am Beispiel von Wasserstoff-Zwischengitteratomen in vergleichsweise kleinen Zellen mit 8 bis 16 Atomen durchgeführt. Sie geben dabei einen Fehler von 0.1 eV für den Vergleich der 16- mit der 32-Atom Zelle an, der im Vergleich mit den hier berechneten Ergebnissen plausibel erscheint.

Die Dispersion der Defektzustände der Leerstelle an der Oberfläche werden im Unterabschnitt 4.1.2 am Beispiel der Galliumleerstelle auf GaAs (110) diskutiert. Das wesentliche Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß eine für diese Arbeit hinreichend genaue Rechnung in einer Superzelle möglich ist, die parallel zur Oberfläche einen Defektabstand des 2- und $2\sqrt{2}$-fachen der Gitterkonstanten aufweist und die aus sechs Lagen GaP und einer Vakuumschicht entsprechend vier Lagen besteht. Die Separation der Leerstellen entspricht dabei also ungefähr der in der 64-Atom Volumenzelle.

2.3.2 Variation der Bildungsenergie

Das t_2-Niveau ist im neutralen Ladungszustand einfach besetzt. Die Dispersion dieses Zustands bei der Verwendung unterschiedlicher Superzellen und **k**-Punkte ändert daher auch die Bildungsenergie des Defekts. Unter der Voraussetzung, daß die Änderung der Ladungsdichte n und damit auch die der Potentiale klein ist, ist die elektronische Gesamtenergie nach Gl. (1.26) und damit auch die Bildungsenergie nach Gl. (2.23) näherungsweise eine lineare Funktion der Eigenwerte des Niveaus. Tab. 2.1 enthält in den beiden letzten Spalten die Bildungsenergie der Leerstelle. Dabei wurde die Gesamtenergie des Defekts mit zwei unterschiedlichen Methoden zur Besetzung des t_2-Zustands berechnet: Den in der vorletzten Spalte aufgeführten Werten liegt eine Besetzung mit Hilfe einer Fermiverteilung zugrunde. Es wurde also jeweils der energetisch tiefste Zweig und im Falle mehrerer **k**-Punkte die Minima der Dispersion bevorzugt besetzt. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse aufgeführt, die mit festen Besetzungszahlen berechnet wurden. Dabei werden allen t_2-Zuständen unabhängig vom Eigenwert 1/3 Elektronen zugeteilt. Auf diese Weise wird über die **k**-Punkte und die Zweige der aufgespaltenen Niveaus gemittelt. Die Unterscheidung zwischen Defekt- und Leitungsbandzuständen wurde mittels einer Analyse der Elektronendichte der einzelnen Zustände im Ortsraum vorgenommen.

Tabelle 2.1 und der Abb. 2.3 ist zu entnehmen, daß die gleichmäßige Besetzung der aufgespaltenen Niveaus in einer deutlich besseren Konvergenz der Bildungsenergien mit der Zellgröße und der Zahl der **k**-Punkte resultiert: Bei Besetzung mit Hilfe einer Fermiverteilung weicht beispielsweise das Ergebnis für die 64-Atom Zelle mit einem **k**-Punkt um 0.29 eV von dem für die 256-Atom Zelle ab, während die Differenz bei gleichmäßiger Besetzung auf 0.01 eV reduziert wird. Dieser Unterschied der Bildungsenergie ist konsistent mit der Verschiebung von 2/3 Elektronen auf den 0.46 eV höher liegenden Zweig des t_2-Niveaus beim Übergang zu gleichmäßiger Besetzung, da die Lage der Defektniveaus der Leerstelle bei Änderung der Besetzung praktisch unverändert bleibt. Beim Übergang auf die 216-Atom Zelle vermindert sich der Abstand der t_2-Niveaus auf 0.11 eV und die Differenz der Rechnung mit variabler und fester Besetzung beträgt noch 0.05 eV. Der Zusammenhang zwischen der Konvergenz der Bildungsenergie, der Wahl der speziellen

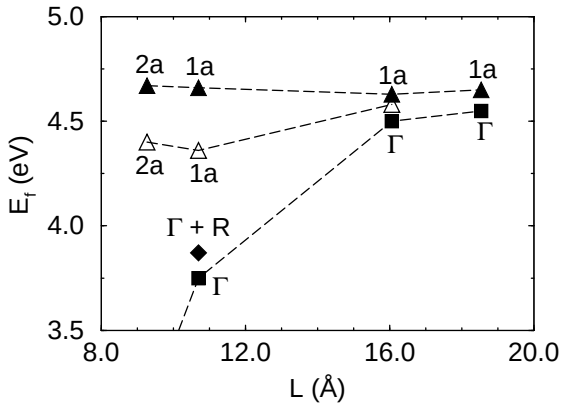


Abbildung 2.3: Bildungsenergie der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP als Funktion des Defekt-Defekt-Abstands L, der **k**-Punkte und der Besetzung der Defektniveaus. Die offenen Symbole zeigen die Ergebnisse bei Besetzung der Defektniveaus mit einer Fermiverteilung und die geschlossenen die Resultate bei gleichmäßiger Besetzung aller Dispersionszweige und **k**-Punkte. Zahl und Art der verwendeten **k**-Punkte sind analog zur Notation in Tab. 2.1 angegeben.

k-Punkte und der Besetzung ist für die verschiedenen Zellen in Abb. 2.4 zusammengefaßt. Man erkennt aus der Abb. die näherungsweise lineare Abhängigkeit zwischen der Lage der besetzten Defektzustände und der Bildungsenergie sowie die wesentliche Verbesserung der Ergebnisse bei gleichmäßiger Besetzung aller Defektzustände. Insgesamt zeigen die Rechnungen, daß mit Ausnahme der 32-Atom Zelle mit einem **k**-Punkt eine maximale Abweichung von 0.03 eV und damit eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt werden kann. Der verbleibende Fehler bei der Wahl geeigneter **k**-Punkte und physikalisch sinnvoller Besetzung der Defektzustände ist quantitativ mit der im Unterabschnitt 2.2.1 diskutierten Unsicherheit bei der Bestimmung der Valenzbandkante vergleichbar.

Die Rechnungen an den Hochsymmetriepunkten Γ und R zeigen dagegen ein generell schlechteres Konvergenzverhalten der Bildungsenergie, wobei die Γ-Punkt-Rechnung in der 32-Atom Zelle mit 1.5 eV die größte Abweichung aufweist. Tab. 2.1 und Abb. 2.3 ist zu entnehmen, daß die Bildungsenergie hier nur sehr langsam mit dem Defekt-Defekt-Abstand konvergiert. In der 256-Atom Zelle ist der Fehler mit 0.1 eV immer noch größer als in der kleinsten Zelle mit einem besseren *sampling* der Brillouinzone. Die Abweichungen dieser Rechnungen vom konvergierten Wert lassen sich nicht wie bei den Rechnungen an speziellen **k**-Punkten durch die Lage des t_2-Niveaus erklären: In der 64-Atom Zelle beispielsweise liegt das Defektniveau um 0.2 eV zu hoch, während die Bildungsenergie um 0.9 eV *zu gering* ist. Wichtiger als der durch die Defekt-Defekt-Wechselwirkung verursachte Fehler ist hier offenbar die unzureichende Darstellung der volumenartigen Teile der Superzelle, die auch durch die Differenzbildung zwischen defektfreier und gestörter Zelle bei der Berechnung der Bildungsenergie nicht in befriedigender Weise ausgeglichen wird. Erst ab der 216-Atom Zelle liefert der Γ-Punkt eine hinreichend genaue Bildungsenergie. Ab dieser Zellgröße erhält man auch die Lage des Defektniveaus mit einer Abweichung von 0.1 eV im Vergleich zur Rechnung an speziellen **k**-Punkten.

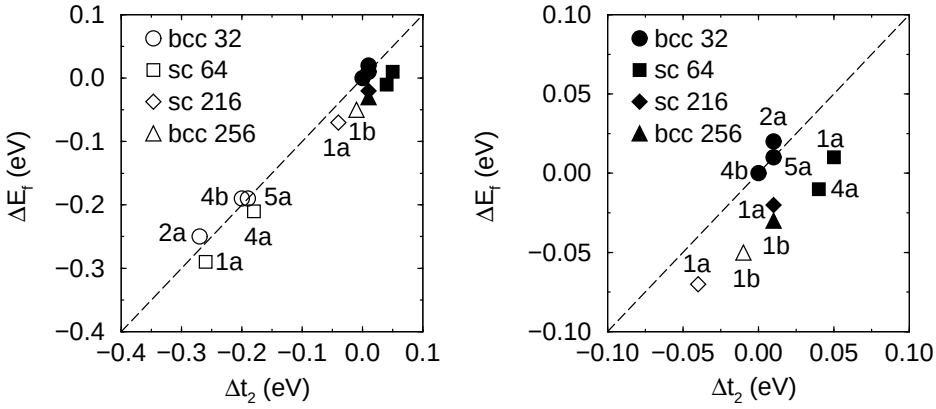


Abbildung 2.4: Dispersion des Defektzustands t_2 und Variation der Bildungsenergie E_f der nicht-relaxierten Phosphor-Volumenleerstelle in GaP im Vergleich zur Rechnung in der 256-Atom Zelle mit einem speziellen **k**-Punkt (0.25,0.25,0.25). Die offenen Symbole zeigen die Ergebnisse bei Besetzung der Defektniveaus mit einer Fermiverteilung und die geschlossenen die Resultate bei gleichmäßiger Besetzung aller Dispersionszweige und **k**-Punkte. Δt_2 gibt dabei die Abweichung des mit den Besetzungszahlen gewichteten Mittelwerts der t_2-Zustände an. ΔE_f bezeichnet die Differenz der Bildungsenergie im Vergleich zur Referenzrechnung. Zahl und Art der verwendeten **k**-Punkte sind analog zur Notation in Tab. 2.1 angegeben. (a) Übersicht über alle Rechnungen an speziellen **k**-Punkten mit Ausnahme der Ergebnisse aus der 32-Atom Zelle mit einem **k**-Punkt; (b) vergrößerter Ausschnitt von (a).

2.3.3 Vergleich mit Beispielen aus der Literatur

Zur elektronischen Struktur der nicht-relaxierten Anion-Volumenleerstelle in GaP sind dem Autor keine Veröffentlichungen bekannt, die auf *ab initio* Verfahren basieren. Allerdings sollten die hier vorgestellten Ergebnisse gut mit denen von GaAs vergleichbar sein, da die elektronische Struktur der beiden III-V-Halbleiter recht ähnlich ist (vgl. Abschnitt 3.1). Aus der recht umfangreichen Literatur zu GaAs Punktdefekten sind im Zusammenhang mit den Tests dieses Abschnitts vor allem die mit Hilfe der Greensfunktion berechneten Ergebnisse von Bachelet, Baraff und Schlüter [100] von Interesse, da in diese Methode Defekt-Defekt-Wechselwirkungen nicht auftreten. Daher wird die Symmetrie und die dreifache Entartung des t_2-Niveaus zuverlässig wiedergegeben. Den Defektzustand der Arsenleerstelle finden die Autoren bei 1.08 eV und die Leitungsbandkante bei 1.54 eV. Es handelt sich in Übereinstimmung mit der Phosphorleerstelle um ein lokalisiertes Niveau in der oberen Hälfte der Bandlücke. Von den Dichtefunktionalrechnungen mit periodischen Randbedingungen sollen hier die Arbeiten von Puska *et al.* [103] und Bockstedte [56] diskutiert werden, die systematische Tests mit unterschiedlichen Einheitszellen und **k**-Punkten beinhalten. Puska *et al.* [103] untersuchten die relaxierte Volumenleerstelle in Silizium, die ein im neutralen Ladungszustand zweifach besetztes t_2-Niveau knapp oberhalb der Valenzbandkante besitzt. Für die neutrale Leerstelle geben die Autoren eine Bildungsenergie von 3.3 eV in der kubischen 216-Atom Zelle an. Die Differenz zwischen der Rechnung am Γ-Punkt und der mit speziellen **k**-Punkten beträgt lediglich 0.04 eV und damit ein Drittel des Wertes für GaP (Tab. 2.1). Für die 32- und 64-Atom Zellen sind die Differenzen der Bildungsenergie wesentlich größer als die hier vorgestellten Ergebnisse

und betragen beispielsweise für die Γ-Punkt-Rechnung der kleinsten Zelle 2.4 eV. Allerdings sind diese Resultate nicht direkt mit den hier vorgestellten Werten zu vergleichen, da sie sich auf die relaxierte Leerstelle beziehen. Die Relaxationsenergie der Siliziumleerstelle beträgt nach einer Rechnung von Seong und Lewis 0.36 eV [105] und beinhaltet die Symmetrieerniedrigung des Defekts aufgrund des Jahn-Teller-Effekts. Bei der Berechnung der Relaxation sind also die Aufspaltung des Niveaus aufgrund der periodischen Randbedingungen und die physikalische Aufhebung der Entartung aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen des Kristalls zu berücksichtigen. Dabei kann in zu kleinen Zellen der erste, unerwünschte Effekt zu Schwierigkeiten bei der korrekten Berechnung des Jahn-Teller-Effekts führen.

Bockstedte [56] berechnet die nicht-relaxierte Gallium-Volumenleerstelle in GaAs. Unter Verwendung eines speziellen **k**-Punktes findet er eine Differenz von 0.14 und 0.19 eV der 32- und 64-Atom Zelle zu der mit 216 Atomen. Am Γ-Punkt betragen diese Differenzen 0.96 und 0.61 eV. Im Vergleich zu den hier berechneten Ergebnissen zeigt also die Galliumleerstelle ein quantitativ vergleichbares Konvergenzverhalten bezüglich der **k**-Punkte. Bei diesem Vergleich ist die etwa 1.5 fache Bildungsenthalpie von GaP im Vergleich zu GaAs zu berücksichtigen (Tab. 3.3). Skaliert man die Ergebnisse von Bockstedte [56] mit diesem Wert, erhält man eine gute Übereinstimmung der Rechnungen am Γ-Punkt. Am speziellen **k**-Punkt stimmt in der 32-Atom Zelle das Vorzeichen nicht überein, während in der 64-Atom Zelle die Rechnung für GaP sehr viel näher an dem der großen Zelle liegt. Diese Unterschiede lassen sich teilweise mit der Lage und Dispersion des t_2-Niveaus der Leerstellen erklären. Im Falle der Phosphorleerstelle findet sich dieses Niveau knapp unterhalb der Leitungsbandkante, während es bei der Galliumleerstelle knapp oberhalb der Valenzbandkante berechnet wird. Die Aufspaltung in eine eindimensionale und eine zweidimensionale Darstellung an den speziellen **k**-Punkten ist bei beiden Leerstellen zu finden. Dabei zeigt der energetisch tiefer liegende Zweig in beiden Fällen eine wesentlich stärkere Dispersion als der energetisch höher liegende (Abb. B4 in [56] und Abb. 2.2). Für die Galliumleerstelle führt diese Dispersion zu einer vergleichsweise starken Wechselwirkung mit dem Valenzband, während das Band der Phosphorleerstelle tief in der Bandlücke liegt. Daher ist bei diesem Defekt am speziellen **k**-Punkt ein günstigeres Konvergenzverhalten zu erwarten, während die Bandstruktur am Γ-Punkt bei richtiger Wahl der Besetzungszahlen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen keine so große Differenz erwarten läßt. Der Vergleich des Konvergenzverhaltens der beiden Punktdefekte zeigt, daß sich für dieses Problem keine einfachen quantitativen Regeln aufstellen lassen. Die Defekt-Defekt-Wechselwirkung ist stark von der elektronischen Struktur des Defekts und der Volumen-Bandstruktur abhängig und die Optimierung des **k**-Punkt *samplings* und der Zellgröße erfordert im allgemeinen eine detaillierte Analyse. Dabei ist zu erwarten, daß mit zunehmendem Abstand der Defektbänder zu den Bandkanten ein kleinerer Fehler bei der Berechnung der Bildungsenergie zu erzielen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein konvergiertes Ergebnis für die Bildungsenergie der nicht relaxierten und ungeladenen Phosphorleerstelle in GaP mit einer 32-Atom Zelle und zwei **k**-Punkten zu berechnen ist. In der 64-Atom Zelle erweist sich ein **k**-Punkt als ausreichend. Voraussetzung für die exakte Berechnung der Bildungsenergie ist dabei eine genaue Analyse der elektronischen Struktur des Defekts und die physikalisch richtige Besetzung der Defektniveaus. Zumindest im Falle von Defektzuständen, die einen hinreichenden Abstand zu den Bandkanten aufweisen, kann auf diese Weise eine rasche Konvergenz bezüglich der Systemgröße erzielt werden.

2.4 Kompensation von lokalisierten Ladungen

Nach der im letzten Abschnitt diskutierten Dispersion von lokalisierten Defektzuständen neutraler Punktdefekte soll in diesem Abschnitt die Berechnung geladener Punktdefekte mit Hilfe von periodischen Randbedingungen behandelt werden. Zusätzlich zu der Dispersion aufgrund der quantenmechanischen Wechselwirkung der Defektzustände muß dabei die elektrostatische Wechselwirkung der an diesen Defekten lokalisierten Ladungen berücksichtigt werden. Ziel des Abschnitts ist die Abschätzung dieser Wechselwirkung im Rahmen der verwendeten Implementation der DFT anhand eines konkreten Beispielsystems für einen Volumen- und einen Oberflächendefekt. Dabei soll der durch die Verwendung periodischer Randbedingungen verursachte Fehler abgeschätzt und praktische Verfahren zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung benachbarter Superzellen diskutiert werden. Als Beispielsystem dient wieder die nicht-relaxierte Phosphorleerstelle in GaP. Neben der Volumenleerstelle werden auch Ergebnisse zur Leerstelle an der (110)-Oberfläche vorgestellt, in denen die Besonderheiten von geladenen Defekten an Oberflächen untersucht werden sollen. Der Defekt wird im Abschnitt 4.2 diskutiert. Für das Verständnis dieses Abschnitts ist es wichtig, daß die Volumenleerstelle ein dreifach entartetes t_2-Niveau in der Nähe der Leitungsbandkante bei 1.7 eV besitzt. Im neutralen Ladungszustand ist dieses Niveau einfach besetzt. Die nicht-relaxierte Oberflächenleerstelle im neutralen Ladungszustand weist ein einfach besetztes und nicht entartetes Defektniveau 1.1 eV oberhalb der Valenzbandkante auf. Der Zustand ist im Ortsraum zwischen den Nachbaratomen der Leerstelle lokalisiert (Abb. 4.11 b zeigt den Defektzustand für die relaxierte Leerstelle). Nach den Ergebnissen des Abschnitts 4.5 besitzt unter p-leitenden Bedingungen bei beiden Defekten die einfach positiv geladene Leerstelle eine geringere Bildungsenergie als der neutrale Defekt. Beim Übergang vom neutralen zum positiven Ladungszustand wird das einfach besetzte Niveau entleert. Dabei ergibt sich das Übergangsniveau $E_{\mathrm{TL}}^{1+,0}$ nach Gl. (2.30) aus der Differenz der freien Enthalpien der beiden Ladungszustände unter Berücksichtigung der Lage der Valenzbandoberkante in den beiden Zellen mit N und $N-1$ Elektronen.

Die Berechnung der Gesamtenergie der Superzelle mit $N-1$ Elektronen und damit der freien Enthalpie des Defekts erfordert eine Erweiterung des in Kapitel 1 vorgestellten Verfahrens. Das in Abschnitt 1.4 diskutierte Energiefunktional $E[n]$ wurde unter der Voraussetzung entwickelt, daß die Summe der ionischen und elektronischen Ladung verschwindet. Dagegen besitzt das System mit einem geladenen Defekt eine Überschußladung, die nicht von der ionischen Ladung kompensiert wird. Damit summiert sich die in Gl. (1.50) definierte Ladungsdichte $\tilde{n} = n - n_{\mathrm{g}}$ zur Überschußladung q:

$$\int \tilde{n}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = q \quad . \tag{2.33}$$

Im reziproken Raum entspricht dem eine nicht-verschwindende Komponente $\tilde{n}(\mathbf{G})$ für $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ und damit ein nicht definierter Term $\tilde{n}(\mathbf{0})/\mathbf{0}^2$ bei der Berechnung des Hartreepotentials nach Gl. (1.51). Physikalisch bedeutete das, daß ein Halbleiter bei Integration über ein ausreichend großes Raumgebiet immer ladungsneutral ist: geladene Störstellen werden durch entfernte Dotieratome neutralisiert, Ladungen an einer Oberfläche werden durch eine Verarmungszone ausgeglichen. Diese Ladungskompensation in einem realen Kristall kann in einem *ab initio* Verfahren mit periodischen Randbedingungen nicht direkt nachgebildet werden, da typische Superzellen zur Simulation im allgemeinen ein wesentlich kleineres Volumen besitzen als reale Systeme aus Ladung und Kompensation.

So beträgt beispielsweise der Abstand von Dotieratomen in hochdotiertem Material mit $d = 1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ im Mittel etwa 50 Å; typische Verarmungszonen an Oberflächen oder $p - n$ Übergängen dehnen sich über einige hundert Ångström aus. Dagegen besitzt die größte in dieser Arbeit benutzte Volumenzelle eine Kantenlänge von etwa 20 Å. Die Berechnung von $\tilde{E}_\mathrm{H}$ ist also nur möglich, wenn die elektronische Ladungsdichte mit einem an die Methode angepaßten Verfahren zur Ladungskompensation modifiziert wird. In den folgenden Unterabschnitten 2.4.1, 2.4.3 und 2.4.4 sollen verschiedene Verfahren zur Ladungskompensation in Superzellen im Hinblick auf die Genauigkeit bei der Berechnung von Bildungsenergien und Umladungsniveaus verglichen werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei dem Skalierungsverhalten mit der Systemgröße.

2.4.1 Rechnungen mit einer konstanten Hintergrundladung

Eine Möglichkeit zur Kompensation besteht darin, eine zusätzliche, konstante Hintergrundladung n_back einzuführen, die die Überschußladung q neutralisiert:

$$n_\mathrm{back} = \frac{q}{\Omega} \tag{2.34}$$

$$\tilde{n} = n - n_\mathrm{g} - n_\mathrm{back} \tag{2.35}$$

$$\int \tilde{n}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 0 \quad . \tag{2.36}$$

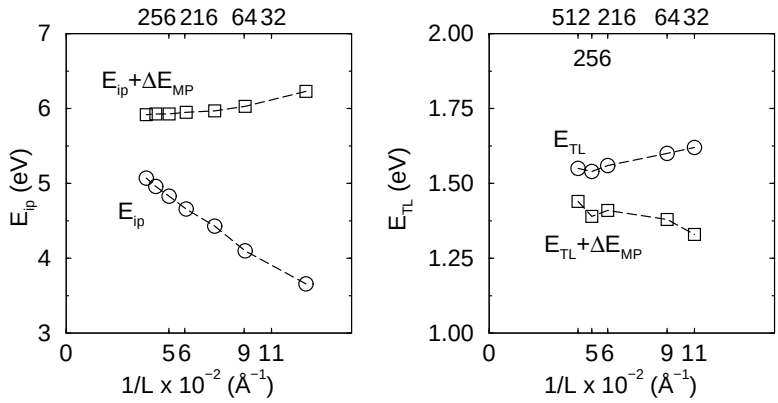
Dann gilt $\tilde{n}(\mathbf{G} = 0) = 0$ und $\tilde{E}_\mathrm{H}$ ist wohldefiniert. Da n_back in den anderen Anteilen der elektronischen Energie nicht enthalten ist, ändert die Kompensationsladung das Energiefunktional nicht. Im Grenzfall einer unendlich großen Volumenzelle verschwindet n_back und man erhält die physikalisch richtige Ladungsdichte und Gesamtenergie, die der eines Kristalls mit einem geladenen Punktdefekt und einem weit entfernten Akzeptor entspricht. In einer für Dichtefunktionalrechnungen typischen Superzelle sind die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien der lokalisierten Ladung und des Hintergrunds in der elektronischen Gesamtenergie enthalten. Ihr Anteil bei der Berechnung von Bildungsenergien und Umladungsniveaus soll mit typischen Rechnungen für Punktdefekte im Volumen und an der (110)-Oberfläche quantifiziert werden.

Um diese Wechselwirkung abschätzen zu können, wurde zunächst das Umladungsniveau der nicht-relaxierten Phosphor Volumenleerstelle in GaP für die im Abschnitt 2.3 eingeführten Superzellen berechnet. Dabei wurden nur Rechnungen mit **k**-Punkten berücksichtigt, die nach den Ergebnissen dieses Abschnitts ein hinreichend genaues Ergebnis für die neutrale Leerstelle liefern. Die Resultate der Rechnungen sind in Tab. 2.2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Bildungsenergie der Leerstelle mit wachsendem Defekt-Defekt-Abstand um 0.07 eV zunimmt und daher die einfach positiv geladenen Leerstellen eine anziehende Wechselwirkung zeigen. Im Vergleich zu dem neutralen Defekt, bei dem die Ergebnisse der verschiedenen Zellen mit einer Genauigkeit von 0.03 eV übereinstimmen, ist die Variation von E_f größer und sie zeigt im Unterschied zur ungeladenen Leerstelle einen eindeutigen Trend. Daher wandert auch das Umladungsniveau bei den größeren Zellen um 0.08 eV in Richtung der Valenzbandkante. Abb. 2.5 b zeigt $E^{1+,0}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}$ als Funktion des reziproken Defekt-Defekt-Abstands. Man erkennt einen näherungsweise linearen Zusammenhang, d.h. eine $1/L$ Abhängigkeit des Umladungsniveaus vom Defekt-Defekt-Abstand. Die lineare Extrapolation der Ergebnisse auf unendlich große Zellen ergibt 1.48 eV. Die Unsicherheit bei der Berechnung des Umladungsniveaus beträgt also ungefähr 0.1 eV. Im

Hinblick auf die Fragestellungen dieser Arbeit, insbesondere die Charakterisierung von Punktdefekten als Akzeptoren oder Donatoren und den Vergleich der relativen Stabilität verschiedener Defekte bei gegebenen chemischen Potentialen im Abschnitt 4.5 bedeutet dieser Fehler keine Einschränkung. Allerdings ist aus den Daten nicht eindeutig zu erkennen, ob die Rechnungen in den größten Zellen auskonvergiert sind oder ob bei Rechnungen mit noch größerem Defekt-Defekt-Abstand eine weitere, wesentliche Änderung zu erwarten ist. Im Unterabschnitt 2.4.2 wird deshalb ein Modell vorgestellt, das die Wechselwirkung einer lokalisierten Ladung mit einem konstanten Hintergrund in einem dielektrischen Medium repräsentiert und mit dessen Hilfe die obige Extrapolation auf unendlich große

	Zelle		L (Å)	**k**-Punkt N		Komp.	E_f (eV)	$E_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}$ (eV)
Volumen	32	bcc	9.27	5	a	konst.	3.04	1.62
	64	sc	10.70	1	a	konst.	3.06	1.60
	216	sc	16.06	1	a	konst.	3.07	1.56
	256	bcc	18.54	1	b	konst.	3.09	1.54
	512	sc	21.41	1	a	konst.	3.10	1.55
	64	sc	10.70	1	a	Si	–	1.54
	216	sc	16.06	1	a	Si	–	1.51
	256	bcc	18.54	1	b	Si	–	1.54
	512	sc	21.41	1	a	Si	–	1.56
	64	sc	10.70	1	a	12 VA	–	1.52
	216	sc	16.06	1	a	12 VA	–	1.62
	256	bcc	18.54	1	b	12 VA	–	1.61
	64	sc	10.70	1	a	gauss	–	1.49
	216	sc	16.06	1	a	gauss	–	1.55
	256	bcc	18.54	1	b	gauss	–	1.66
Oberfläche	(2×4)	4	10.70	1	a	konst.	2.14	1.00
			10.70	1	a	Si	–	0.99
			10.70	1	a	32 VA	–	0.95
			10.70	1	a	gauss	–	1.02
			10.70	1	a	slab	–	1.01
	(2×4)	6	10.70	1	a	konst.	2.26	0.87
			10.70	1	a	Si	–	1.06
			10.70	1	a	slab	–	0.98
	(2×4)	8	10.70	1	a	konst.	2.38	0.73
			10.70	1	a	slab	–	1.00

Tabelle 2.2: Bildungsenergien E_f und Umladungsniveaus $E_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}$ der einfach positiv geladenen Leerstelle in GaP. Für Volumenzellen mit 32, 64, 128, 256 und 512 Atomen und die (2×4) Oberflächenzelle mit einer Vakuumschicht entsprechend 4, 6 und 8 Lagen ist jeweils die Bildungsenergie unter phosphorreichen Bedingungen mit dem Fermi-Niveau an der Valenzbandkante angegeben. Die Bezeichnungen der Zellen und **k**-Punkte der Volumendefekte folgen der Notation in Tab. 2.1. Die siebte Spalte enthält das Schema der Ladungskompensation: konstanter Hintergrund (konst.), ein Si-Akzeptor (Si), virtuelle Akzeptoren (VA), lokalisierte Kompensation mit einer Gaussladung mit $a = 0.38\,\text{Å}^{-1}$ (gauss) und eine auf den *slab* beschränkte Hintergrundladung (slab).



a) b)

Abbildung 2.5: Erste Ionisierungsenergie E_{ip} des freien Galliumatoms (a) und Umladungsniveaus E_{TL} der Phosphor-Volumenleerstelle in GaP (b). Die Abb. zeigen E_{ip} und E_{TL} als Funktion der reziproken Defekt-Defekt-Abstands L. Die Kreise geben die Ergebnisse bei Kompensation des einfach positiv geladenen freien Atoms bzw. der einfach positiv geladenen Leerstelle mit einem konstanten Hintergrund an. Die Quadrate zeigen die Ergebnisse bei Berücksichtigung des Korrekturterms ΔE_{MP} nach Makov und Payne [106]. Dabei wurde für die Volumenrechnungen die experimentelle Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 10.9$ [107] verwendet.

Superzellen physikalisch begründet werden kann.

Die Berechnung von Punktdefekten in einem *slab* erfordert im Vergleich zu der Rechnung in einer Volumenzelle einige zusätzliche Überlegungen. Hier ist zu berücksichtigen, daß die Superzelle mit der Ausdehnung L orthogonal zur Oberfläche aus zwei Bereichen mit sehr unterschiedlichem Abschirmverhalten besteht: Einer Schicht der Dicke $g < L$ aus Halbleitermaterial mit einer Dielektrizitätskonstanten ϵ von ungefähr 10 und einer Vakuumregion mit $\epsilon = 1$. In einer Rechnung mit konstantem Hintergrund wird die Kompensationsladung in der Vakuumregion nicht abgeschirmt. Wird nun die Superzelle senkrecht zur Oberfläche bei fester Dicke des *slabs* vergrößert, so erhält man im Grenzfall ein System aus einer geladenen Schicht mit $n_{\mathrm{sl}} = n_{\mathrm{back}} L/g$ in einem konstanten Hintergrund mit der Dichte $-n_{\mathrm{back}}$ (unterer Teil der Abb. 2.6 a). Das zugehörige elektrostatische Potential ergibt sich aus der analytischen Lösung der Poissongleichung in einem eindimensionalen Modell mit Periodizität L und der Ladungsdichte $n(z)$. ϵ sei hier nicht berücksichtigt, da die Abschirmung das Potential im Vakuum nicht beeinflußt:

$$n(z) = \begin{cases} n_{\mathrm{sl}} \, \frac{1}{L} \, (L-g) & -g/2 \le z \le g/2 \\ -n_{\mathrm{sl}} \, \frac{g}{L} & -L/2 \le z \le g/2 \;\vee\; g/2 \le z \le L/2 \end{cases} \tag{2.37}$$

$$V(z) = -1 \begin{cases} n_1 \, z^2 + n_2 & -g/2 \le z \le g/2 \\ n_3 \, (z - L/2)^2 + n_4 & g/2 \le z \le L/2 \\ n_3 \, (z + L/2)^2 + n_4 & -L/2 \le z \le g/2 \end{cases} \tag{2.38}$$

$$n_1 = -n_{\mathrm{sl}} \, \frac{1}{2L} \, (L-g) \tag{2.39}$$

$$n_2 = -n_{\mathrm{sl}} \, (\frac{g}{8} \, (L-g) + \frac{g}{24L} \, (g^2 - L^2)) \tag{2.40}$$

$$n_3 = -n_{\mathrm{sl}} \, \frac{-g}{2L} \tag{2.41}$$

$$n_4 \;=\; -n_{\rm sl}\,\frac{g}{24L}\,(g^2-L^2) \quad . \tag{2.42}$$

Das Potential dieser Ladungsdichte ist im Vakuumbereich parabelförmig mit einem Minimalwert, der linear von der Größe der Zelle L abhängt:

$$V(0)-V(L/2) = -\,n_{\rm sl}\,\frac{g}{8}\,(L-g)\;\propto L \quad . \tag{2.43}$$

Abb. 2.6 a illustriert die Ladungsverteilung und das Potential am Beispiel zweier Zellen mit einem Vakuum entsprechend vier und sechs Lagen. Im Grenzfall $L\to\infty$ divergiert das Potential [108]. Es skaliert dabei mit der Länge der Superzelle wie ein Plattenkondensator mit dem Abstand L zwischen Anode und Kathode. Es bleibt anzumerken, daß diese Divergenz eine spezifische Eigenschaft des *slabs* ist. Vergrößert man beispielsweise ein kubisches Volumensystem der Länge L mit einer Ladung am Ursprung, so verhält sich die Hintergrundladung wie $1/L^3$ und das resultierende Potential wie $1/L$, also wie das Potential einer isolierten Ladung in einer unendlich großen Zelle mit $lim_{z\to\infty}V(z)\equiv 0$. Das kann man leicht aus der Reihenentwicklung der Ladungsverteilung und des Potentials erkennen:

$$n(x,y,z) \;=\; \begin{cases} n_{\rm sl}\,\frac{1}{L^3}\,(L^3-g^3) & |x|\le g/2 \wedge |y|\le g/2 \wedge |z|\le g/2 \\ -n_{\rm sl}\,\left(\frac{g}{L}\right)^3 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.44}$$

$$V(x,y,z) \;=\; -\frac{1}{\epsilon_0}\sum_{\substack{k_x=-\infty,k_y=-\infty,k_z=-\infty\\ k_x\neq 0\,\vee\,k_y\neq 0\,\vee\,k_z\neq 0}}^{\infty,\infty,\infty}\frac{-a(k_x,k_y,k_z)}{k_x^2+k_y^2+k_z^2}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \times \exp^{i\frac{2\pi}{L}(k_x x+k_y y+k_z z)} \tag{2.45}$$

$$a(k_x,k_y,k_z) \;=\; \int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2} n(x,y,z)\;\exp^{-i\frac{2\pi}{L}(k_x x+k_y y+k_z z)}\,dx\;dy\;dz \quad . \tag{2.46}$$

Die Fourierkoeffizienten $a(k_x,k_y,k_z)$ sind hier umgekehrt proportional zum Volumen der Zelle. Daraus folgt unmittelbar, daß das aus der Poissongleichung berechnete Potential sich wie $1/L$ verhält. Die Abb. 2.6 b, c illustrieren diesen Unterschied zwischen einem *slab* und einer kubischen Zelle im Vergleich zu Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen. In der Volumenzelle zeigt die gestrichelte Linie die $1/z$ Abhängigkeit des Potentials einer Punktladung im konstanten Hintergrund. Dagegen erkennt man in der Oberflächenzelle den parabelförmigen Verlauf des Potentials eines homogen geladenen *slabs* mit konstantem Hintergrund, der sehr gut das Ergebnis der DFT-Rechnung approximiert. Die Potentialdifferenz im Vakuum beträgt in der betrachteten Zelle 0.4 V. Vergrößert man die Vakuumschicht auf 6 Lagen, so erhält man 0.7 V und damit eine deutlich schlechtere Darstellung.

Entsprechend verhalten sich auch die Gesamtenergien der *slabs* und damit die Bildungsenergien und Umladungsniveaus der Leerstellen an der Oberfläche. Die Werte in Tab. 2.2 zeigen, daß $E_{\rm f}$ um 0.24 eV zunimmt, wenn die Vakuumschicht um vier Lagen erweitert wird. Da die Bildungsenergie der neutralen Leerstelle von der Dicke des Vakuums praktisch nicht beeinflußt wird, sinkt $E^{1+,0}_{{\rm TL},V_{\rm P}}$ entsprechend. Im Gegensatz zu den Volumenleerstellen, bei denen die Bildungsenergie näherungsweise wie $1/L$ mit dem Defekt-Defekt-Abstand L konvergiert, zeigt der Oberflächendefekt eine lineare Divergenz von $E_{\rm f}$ mit der Dicke der Vakuumschicht. Eine größere Superzelle resultiert hier also im einem *schlechteren* Ergebnis. Das unterscheidet das System von Volumen- oder neutralen

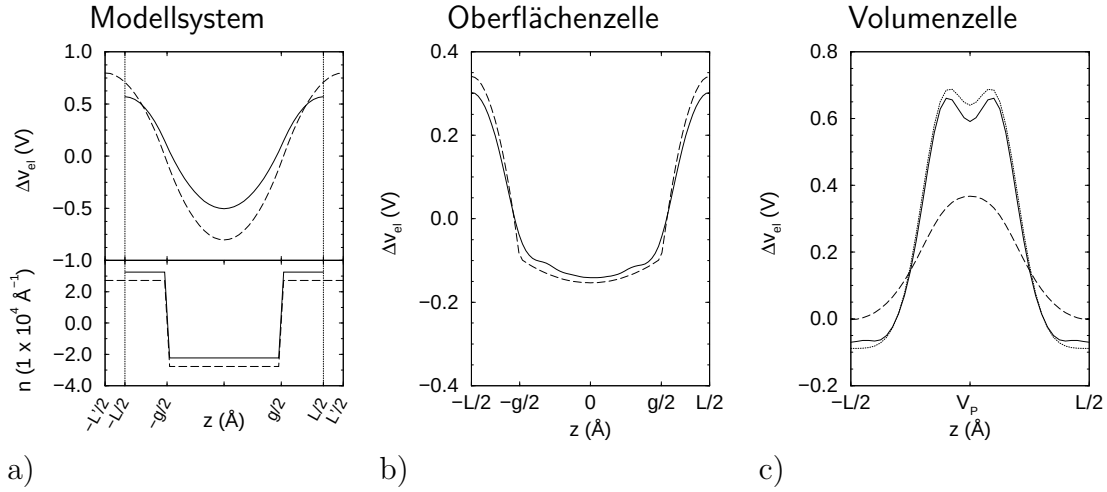


Abbildung 2.6: Elektrostatisches Potential einer Volumen- und Oberflächenzelle mit einer Ladung entsprechend einem Elektron. (a) Modellrechnung nach den Gleichungen (2.37) und (2.38) mit $\epsilon = 1$ und Parametern entsprechend der GaP (2×4) Oberflächenzelle mit sechs Lagen Material und einer Vakuumschicht entsprechend vier und sechs Lagen (Zur Defintion der Superzellen vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 3.6): $L = 5/\sqrt{2}\ a_0 = 18.92\,\text{Å}$, $L' = 6/\sqrt{2}\ a_0 = 22.71\,\text{Å}$, $a_0 = 5.36\,\text{Å}$ und $g = 11.23\,\text{Å}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Ladungsdichte und das elektrostatische Potential für die Zelle mit einem Vakuum entsprechend vier Lagen und die gestrichelte die Ergebnisse für die Zelle mit einem Vakuum entsprechend sechs Lagen. (b) Die gestrichelte Linie zeigt das Potential der Modellrechnung aus (a) für die Zelle mit einer Vakuumschicht entsprechend vier Lagen und $\epsilon = 10.9$ im *slab* $(-g/2 < z < g/2)$. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer DFT-Rechnung für die nicht-relaxierte und einfach positiv geladene Phosphorleerstelle in dieser Zelle. Die dargestellte Kurve ist die Differenz der orthogonal zur Oberfläche gemittelten elektrostatischen Potentiale einer Rechnung mit konstantem Hintergrund über die gesamte Zelle und einer Rechnung, bei der die Kompensationsladung auf den *slab* beschränkt ist. (c) Die durchgezogene Linie zeigt die Differenz der elektrostatischen Potentiale der neutralen und der einfach positiv geladenen Phosphorleerstelle in GaP (64-Atom Zelle, $L = 2\,a_0 = 10.70\,\text{Å}$). z läuft parallel zu den Kanten der Zelle durch die Leerstelle. Die gestrichelte Linie stellt im gleichen Bereich das elektrostatische Potential einer Modellrechnung mit vier Gaussladungen $(n(x) = n_0/\sqrt{\pi}^3\, a^3 \exp -(ax)^2,\ a = 0.85\,\text{Å}^{-1})$ mit insgesamt einer Elementarladung an den nächsten Nachbaratomen der Leerstelle dar. Zusätzlich wurde eine homogene Abschirmung mit $\epsilon = 10.9$ angenommen. Die Ladung wird durch einen konstanten Hintergrund kompensiert. Für die gepunktete Linie wurde dieselbe Ladungsverteilung durch eine Gaussladung am Ursprung mit $a = 0.42\,\text{Å}^{-1}$ ausgeglichen. ϵ wurde hier nicht berücksichtigt.

Oberflächendefekten, bei denen ein größerer Defekt-Defekt-Abstand allgemein zu besseren Gesamtenergien führt. Ein konstanter Hintergrund eignet sich daher offenbar nicht in jedem Fall dazu, die Bildungsenergie geladener Punktdefekte in Oberflächensystemen mit großer Genauigkeit zu berechnen. Die Untersuchung der Störstelle mit weiteren Verfahren zur Ladungskompensation in den folgenden Abschnitten 2.4.3 und 2.4.4 zeigt aber, daß auch mit einem konstanten Hintergrund *bei geeigneter Wahl der Dicke der Vakuumschicht* zuverlässige Ergebnisse möglich sind.

2.4.2 Korrektur der Gesamtenergie

In Rechnungen mit periodischen Randbedingungen und einem konstanten Hintergrund zur Ladungskompensation kann die elektrostatische Wechselwirkung von Punktdefekten prinzipiell *a posteriori* berücksichtigt werden. Makov und Payne [106] geben für einen Punktdefekt mit Ladung q in einem dielektrischen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und der Gitterkonstanten L folgenden heuristischen Korrekturterm für die Gesamtenergie an:

$$\Delta E_{\mathrm{MP}} = -\frac{q^2\alpha}{2\epsilon L} - \frac{2\pi q Q}{3\epsilon L^3} + O\left(L^{-5}\right) \quad . \tag{2.47}$$

Dabei ist α die nur vom Bravaisgitter abhängige Madelungkonstante. Die Werte für sc ($\alpha = 2.84$) und bcc ($\alpha = 3.15$) Gitter finden sich bei Leslie und Gillan [109], die das gleiche Problem in einem ionischen Kristall behandeln. Q bezeichnet das Quadrupolmoment der elektronischen Dichte in einer unendlich großen Zelle. Man erhält so eine zur Ordnung L^{-5} genaue Korrektur der Gesamtenergie, die quadratisch vom Ladungszustand des Defekts und invers von der Gitterkonstanten abhängt. Die $1/L$ Abhängigkeit des ersten Terms von ΔE_{MP} zeigt die langreichweitige Natur der elektrostatischen Wechselwirkung. Wie im vorherigen Unterabschnitt 2.4.1 gezeigt wurde, führt diese zu einem schlechteren Konvergenzverhalten der geladenen Leerstellen im Vergleich zum neutralen Defekt. Insbesondere für Defekte mit multiplen Ladungen in Materialien mit kleiner Gitterkonstanten kann ΔE_{MP} signifikante Werte im Bereich von einigen eV erreichen.

Der Korrekturterm ΔE_{MP} soll hier an zwei Beispielsystemen mit unterschiedlicher Abschirmung der Überschußladung getestet werden: Ein isoliertes Galliumatom und die Phosphorleerstelle in GaP. Dabei soll jeweils nur der Term betrachtet werden, da für den Quadrupolterm durch die $1/L^3$ Abhängigkeit eine sehr rasche Konvergenz mit dem Defekt-Defekt-Abstand erwartet werden kann. Für das freie Atom wurde die erste Ionisierungsenergie E_{ip} in einer kubischen Superzelle mit Gitterkonstante L berechnet:

$$E_{\mathrm{ip}} = G_{\mathrm{f}}(\mathrm{Ga}^{1+}) - G_{\mathrm{f}}(\mathrm{Ga}^{0}) + E_{\mathrm{VAC}} \quad . \tag{2.48}$$

Dabei bezeichnet E_{VAC} das Vakuumniveau der Elektronen, das in dieser Rechnung das relevante chemische Reservoir darstellt. Aus den in Abb. 2.5 a dargestellten Ergebnissen ist zu erkennen, daß E_{ip} näherungsweise proportional zur inversen Gitterkonstanten ist und damit die erwartete $1/L$ Abhängigkeit zeigt. E_{ip} variiert mit 1.41 eV stark in den betrachteten Zellen. Dagegen weisen die korrigierten Werte für die Ionisierungsenergie eine deutlich geringere Abhängigkeit von L mit maximal 0.31 eV auf. Dabei stimmt die in der größten Zelle berechnete Ionisierungsenergie sehr gut mit dem experimentellen Wert von 6.0 eV [110] überein. Extrapoliert man die nicht korrigierten Werte auf unendlich große Zellen, erhält man mit 5.75 eV ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen und dem korrigierten Wert. Mit ΔE_{MP} berücksichtigt man also für das freie Atom die wesentlichen Anteile der elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Berechnung von freien Atomen mit periodischen Randbedingungen und konstantem Hintergrund. Die Korrektur der Gesamtenergie verbessert das Konvergenzverhalten mit der Systemgröße wesentlich und erlaubt damit die Berechnung von E_{ip} in vergleichsweise kleinen Zellen. Damit wird der Rechenaufwand insbesondere bei Verwendung nicht-lokaler Basisfunktionen wie den hier eingesetzten ebenen Wellen erheblich vermindert. Dieses Ergebnis sollte allgemein auf alle Systeme übertragbar sein, bei denen die Ladung eines isolierten

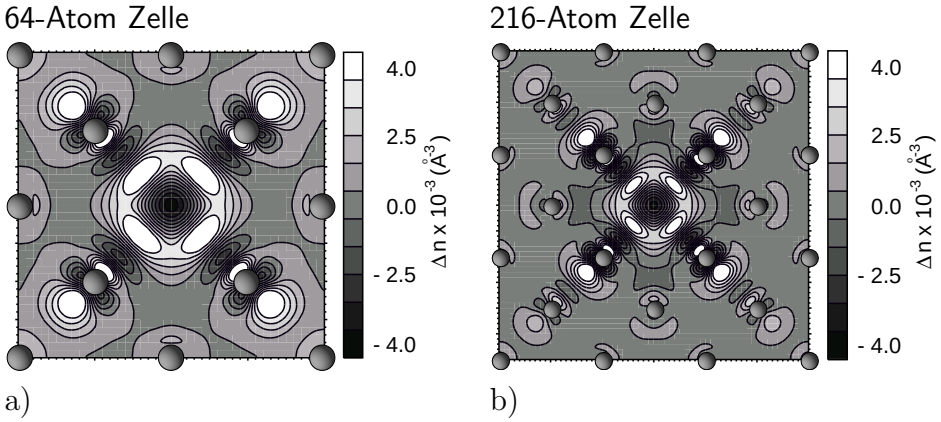


Abbildung 2.7: Ladungsdichtedifferenzen Δn der GaP P-Volumenleerstelle zwischen dem neutralen und dem einfach positiven Ladungszustand mit konstantem Hintergrund. Die Leerstelle befindet sich jeweils im Zentrum der Abb. und die Kugeln markieren die Positionen der Anionen in der dargestellten Ebene parallel zu den Kanten der kubischen Superzellen. (a) 64-Atom Zelle. (b) 216-Atom Zelle.

Systems nicht abgeschirmt wird ($\epsilon = 1$). Ein Literaturbeispiel für die Korrektur quantenchemischer Rechnungen mit ΔE_{MP} sind die Rechnungen von Fu, Weissmann, Machado und Ordejón [111] für Fullerene.

Auch für das Volumensystem ist aus der Abb. 2.5 b zu erkennen, daß die nicht korrigierten Werte näherungsweise umgekehrt proportional zur Gitterkonstanten L sind. Die Differenz zwischen 256- und 32-Atom Zelle beträgt nach den Ergebnissen aus dem Unterabschnitt 2.4.1 0.08 eV. Die Extrapolation auf $L \to \infty$ ergibt $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}} = 1.48\,\mathrm{eV}$. Bei Anwendung von ΔE_{MP} mit der experimentellen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 10.9$ [107] reduziert sich die Differenz des Umladungsniveaus zwischen der 32- und der 256-Atom Zelle auf 0.04 eV und damit auf die Hälfte der nicht korrigierten Rechnung. Dabei sind die mit ΔE_{MP} berechneten Werte generell kleiner als das extrapolierte Ergebnis der Rechnungen ohne Korrektur. ΔE_{MP} überschätzt also den durch die elektrostatische Defekt-Defekt-Wechselwirkung bedingten Fehler.

Die wesentliche Näherung bei der Anwendung von ΔE_{MP} in einem Volumensystem ist die heuristische Annahme einer Dielektrizitätskonstanten der Umgebung des Defekts. Für das freie Atom ist das mit $\epsilon = 1$ exakt und die verbleibenden Differenzen bei der Berechnung von E_{ip} sind auf andere als die elektrostatischen Defekt-Defekt-Wechselwirkungen zurückzuführen. Im Fall der Volumenleerstelle vernachlässigt die Annahme einer skalaren Dielektrizitätskonstanten die lokale Reaktion des Kristalls auf die Anwesenheit einer geladenen Störstelle. Während in einem makroskopischen Kristall die Abschirmung *im Mittel* durch ϵ gegeben ist, zeichnet sich die nähere Umgebung einer Störstelle in einem kovalent gebundene Halbleiter durch eine sehr inhomogene Ladungsverteilung aus, deren Abschirmverhalten nur sehr schlecht durch eine Konstante beschrieben werden kann. Abb. 2.7 illustriert dieses Verhalten am Beispiel der 64- und der 216-Atom Superzelle: Neben den hellen Bereichen positiver Dichte, die weitgehend dem entleerten Defektzustand entsprechen, finden sich im Zentrum der Leerstelle und entlang [110] und äquivalenter Richtungen Bereiche, in der eine negative Ladungsdichte die Defektladung abschirmt. Diese Bereiche entsprechen den Bindungen der Nachbaratome der Leerstelle zu den übernächsten Nachbarn, die als dunkle Kugeln eingezeichnet sind. Weiter erkennt man aus der Ladungsdichte-Differenz in der 64-Atom Zelle, daß sowohl der Defektzustand

wie auch die Abschirmung recht weit ausgebreitet sind und praktisch die ganze Superzelle ausfüllen. Erst in der 216-Atom Zelle fällt die Dichte am Rand der Zelle auf sehr kleine Werte, wobei der zentrale Bereich der beiden Zellen fast identisch ist. Der Radius der Lokalisierung der Ladungsdichtedifferenz beträgt in beiden Superzellen etwa eine Gitterkonstante. Auch die Analyse des elektrostatischen Potentials der Leerstelle zeigt, daß die Annahme eines Punktdefekts in einem homogenen Dielektrikum nur schlecht erfüllt ist: In Abb. 2.6 c stellt die gestrichelte Linie das Potential eines Modellsystems mit konstantem ϵ und einem konstanten Hintergrund dar. Man erkennt den im Vergleich zum Ergebnis der DFT-Rechnungen (durchgezogene Linie) langsamen Abfall des Potentials am Zellenrand. Dagegen zeigt die gepunktete Linie in der Abb., daß sich das *ab initio* Resultat gut durch eine im Bereich der Leerstelle kompensierte Ladungsverteilung darstellen läßt. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß der Punktdefekt lokal sehr effizient abgeschirmt wird.

Prinzipiell kann man diese Abschirmung durch die Anpassung von ϵ berücksichtigen. Dabei ist allerdings eine Abhängigkeit von der Größe und Form der Superzelle sowie von der atomaren Struktur im Bereich des Punktdefekts zu erwarten, die eine selbstkonsistente Berechnung der dielektrischen Funktion für jede Zelle erfordern würde. Paßt man die vorliegenden Daten an den auf unendlich große Zellen extrapolierten Wert von $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}} = 1.48\,\mathrm{eV}$ an, erhält man für die 256-Atom Zelle einen Wert von $\epsilon = 21$ anstatt des experimentellen Werts von $\epsilon = 10.9$. Ein zuverlässiger Wert für das Umladungsniveau des Punktdefekts ergibt sich letztlich aus dem Vergleich der Rechnung mit konstantem Hintergrund in den verschiedenen Zellen zusammen mit den Ergebnissen der in den folgenden beiden Unterabschnitten 2.4.3 und 2.4.4 vorgestellten weiteren Kompensationsverfahren.

In Superzellen mit Oberflächen kann die Korrektur nach Makov und Payne [106] nicht angewendet werden, da die Zelle hier aus zwei Bereichen mit unterschiedlicher Abschirmung besteht: dem *slab* mit einer Abschirmung entsprechend den Volumenzellen und der Vakuumschicht mit $\epsilon = 1$. Die Annahme eines ϵ für das gesamte System ist deshalb nicht gerechtfertigt. Außerdem haben die Ergebnisse im Unterabschnitt 2.4.1 gezeigt, daß die Bildungsenergie der Oberflächenleerstelle bei Variation der Dicke der Vakuumschicht nicht das $1/L$ Verhalten der Makov-Payne Korrektur zeigt. Der Oberflächendefekt wird daher in den nächsten beiden Unterabschnitten 2.4.3 und 2.4.4 noch einmal mit an den *slab* angepaßten Verfahren zur Ladungskompensation berechnet.

Der Korrekturterm von Makov und Payne wurde bisher im Rahmen von DFT-Rechnungen nur selten angewandt. Carbonaro, Fiorentini und Bernardini [112] benutzen die Methode zur Berechnung der Stabilität verschiedener Ladungszustände von Leerstellen und Zwischengitteratomen in SiO_2. Leider geben die Autoren nicht an, wie groß die Korrekturen in ihren Rechnungen sind. Daher ist ein Vergleich mit den hier berechneten Ergebnissen nicht möglich. Das gilt auch für die Untersuchungen zu intrinsischen Defekten in ZnO von Zhang, Wei und Zunger [113] und für weitere Arbeiten zu Punktdefekten in verschiedenen Halbleitern und Isolatoren [114, 115, 116].

Lento, Pesola, Mozos und Nieminen [117] berechnen ΔE_{MP} für Leerstellen in SiGe-Legierungen. Da die Rechnungen die symmetriebrechenden Relaxationen des Systems berücksichtigen, ermitteln die Autoren auch das Quadrupolmoment Q der Zellen und den entsprechenden zweiten Term in Gl. (2.47). In einfach kubischen Superzellen mit $L = 10.98\,\text{Å}$ erhalten sie so Werte zwischen 0.05 eV und 0.09 eV im einfach geladenen Zustand. Ohne das Quadrupolmoment ergibt sich mit $\epsilon = 15.0$ ein Wert von 0.12 eV. Zumindest in diesem System hat also der zweite Term einen erheblichen Anteil. In mehrfach geladenen System trägt das Quadrupolmoment weniger zur Korrektur bei, da ΔE_{MP}

nach Gl. 2.47 quadratisch von q und linear von Q abhängt. Leider geben die Autoren keine Werte für kleinere oder größere Superzellen an, mit den das asymptotische Verhalten der korrigierten Werte für Bildungsenergien und Umladungsniveaus überprüft werden könnte. Diese Tests fehlen auch in einem zweiten Artikel derselben Gruppe, der Punktdefekte in 4H − SiC in 128-Atom Superzellen behandelt [118]. Die Autoren berechnen durchgängig die Umladungsniveaus der verschiedenen Defekte mit und ohne Korrektur. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Ladung kann man besonders für die mehrfach geladenen Defekte qualitativ unterschiedliche Ergebnisse erwarten, da Umladungsniveaus aus dem Bereich der Bandlücke verschwinden und diese Defekte damit nicht mehr stabil sind.

2.4.3 Rechnungen mit Akzeptor-Ionen

In den Rechnungen mit einer konstanten Hintergrundladung wird das „fehlende“ Elektron der Leerstelle durch eine zusätzliche Ladung ausgeglichen. Die durch die Pseudopotentiale definierte ionische Struktur des Systems bleibt dabei unverändert. In einem realen Kristall dagegen wird die Ladung des Defekts an einen Akzeptor- oder Donatorzustand gebunden, der z.B. durch Dotierung des Kristalls erzeugt wird. Das Elektron wechselt also beispielsweise vom Defektzustand der Leerstelle zum energetisch tieferliegenden Niveau des Akzeptors. Ladungskompensation wird hier durch Modifikation der ionischen Struktur erreicht. Entsprechend kann auch in der DFT-Rechnung ein Akzeptor- oder Donatorniveau erzeugt werden, indem man entsprechende Pseudopotentiale in die Zelle integriert. Die Zelle bleibt dabei insgesamt neutral und die Existenz der verschiedenen Anteile der Gesamtenergie ist ohne weitere Modifikation der elektronischen Ladungsdichte gesichert. In der folgenden Diskussion soll diese Methode am Beispiel der einfach positiven Phosphorleerstelle und eines Akzeptors d dargestellt werden. Die allgemeine Formulierung für Defekte in beliebigen Ladungszuständen mit entsprechenden Dotieratomen ist ohne Schwierigkeiten möglich.

Diese Methode wurde beispielsweise von Vanderbilt und Joannopoulos [119] bei der Berechnung von Punktdefekten in amorphem Se oder von Kantorovich *et al.* [120] im Rahmen von Oberflächenrechnungen von Mg auf MgO angewandt. Van de Walle *et al.* [104] diskutieren die Berechnung von amphoteren Punktdefekten (Wasserstoff in Silizium), indem zwei Defekte entgegengesetzter Ladung simultan berechnet werden. Die Autoren geben dabei eine maximale Differenz von 0.1 eV im Vergleich zu der Berechnung eines Punktdefekts mit einer konstanten Hintergrundladung an.

Nach den Ergebnissen des Unterabschnitts 2.2 berechnet sich das Umladungsniveau eines Akzeptors, $E^{0,-}_{\mathrm{TL},d}$, analog zu der eines intrinsischen Punktdefekts nach Gl. (2.30):

$$E^{0,-}_{\mathrm{TL},d} = G_{\mathrm{f}}(d^-) - G_{\mathrm{f}}(d^0) - E^{d}_{\mathrm{VB}} \quad . \tag{2.49}$$

Damit ergibt sich die Differenz der Umladungsniveaus von Leerstelle und Akzeptor zu:

$$E^{1+,0}_{\mathrm{TL},\mathrm{V_P}} - E^{0,-}_{\mathrm{TL},d} = G_{\mathrm{f}}(\mathrm{V}^0_{\mathrm{P}}) + G_{\mathrm{f}}(d^0) - G_{\mathrm{f}}(\mathrm{V}^+_{\mathrm{P}}) - G_{\mathrm{f}}(d^-) - E^{\mathrm{V_P}}_{\mathrm{VB}} + E^{d}_{\mathrm{VB}} \quad . \tag{2.50}$$

Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung von Leerstelle und Akzeptor kann die Summe der freien Enthalpien $G_{\mathrm{f}}(\mathrm{V}^+_{\mathrm{P}}) + G_{\mathrm{f}}(d^-)$ durch $G_{\mathrm{f}}(\mathrm{V}^+_{\mathrm{P}}, d^-) + M\mu^{\mathrm{vol}}_{\mathrm{GaP}}$ ersetzt werden. Damit erhält man das Umladungsniveau der Leerstelle aus den Rechnungen der neutralen Leerstelle und des neutralen Akzeptors sowie der Rechnung mit Leerstelle und Akzeptor in einer gemeinsamen Zelle:

$$E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}} = G_\mathrm{f}(\mathrm{V}^0_\mathrm{P}) + G_\mathrm{f}(d^0) - G_\mathrm{f}(\mathrm{V}^+_\mathrm{P}, d^-) - M\mu^\mathrm{vol}_\mathrm{GaP} - E^\mathrm{V_P}_\mathrm{VB} + E^d_\mathrm{VB} + E^{0,-}_{\mathrm{TL},d} \quad . \tag{2.51}$$

In die Berechnung von $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}}$ nach Gl. (2.51) geht das Akzeptorniveau $E^{0,-}_{\mathrm{TL},d}$ ein, das nach Gl. (2.49) definiert ist. Bei der Berechnung von $E^{0,-}_{\mathrm{TL},d}$ muß prinzipiell das gleiche Problem wie bei der Berechnung des Umladungsniveaus der Leerstelle, nämlich die korrekte Darstellung der Gesamtenergie eines geladenen Punktdefekts, gelöst werden. Allerdings kann man ausnutzen, daß im Unterschied zu einer tiefen Störstelle durch die geeignete Wahl des Akzeptors dieses Niveau beliebig flach gewählt werden kann: $E^{0,-}_{\mathrm{TL},d} \to 0$ und damit $G_\mathrm{f}(d^-) \to G_\mathrm{f}(d^0) + E^d_\mathrm{VB}$.

Die Berechnung der Umladungsniveaus nach Gl. (2.51) enthält über $G_\mathrm{f}(\mathrm{V}^+, d^-)$ Anteile aus der elektrostatischen, elektronischen und elastischen Wechselwirkung von Akzeptor und Defekt und im Falle einer Oberflächenrechnung zwischen Akzeptor und Oberfläche. Dabei muß beachtet werden, daß der mittlere Abstand von Defekt und Akzeptor in den Rechnungen viel kleiner ist als in einem dotiertem Halbleiter. In der größten Zelle mit 512 Atomen entspricht ein Akzeptor in der Superzelle einer Dotierung von $d = 1 \times 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Dazu kommen außerdem die Wechselwirkung der ionisierten Störstellen benachbarter Superzellen aufgrund der periodischen Randbedingungen. Es muß also geprüft werden, wie groß der Fehler aufgrund dieser Anteile ist. Die Tests wurden für zwei unterschiedliche Akzeptoren durchgeführt. Zum einen wurde ein nicht relaxiertes Silizium-Pseudopotential auf dem Anionen-Untergitter berechnet [121]. Si wird in der Halbleitertechnik häufig zur Dotierung eingesetzt und besitzt im Experiment ein flaches Niveau bei 0.03 eV [122]. Zum anderen wurden modifizierte Phosphor-Pseudopotentiale als „virtuelle Akzeptoren“ (VA) berechnet. Darunter sind N_VA Potentiale mit einer gebrochenen Ladungszahl von $5 - 1/N_\mathrm{VA}$ Valenzelektronen zu verstehen. Ersetzt man im Volumen oder in der Oberflächenzelle N_VA Phosphorpotentiale durch die VA, so ergibt sich wie bei der Rechnung mit einem Si-Akzeptor ein Akzeptorniveau, das ein Elektron aus der Leerstelle aufnehmen kann. Der wesentliche Parameter bei der Konstruktion der VA sind N_VA und die Positionen der virtuellen Akzeptoren in der Superzelle. Mit $N_\mathrm{VA} = 1$ erhält man eine Si-Pseudopotential und damit einen im Ortsraum lokalisierten Akzeptorzustand, während beispielsweise $N_\mathrm{VA} = 12$ in einem räumlich ausgedehnten Zustand resultiert. Die Rumpfradien zur Konstruktion der Pseudopotentiale nach dem im Abschnitt 1.3.2 diskutierten Verfahren wurden entsprechend denen des Phosphor-Pseudopotentials gewählt. Testrechnungen wurden für die verschiedenen Volumen- und Oberflächenzellen durchgeführt.

Ergebnisse für die Akzeptoren ohne Leerstelle

Zunächst wurden die beiden Akzeptoren in Superzellen ohne Leerstelle berechnet. Tabelle 2.3 enthält das Akzeptorniveau und die Bildungsenergien des neutralen Si-Akzeptors in verschiedenen Volumen- und Oberflächenzellen. In den Volumenzellen zeigt die Bildungsenergie der neutralen Silizium-Störstelle nur eine schwache Abhängigkeit von der Zellgröße, die quantitativ recht gut mit den Rechnungen für die neutrale Leerstelle (Tab. 2.1) übereinstimmt. Hier kann die Rechnung mit 32 Atomen bei einer Differenz von 0.16 eV im Vergleich zur 512-Atom Zelle bereits als ausreichend genau betrachtet werden. Analog zu den Rechnungen der Leerstelle muß bei der Siliziumstörstelle die Dispersion und Aufspaltung des relevanten Defektniveaus beachtet werden, um auch für die kleineren Superzellen hinreichend genaue Bildungsenergien berechnen zu können. Das wesentliche Niveau ist hier ein am Γ-Punkt dreifach entartetes Niveau mit einer Besetzung von insgesamt

fünf Elektronen. An den in den Rechnungen verwendeten speziellen **k**-Punkten spaltet dieses Niveau in einen zweifach entarteten und einen nicht-entarteten Zweig ober und unterhalb des obersten Volumenbandes auf. Abb. 2.8 a zeigt die Bandstruktur des Defekts am Beispiel der 64-Atom Superzelle. Die in Tab. 2.3 zusammengefaßten Bildungsenergien wurden aus der Gesamtenergie berechnet, die sich aus Rechnung mit gleichmäßiger Besetzung dieser Niveaus mit jeweils 5/3 Elektronen ergibt. Damit erhält man wie bei der Berechnung der Leerstelle eine Mittelung über die Aufspaltung, die gut mit der Lage des Defektzustands in der größten Zelle übereinstimmt.

Im einfach negativen Ladungszustand sind alle Defektzustände des Akzeptors und damit alle Bänder bis zum Ferminiveau zweifach besetzt. Die Bildungsenergie ist in diesem Fall nicht von der Wahl der Besetzung abhängig. Dagegen wird sie bei Kompensation mit einem konstanten Hintergrund von der attraktiven Wechselwirkung der lokalisierten Ladungen beeinflußt, die für die Leerstellen im vorherigen Unterabschnitt 2.4.1 diskutiert wurde. In der Konsequenz wird daher das Akzeptorniveau – das Umladungsniveau $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ von Silizium – bei den kleineren Zellen nach unten verschoben und liegt bei der 32-Atom Zelle unterhalb der Valenzbandkante (Tab. 2.3). Die Variation von $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ mit dem Defekt-Defekt-Abstand ist größer als bei den Leerstellen mit konstantem Hintergrund. Das kann neben dem Effekt der Ladungskompensation darauf zurückgeführt werden, daß die Defektzustände von Si nicht wie der t_2-Zustand der Leerstelle als tiefe Niveaus, sondern als flache Defektzustände nahe der Leitungsbandkante beschrieben werden müssen. Die Wechselwirkung mit den Volumenzuständen ist hier stärker und damit auch die Dispersion der Defektzustände. $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ liegt oberhalb des experimentellen Akzeptorniveaus von 0.03 eV [122]. Bei Berücksichtigung der Relaxation der Nachbarn des Defekts ist zu erwarten, daß der berechnete Wert besser mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt.

Tab. 2.3 enthält zusätzlich noch die Werte für $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$, die man bei Besetzung mit einer

		Volumenzelle					Oberflächenzelle		
		32	64	216	256	512	a	b	c
$E_{\mathrm{f}} - \mu_{\mathrm{Si}}$		2.50	2.48	2.39	2.40	2.34	2.17	2.27	2.35
$E_{\mathrm{TL,Si}}$	fix.	-0.16	0.06	0.10	0.17	0.13	0.82	0.22	0.15
	Fermi	0.25	0.26	0.16	0.17	0.13	0.78	0.25	0.20
$E_{\mathrm{TL,VA}}$		–	0.01	0.02	-0.03	–	0.07	0.08	0.07
$E_{\mathrm{TL,gauss}}$		0.00	0.02	0.02	0.10	–	–	0.13	–
$E_{\mathrm{TL,slab}}$		–	–	–	–	–	0.16	0.11	0.10

Tabelle 2.3: Bildungsenergien von Si-Akzeptoren und Umladungsniveaus von Si-Akzeptoren, virtuellen Akzeptoren (VA) sowie von Systemen mit einer nicht-konstanten Hintergrundladung zur Kompensation. Für Volumenzellen mit 32, 64, 128, 256 und 512 Atomen und die (2×4) Oberflächenzelle mit einem Si-Akzeptor in der 1. (a), 2. (b) und 3. (c) Lage ist jeweils die Bildungsenergie der nicht-ionisierten Störstelle $E_{\mathrm{f}} - \mu_{\mathrm{Si}}$ unter phosphorreichen Bedingungen und die Lage des Akzeptorniveaus $E_{\mathrm{TL,Si}}$ angegeben. Die weiteren Zeilen enthalten die Umladungsniveaus der Rechnungen mit virtuellen Akzeptoren ($E_{\mathrm{TL,VA}}$), mit einer Gaussladung als Hintergrund in den Volumenzellen ($E_{\mathrm{TL,gauss}}$) und mit einer auf den *slab* beschränkten Kompensation in den Oberflächenzellen ($E_{\mathrm{TL,slab}}$). Dabei wurden in den Volumenzellen jeweils 12 VA berechnet, während ihre Zahl in den Oberflächenzellen 10 (a), 32 (b) und 48 (c) beträgt. $E_{\mathrm{TL,slab}}$ ist für drei Dicken der Kompensationsschicht angegeben: 5.83 Å (a), 11.23 Å (b) und 13.01 Å (c).

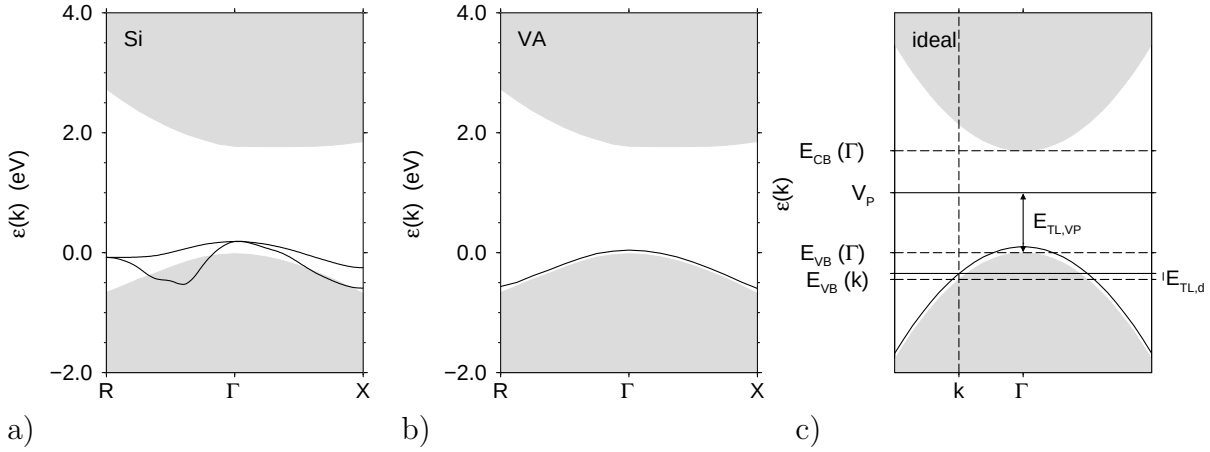


Abbildung 2.8: Bandstruktur eines nicht-relaxierten Si-Akzeptors (a) und von 12 virtuellen Akzeptoren (b) in der 64-Atom sc Zelle von GaP. Dabei sind die grau schattierten Bereiche die Bandkanten einer Volumenrechnung in der Zelle und die durchgezogenen Linien die höchsten besetzten Defektzustände. Abb. (c) zeigt schematisch den Verlauf der Bandkanten und die Umladungsniveaus der Leerstelle und eines idealen Akzeptors.

Fermiverteilung erhält. Diese Werte werden für die Berechnung von $E^{1+,0}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}$ benötigt. In den Zellen, in denen das Defektniveau des Akzeptors am speziellen **k**-Punkt aufspaltet, ist die Bildungsenergie des neutralen Defekts in diesen Rechnungen günstiger als bei gleichmäßiger Besetzung der Defektzustände. Entsprechend ist $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ erhöht.

Die Dispersion des Akzeptorbands der virtuellen Akzeptoren ist in Abb. 2.8 b am Beispiel der 64-Atom Zelle mit 12 VA dargestellt. Im Vergleich zur Bandstruktur von Si erhält man hier ein Niveau, das fast exakt der Dispersion der Valenzbandkante folgt. Die VA entsprechen daher eher als Silizium einem idealen Akzeptor mit einem möglichst flachen Niveau. Das wird auch durch die Berechnung der in Tab. 2.3 aufgeführten Umladungsniveaus $E^{0,-}_{\mathrm{TL,VA}}$ bestätigt: Die Differenz von Valenzbandkante und $E^{0,-}_{\mathrm{TL,VA}}$ beträgt in den Volumenzellen maximal 0.03 eV, wobei das Umladungsniveau nur schwach von der Zellgröße abhängt. Dieser Unterschied von Si und VA ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die virtuellen Akzeptoren im Ortsraum wesentlich ausgedehntere Defektzustände als ein Punktdefekt besitzen. Die durch die Defektladung und den konstanten Hintergrund bedingte elektrostatische Energie, die im Unterabschnitt 2.4.2 diskutiert wurde, ist in diesem Fall geringer als bei einem stärker lokalisierten Defekt.

Analog zu den Rechnungen im Volumen wurden der Si-Akzeptor und die VA auch in der (2×4) Oberflächenzelle berechnet. Die Ergebnisse für die Bildungsenergie und das Akzeptorniveau sind ebenfalls in Tab. 2.3 zusammengefaßt. Für die Siliziumstörstelle wurde getestet, wie die Bildungsenergie von der Lage des Defekts relativ zur Oberfläche abhängt. Die Rechnungen zeigen, daß der neutrale Defekt und die Oberfläche eine anziehende Wechselwirkung besitzen. Die Differenz der Bildungsenergie des Siliziums in der ersten zu dem in der dritten Lage beträgt 0.18 eV. Dabei hat der Defekt in der Oberfläche den Charakter einer tiefen Störstelle mit einem Umladungsniveau in der Mitte der Bandlücke, während $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ für die Störstelle in der dritten Lage gut mit dem Ergebnis in den großen Volumenzellen übereinstimmt. Für die Berechnung der Leerstelle mit Hilfe des Akzeptors ist dies das wesentliche Ergebnis, da die verbleibende Differenz der Bildungsenergien von Silizium in der Volumen- und der Oberflächenzelle bei der Berechnung des Umladungsniveaus der Leerstelle keine Rolle spielt.

Die Rechnungen zu VA im *slab* zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen im Volumen. Die in den drei letzten Spalten der Tab. aufgeführten Ergebnisse wurden mit 10 (a), 32 (b) und 48 (c) VA berechnet. Dabei wurden in der letzten Rechnung alle Phosphor-Pseudopotentiale der Zelle ersetzt. Das Umladungsniveau ist also nur schwach abhängig von der Zahl der virtuellen Akzeptoren und bereits mit 10 VA kann ein flaches Niveau erreicht werden.

Ergebnisse für die Leerstellen mit Akzeptoren

Nach Gl. (2.51) berechnet sich das Umladungsniveau der Leerstelle bei Kompensation mit Si aus den Differenzen der freien Enthalpien der beteiligten Systeme, der Differenz der Valenzbandkanten im System mit der neutralen Leerstelle und dem neutralen Akzeptor sowie dem Umladungsniveau des Akzeptors. Dabei ist zu beachten, daß sich das Umladungsniveau der Leerstelle als tiefer Störstelle immer auf die Valenzbandkante am Γ-Punkt der Brillouinzone bezieht. Das Umladungsniveau des Akzeptors als flacher Defekt wird dagegen bezüglich der speziellen **k**-Punkte berechnet. Abb. 2.8 c zeigt schematisch die Bandkanten und Niveaus der beiden Störstellen. Die Differenz der Valenzbandkanten $E^d_{\mathrm{VB}} - E^{\mathrm{V_P}}_{\mathrm{VB}}$ ist hier die Dispersion der Bandkante zwischen Γ- und **k**-Punkt in der jeweiligen Superzelle. In einem idealisierten Bild wird ein Elektron von der tiefen Störstelle ohne Dispersion auf das Niveau des Akzeptors, das der Valenzbandkante folgt, übertragen. Ohne die Korrektur $E^d_{\mathrm{VB}} - E^{\mathrm{V_P}}_{\mathrm{VB}}$ wäre die Bildungsenergie der geladenen Leerstelle im Vergleich zu einem unendlich ausgedehnten System zu gering und das Umladungsniveau entsprechend zu hoch.

Aus der vorangegangenen Diskussion der Akzeptoren ohne Leerstelle folgt, daß das Akzeptorniveau von Si vergleichsweise weit von der Bandkante entfernt ist. Im Unterschied zu dem mit Gl. (2.51) eingeführten Konzept wird es daher bei der Berechnung von $E^{1+,0}_{\mathrm{TL}V_{\mathrm{P}}}$ explizit berücksichtigt. In den Zellen, in denen der Si-Defektzustand am speziellen **k**-Punkt aufspaltet, wird $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Si}}$ bei Besetzung mit einer Fermiverteilung im neutralen Ladungszustand verwendet. Damit wird berücksichtigt, daß in der Zelle mit Leerstelle und Akzeptor ein Elektron vom Niveau der Leerstelle in den obersten Defektzustand des Akzeptors übertragen wird. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 2.2 aufgeführt. Sie stimmen gut mit den mit konstantem Hintergrund berechneten Umladungsniveaus überein. Dabei variieren die mit Akzeptor berechneten Ergebnisse nur schwach mit dem Defekt-Defekt-Abstand und zeigen im Unterschied zu den mit konstantem Hintergrund berechneten keinen eindeutigen Trend. Die Differenz der mit den beiden Kompensationsmethoden berechneten $E^{1+,0}_{\mathrm{TL}V_{\mathrm{P}}}$ in der größten Zelle beträgt 0.01 eV. Dabei ist in der Rechnung mit konstantem Hintergrund die anziehende Wechselwirkung der geladenen Zentren zu berücksichtigen, die im Unterabschnitt 2.4.5 diskutiert wird. In der Rechnung mit Akzeptor ist die Wechselwirkung von Leerstelle und Akzeptor enthalten, die ebenfalls zu einem zu hohen $E^{1+,0}_{\mathrm{TL}V_{\mathrm{P}}}$ führt. Zumindest in den großen Superzellen sind die Fehler der jeweiligen Methode offenbar quantitativ sehr ähnlich. In der aus numerischen Gründen vorteilhaften 64-Atom Zelle liefert die Rechnung mit einem Si-Akzeptor ein besseres Ergebnis als die Rechnung mit konstantem Hintergrund.

Die Resultate der Oberflächenzelle wurden analog zu denen im Volumen bestimmt. Hier wurde die Leerstelle zusammen mit einem Si-Akzeptor in der dritten Lage berechnet (Tab. 2.2). In der Zelle mit einem Vakuum entsprechend vier Lagen unterscheiden sich die Umladungsniveaus mit konstantem Hintergrund und Akzeptor praktisch nicht. In der Zelle mit sechs Lagen Vakuum, in der die Rechnung mit konstantem Hintergrund ein

zu niedriges Umladungsniveau liefert, erhält man mit einem Si-Akzeptor ein um 0.05 eV höheres $E^{1+,0}_{\mathrm{TL}V_\mathrm{P}}$. Die Differenz der beiden Rechnungen erklärt sich aus der Berücksichtigung von $E^{0,-}_{\mathrm{TLSi}}$, das mit konstantem Hintergrund und damit zu hoch berechnet wurde. Die Differenzen der Bildungsenthalpien dagegen sind praktisch identisch.

Aus den Ergebnissen für die Akzeptoren ohne Leerstelle folgt, daß die VA ein flacheres Niveau als der Si-Akzeptor besitzen. Sie sollten daher für die Kompensation im System mit Leerstelle besser geeignet sein. In den Ergebnissen in Tab. 2.2 wurde $E^{0,-}_{\mathrm{TLVA}}$ daher nicht berücksichtigt. Das Umladungsniveau berechnet sich hier also aus der Differenz der freien Enthalpien und der Dispersion der Bandkante zwischen Γ- und speziellem **k**-Punkt. Mit Ausnahme der 64-Atom Zelle ist das auf diese Weise berechnete $E^{1+,0}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}$ deutlich höher als der mit einem Si-Akzeptor oder mit konstantem Hintergrund ermittelte Wert. Offenbar besteht eine deutliche anziehende Wechselwirkung zwischen der Leerstelle und den virtuellen Akzeptoren. In der 216-Atom Zelle wurde deshalb ein weiteres Testsystem berechnet, bei dem alle P-Pseudopotentiale durch VA ersetzt wurden. Im Grenzfall großer Zellen sollte damit das Ergebnis der Rechnung mit konstantem Hintergrund reproduziert werden. In der getesteten Zelle beträgt das so berechnete Umladungsniveau 1.50 eV im Vergleich zu 1.62 eV bei Verwendung von 12 VA oder 1.56 eV bei der Rechnung mit konstantem Hintergrund. Damit stimmt es besser als die anderen Rechnungen mit dem auf unendlich große Zellen extrapolierten Wert der Rechnung mit konstantem Hintergrund überein. Es zeigt sich also, daß die Ergebnisse mit virtuellen Akzeptoren deutlich von der Zahl der VA abhängig sind und daß für das getestete System eine größere Zahl von VA günstig ist.

Im Oberflächensystem wurde die positiv geladene Leerstelle mit 32 VA berechnet. Man erhält in der Zelle mit einem Vakuum entsprechend vier Lagen eine um 0.05 eV geringeres Umladungsniveau im Vergleich zu der Rechnung mit konstantem Hintergrund. Das ist konsistent mit dem etwas höheren $E^{0,-}_{\mathrm{TL,VA}}$ in der Oberflächenzelle im Vergleich zu den Volumenwerten (Tab. 2.3) und ergibt immer noch eine gute Übereinstimmung mit den anderen Rechnungen.

2.4.4 Weitere Verfahren zur Ladungskompensation

Das Verfahren aus Unterabschnitt 2.4.1 zur Kompensation mit einer konstanten Hintergrundladung kann auf einfache Weise auf lokalisierte Kompensationsladungen erweitert werden. Im Volumensystem kann das beispielsweise eine am Defekt lokalisierte Gaussladung *gauss* mit Parameter a sein:

$$n_{\mathrm{gauss}}(x) = q\frac{a^3}{\sqrt{\pi^3}}\,\mathrm{e}^{-(ax)^2} \tag{2.52}$$

$$\tilde{n} = n - n_\mathrm{g} - n_{\mathrm{gauss}} \quad . \tag{2.53}$$

Das Umladungsniveau der Leerstelle berechnet sich hier analog zur Rechnung mit einem Akzeptor oder VA, wobei die freie Enthalpie der zusätzlichen Ladungsdichte $G_\mathrm{f}(gauss)$ in einer Rechnung ohne Leerstelle ermittelt wird:

$$E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}} = G_\mathrm{f}(\mathrm{V}^0_\mathrm{P}) + G_\mathrm{f}(gauss) - G_\mathrm{f}(\mathrm{V}^+_\mathrm{P}, gauss) - M\mu^{\mathrm{vol}}_{\mathrm{GaP}} - E^{\mathrm{V_P}}_{\mathrm{VB}} + E^{gauss}_{\mathrm{VB}} \quad . \tag{2.54}$$

Wie bei den Rechnungen mit Akzeptor-Pseudopotentialen gibt hier $E^{gauss}_{\mathrm{VB}} - E^{\mathrm{V_P}}_{\mathrm{VB}}$ die Dispersion zwischen Γ- und speziellem **k**-Punkt an. Der Parameter a bestimmt die Lokali-

sierung der Ladungskompensation. Für ein verschwindendes a in einer großen Zelle heben sich der zweite und der vierte Term in Gl. (2.54) auf und man erhält die allgemeine Gl. (2.30) für das Umladungsniveau. Für ausreichend großes a ist die Kompensationsladung im Bereich des Punktdefekts lokalisiert und verschwindet am Rand der Zelle. Tests ergeben für den Wert $a = 0.38\,\text{Å}^{-1}$ gute Ergebnisse in der 64-Atom Zelle. Für diesen Wert ist die Hälfte der Kompensationsladung in einer Kugel mit 2.9 Å Radius lokalisiert. Die durch die nächsten Nachbarn der Leerstelle begrenzte Kugel enthält ein Drittel der Kompensationsladung.

In der 64- und der 216-Atom Zelle stimmt $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}}$ gut mit den mit konstantem Hintergrund berechneten Ergebnissen überein (Tab. 2.2). Dabei erhält man in der kleineren Zelle praktisch das auf unendlich große Zellen extrapolierte Umladungsniveau. Dagegen ergibt sich für die 256-Atom Zelle ein Umladungsniveau von 1.66 eV, das höher ist als das mit den anderen Kompensationsverfahren in dieser Zelle berechnete. Allerdings zeigt ein Vergleich mit Tab. 2.3, daß in dieser Zelle auch $E_{\mathrm{TL},gauss}$ mit 0.10 eV recht weit von der Valenzbandkante entfernt ist. Wird das Ergebnis für $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}}$ analog zu den Rechnungen mit einem Si-Akzeptor um diesen Wert korrigiert, erhält man mit 1.56 eV ein befriedigendes Ergebnis.

In der Oberflächenzelle wurde mit denselben Parametern für die Kompensation ein Wert von 1.02 eV bestimmt, der gut mit den Ergebnissen mit konstantem Hintergrund und mit Akzeptoren übereinstimmt. Zusätzlich wurde hier als weiteres Kompensationsverfahren ein auf den *slab* beschränkter konstanter Hintergrund getestet. Die Ladungsverteilung wurde als Stufenfunktion mit einer Fermiverbreiterung der Stufenkante realisiert und in der Breite an die elektronische Ladungsdichte im *slab* angepaßt. Bei diesen Rechnungen ist vor allem der Vergleich mit denen mit konstantem Hintergrund bei Variation der Dicke der Vakuumschicht interessant. Wie im Abschnitt 2.4.1 diskutiert wurde, divergiert das durch den geladenen Punktdefekt und die konstante Hintergrundladung bedingte elektrostatische Potential linear mit dem Abstand der *slabs*. Begrenzt man dagegen den Hintergrund auf den *slab*, so erhält man eine Superzelle mit einer ladungsneutralen Schicht. Je nachdem, wie der Punktdefekt im *slab* positioniert ist, hat das System noch ein nichtverschwindendes Dipolmoment entlang der z-Achse. Der dadurch bedingte Anteil an der Gesamtenergie ist in meisten Fällen klein und kann auf einfache Weise korrigiert werden [123, 124].

Man erkennt aus den Ergebnissen in Tab. 2.2, daß die mit auf den *slab* beschränktem Hintergrund berechneten Umladungsniveaus praktisch unabhängig von der Dicke der Vakuumschicht sind, während das mit konstantem Hintergrund berechnete $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,V_P}}$ die im vorherigen Unterabschnitt 2.4.1 ausgearbeitete lineare Abhängigkeit zeigt. Die Rechnung mit auf den *slab* beschränkten konstantem Hintergrund stellt somit eine mögliche Erweiterung der Rechnungen mit konstantem Hintergrund im Volumen auf Oberflächensysteme dar, bei der die unphysikalische Divergenz mit der Dicke der Vakuumschicht vermieden wird. In der Zelle mit einer Vakuumschicht entsprechend vier Lagen ist das Ergebnis mit beiden Kompensationsverfahren identisch.

2.4.5 Schlußfolgerungen

Im Rahmen der hier angewandten Methode bietet der durchgeführte Vergleich der Umladungsniveaus in verschiedenen Superzellen und mit unterschiedlichen Kompensationsverfahren eine gute Möglichkeit zur Fehlerabschätzung der Rechnungen mit periodischen Randbedingungen. Mit Ausnahme der Rechnungen mit konstantem Hintergrund im Oberflächensystem zeigen alle Tests eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse mit einer maximalen Abweichung von etwa 0.1 eV. Die Extrapolation der Volumenrechnungen auf eine unendlich große Zelle liefert ein Umladungsniveau von 1.48 eV. Die Rechnungen mit Akzeptoren und mit einer zusätzlichen lokalisierten Ladungsverteilung resultieren in Werten zwischen 1.49 eV und 1.62 eV. In allen getesteten Volumensystemen führt also eine anziehende Wechselwirkung zwischen Kompensation und Leerstelle zu einer Überschätzung des Umladungsniveaus. Dabei ist im Unterschied zu den Rechnungen mit konstantem Hintergrund keine eindeutige Abhängigkeit von der Größe der Superzelle zu erkennen. Die Rechnungen in großen Zellen sind hier nicht generell genauer als die in der 64-Atom Zelle. Zum ersten Mal wurde hier der Fehler bei der Berechnung von Umladungsniveaus von Punktdefekten in Oberflächensystemen, der bei einer Kompensation mit konstantem Hintergrund auftritt, quantifiziert. Es zeigt sich, daß die Rechnungen für eine moderate Dicke der Vakuumschicht, wie sie in DFT-Rechnungen aus numerischen Gründen typisch ist, ein mit den anderen Kompensationsverfahren vergleichbares und damit befriedigendes Ergebnis liefert.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß die Berechnung des Umladungsniveaus im Testsystem generell mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist als die Bestimmung der Bildungsenergie des neutralen Punktdefekts. Diese Schlußfolgerung wird beispielsweise auch von Morgan, Schick und Papoulias [94] aus ihren Rechungen zu Zwischengitterdefekten in GaAs gezogen. Dabei ist der Fehler, der aus der elektrostatischen Wechselwirkung bei Volumenrechnungen mit konstantem Hintergrund resultiert, gut zu verstehen und ist in guter Näherung umgekehrt proportional zur Länge der Superzelle. Die wiederholte Rechnung des Defekts in Superzellen mit unterschiedlichem Defekt-Defekt-Abstand erlaubt daher die Interpolation der Ergebnisse auf Zellen beliebiger Größe. Der von Makov und Payne vorgeschlagene Korrekturterm führt bei dem getesteten System zur Unterschätzung des Umladungsniveaus und sollte daher nicht unkritisch angewandt werden. Führt man lokalisierte Akzeptoren oder Kompensationsladungen in das System ein, sind bei kleinen Zellen generell bessere Ergebnisse zu erzielen als mit konstantem Hintergrund. Allerdings kann dabei − wie am Beispiel eines einzelnen Si-Akzeptor gezeigt − die Näherung eines beliebig flachen Akzeptorniveaus nur schlecht erfüllt sein. Außerdem werden zusätzliche quantenmechanische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kompensation und Defekt eingeführt, die generell in einem etwas zu hohen Umladungsniveau resultieren. Die Wahl der geeigneten Kompensationsmethode wird daher von dem betrachteten System und der gewünschten Genauigkeit abhängen. Insbesondere in Oberflächensystemen, die die gezeigte ungünstige Skalierung bei konstantem Hintergrund aufweisen, können die Ergebnisse durch die Rechnung mit einem auf den *slab* beschränkten Hintergrund verbessert werden. Diese Methode ist eine naheliegende Erweiterung der Kompensation mit konstantem Hintergrund auf Oberflächenzellen. Der numerische Aufwand zur Berechnung der Umladungsniveaus ist bei den Rechnungen mit konstantem Hintergrund halb so groß wie bei den anderen Verfahren, bei denen jeweils zusätzlich die Superzelle mit Kompensation und ohne Leerstelle berechnet werden muß. Dieses Verhältnis ändert sich allerdings sofort zu Gunsten der Rechnung mit lokalisierter Kompensation, wenn bei diesem Verfahren eine

kleinere Superzelle verwendet werden kann. Außerdem muß die zusätzliche Rechnung nur einmal durchgeführt werden, wenn man beispielsweise verschiedene Punktdefekte oder die Potentialhyperfläche eines Defekts berechnet.

Für die Fragestellungen dieser Arbeit, die Berechnung der Stabilität von Punktdefekten in unterschiedlichen chemischen Umgebungen und die relative Lage von Umladungsniveaus, bedeutet die Ungenauigkeit von etwa 0.1 eV der verschiedenen Verfahren keine Einschränkung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die maximale Genauigkeit der Rechnungen auch durch das Austausch-Korrelations-Funktional und den nicht vollständigen Basissatz begrenzt ist. Falls nicht anders angegeben, sind die Ergebnisse in Kapitel 4 mit konstantem Hintergrund berechnet. Die Oberflächensysteme besitzen dabei eine Vakuumschicht entsprechend vier Lagen. Tendenziell sollten aufgrund der anziehenden Wechselwirkung geladener Defekte die Umladungsniveaus von positiv geladenen Punktdefekten leicht überschätzt und im negativen Ladungszustand leicht unterschätzt werden.

Kapitel 3

Defektfreie Kristalle und Oberflächen

Die Berechnung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Punktdefekten setzt voraus, daß die Eigenschaften des defektfreien Materials bekannt sind. Der Untersuchung der Punktdefekte in Kap. 4 werden daher in diesem Kapitel die Ergebnisse zu den idealen Halbleitern und ihrer (110)-Oberfläche vorangestellt. Diese Eigenschaften wurden bereits in verschiedenen DFT-Arbeiten untersucht. Der Vergleich der hier berechneten Resultate mit veröffentlichten Werten erlaubt daher auch ausführliche Tests der gewählten Parameter, die die Berechnungen der Punktdefekte in Kap. 4 auf eine solide Grundlage stellen.

3.1 Volumeneigenschaften der Verbindungshalbleiter und Elemente

Zu den Grundzustandseigenschaften, die in die Berechnung der Bildungsenergien von Punktdefekten nach den Gl. (2.22) - (2.29) einfließen, gehören insbesondere die Gleichgewichts-Gitterkonstanten, Kohäsionsenergien und für die Halbleiter die Bildungsenthalpien. Die Festlegung des Wertebereichs der chemischen Potentiale erfordert nach Unterabschnitt 2.1.1 die Berechnung der freien Energie der elementaren Phasen von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor. Die Berechnung der Bandstruktur der Halbleiter wird durchgeführt, um den bekannten Fehler der LDA bei der Bestimmung von Bandlücken zu quantifizieren und damit eine erste Abschätzung der Fehler bei der Berechnung von Oberflächenbändern oder von Defektniveaus von Punktdefekten zu erhalten. Tests zur Wahl der Parameter ermöglichen die Wahl geeigneter Mengen von **k**-Punkten zur Integration über die Brillouinzone und die Bestimmung eines optimalen *cutoff* für die Basis aus ebenen Wellen. Diese beiden Punkte sind von besonderer Bedeutung, weil ihre Optimierung entscheidend für die Genauigkeit der Rechnung und den numerischen Aufwand ist.

3.1.1 Gallium

Metallisches Gallium existiert in verschiedenen Modifikationen [125, 126], von denen hier lediglich die Grundzustandsphase unter Normaldruck, das sog. α-Gallium, betrachtet werden soll. Die Struktur ist in Abb. 3.1 a definiert. Zur Berechnung der Grundzustandsenergie wurden die Verhältnisse b_0/a_0, c_0/a_0 sowie u/a_0 und v/a_0 entsprechend dem

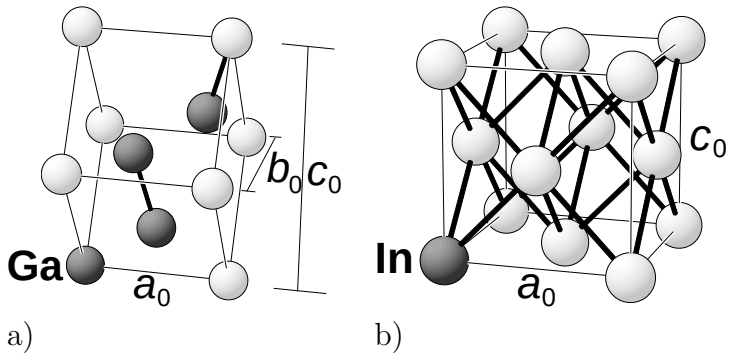


Abbildung 3.1: (a) Die orthorhombische Volumenstruktur von α-Gallium. Dargestellt ist die Einheitszelle mit den Gitterabständen a_0, b_0 und c_0, wobei für die Verhältnisse $b_0/a_0 = 0.998$ und $c_0/a_0 = 1.692$ experimentelle Werte angesetzt wurden [125]. Die vier dunklen Atome der Basis befinden sich an den Punkten $(0,0,0)$, $(-u,0,-v)$, $(a_0/2,0,c_0/2)$ und $(a_0/2-u,0,c_0/2-v)$ mit $u/a_0 = 0.158$ und $v/c_0 = 0.306$ [125]. (b) Die tetragonal flächenzentrierte Struktur von Indium. Das Seitenverhältnis c_0/a_0 wurde jeweils optimiert (Tab. 3.1).

Experiment [125] gewählt und das Volumen 9% um das experimentelle Minimum variiert. Zur Integration des irreduziblen Teils der Brillouinzone dienten 39 **k**-Punkte nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42]. Die Ergebnisse mit einem *cutoff* von 8 bis 35 Ry sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. Bei einem *cutoff* von 8 Ry beträgt der minimale Abstand nächster Nachbarn 2.39 Å. Die Gitterkonstante von $a_0 = 4.38$ Å ist in guter Übereinstimmung mit Dichtefunktionalrechnungen von Bernasconi *et al.*, die $a_0 = 4.40$ Å erhalten [126]. Der Wert ist allerdings im Vergleich zu den experimentellen Daten für alle getesteten Werte von E_{cut} um etwa 0.1Å zu klein. Diese Differenz, die auch den anderen Volumensystemen dieser Arbeit sehr ähnlich berechnet wird, ist zum größten Teil auf die Verwendung der LDA zurückzuführen [31, 43]. Einen kleineren Anteil hat auch die Vernachlässigung von Nullpunktschwingungen des Gitters, die für Gallium nach einer Abschätzung von Moruzzi, Janak und Williams [127] zu einem zusätzlichen Energiebeitrag von 0.03 eV pro Atom und einem um 0.3 % größeren a_0 führen würde.

Zusätzlich zu der kondensierten Phase wurde für alle hier betrachteten Elemente auch das freie Atom in einer einfach kubischen Zelle mit 12 Å Kantenlänge sowie dem Γ-Punkt zur Integration im reziproken Raum berechnet. Bei diesen Rechnungen ist zu beachten, daß das dritte Valenzelektron der Kationen bzw. fünfte der Anionen einen nicht abgesättigten Spin besitzt. Da in dem verwendeten Programm `fhi98md` [55] Spineffekte nicht explizit berechnet werden können, wurden die Gesamtenergien dieser Rechnungen entsprechend korrigiert (Tab. 3.2). Man erhält so die Kohäsionsenergie des Kristalls $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ aus der Differenz der freien Enthalpien der Volumenrechnung mit M Atomen, $G_{\mathrm{f}}(vol)$, und der des freien Atoms $G_{\mathrm{f}}(atom)$ unter Berücksichtigung dieser Korrektur ΔE_{spin}:

$$E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}} = G_{\mathrm{f}}(vol)/M - G_{\mathrm{f}}(atom) - \Delta E_{\mathrm{spin}} \quad . \tag{3.1}$$

Der Vergleich der Kohäsionsenergien bei Variation des *cutoff* zeigt eine Variation von 0.1 eV zwischen 8 und 35 Ry, während die Werte mit 15 und 35 Ry nur um 4 meV unterschiedlich sind. Die Rechnung mit 15 Ry wird daher als auskonvergiert bezüglich des Basissatzes betrachtet. Im Vergleich mit dem experimentellen Wert zeigt sich allerdings, daß die Rechnungen die Kohäsionsenergie auch bei Berücksichtigung der Spinkorrektur

			8 Ry	10 Ry	15 Ry	35 Ry	exp.	
Ga	a_0	(Å)	4.407	4.385	4.379	4.377	4.52	[125]
	$E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$	(eV)	-3.565	-3.511	-3.471	-3.467	-2.81	[128]
In	a_0	(Å)	4.569	4.540	4.524	4.534	4.58	[129]
	c_0/a_0		1.028	1.035	1.037	1.039	1.08	[129]
	$E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$	(eV)	-3.086	-3.071	-3.063	-3.055	-2.52	[128]
As	a_0	(Å)	4.020	4.030	4.030	4.021	4.12	[107]
	α_0	(deg.)	55.51	55.25	55.41	55.43	54.1	[107]
	$E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$	(eV)	-4.070	-4.043	-4.044	-4.037	-2.96	[128]
P	a_0	(Å)	3.310	3.301	3.267	3.256	3.31	[130]
	$E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$	(eV)	-4.454	-4.471	-4.501	-4.521	-3.43	[128]

Tabelle 3.1: Strukturelle Parameter und Kohäsionsenergien $E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$ pro Atom von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor bei Variation des *cutoffs* von $8-35$ Ry. Die Spinkorrekturen der Pseudopotentiale sind den Ref. [31, 33] entnommen (Tab. 3.2). Die freien Atome wurden in einer kubischen Zelle mit 12 Å sowie dem Γ-Punkt zur Summation im reziproken Raum berechnet.

um etwa 0.7 eV pro Atom überschätzen. Diese als *overbinding* bekannte Eigenschaft der LDA ist konsistent mit der berechneten, zu kleinen Gitterkonstanten und findet sich bei den anderen Elementen und den berechneten Verbindungshalbleitern wieder.

3.1.2 Indium

Analog zu den Rechnungen für Gallium wurden die für Indium ausgeführt. Die Grundzustandsphase dieses Metalls ist tetragonal flächenzentriert [129] mit einem c_0/a_0 Verhältnis nahe 1.0 (Abb. 3.1 b). In den Rechnungen, die ebenfalls zwischen 8 Ry und 35 Ry und mit 64 **k**-Punkten nach Monkhorst und Pack [42] durchgeführt wurden, wurde dieses Verhältnis und die Gitterkonstante um 12 % bzw. 6 % variiert und anschließend mit Hilfe einer bikubischen Spline-Interpolation das Minimum bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 mit denen für die Berechnung freier Indiumatome zusammengefaßt. Der Abstand nächster Nachbarn beträgt bei 10 Ry *cutoff* 3.27 Å. Man erkennt wieder den typischen Fehler der LDA und die relativ rasche Konvergenz der strukturellen Größen und der Kohäsionsenergie mit dem *cutoff*.

3.1.3 Arsen

Von den beiden hier betrachteten Elementen der Gruppe V im Periodensystem besitzt Arsen die einfachere Grundzustandsstruktur [107]. Die rhomboedrische Elementarzelle mit der zweitatomigen Basis ist in Abb. 3.2 a dargestellt. Sie wird durch die Länge a_0 und den Winkel α_0 definiert. Die Rechnungen wurden mit 35 **k**-Punkten nach Monkhorst und

Ref.	Ga	In	As	P
[31]	0.15	–	1.41	–
[33]	–	0.13	–	1.51

Tabelle 3.2: Spinkorrekturen für Gallium, Indium, Arsen und Phosphor in eV.

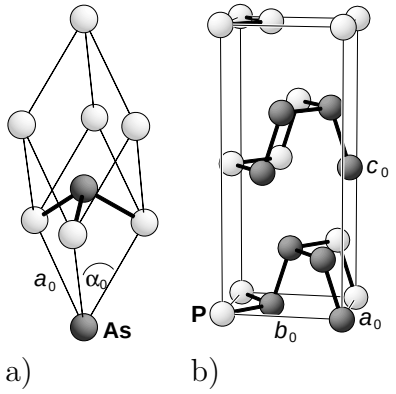
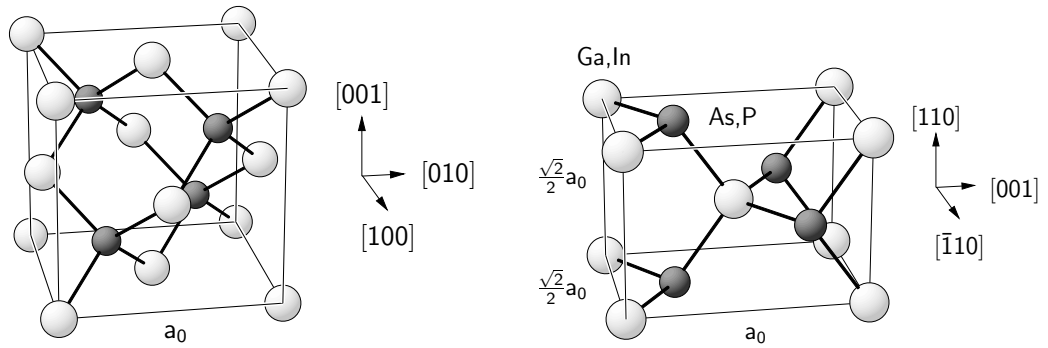


Abbildung 3.2: (a) Die rhomboedrische Volumenstruktur von grauem Arsen. Dargestellt ist die Einheitszelle mit dem Gitterabstand a_0 und dem Winkel α_0. Die dunklen Atome bilden die Basis der Struktur. (b) Die rhombische Struktur des schwarzen Phosphor. Die Seitenverhältnisse $b_0/a_0 = 1.32$ und $c_0/a_0 = 3.17$ entsprechen denen des Experiments [130].

Pack [42], einem a_0 zwischen 3.7 Å und 4.2 Å sowie einem Winkel α_0 zwischen 55° und 59° durchgeführt (Tab. 3.1). Dabei wurden die Positionen der Basisatome entlang der dreizähligen Symmetrieachse optimiert und das Minimum in Abhängigkeit von a_0 und α_0 mit einer bikubischen Spline-Interpolation bestimmt. Bei der Rechnung mit 8 Ry beträgt der Abstand nächster Nachbarn 2.49 Å und der Bindungswinkel 97.7°. Die Rechnungen für Arsen konvergieren mit dem *cutoff* in einer zu den beiden Metallen vergleichbaren Weise. Die berechnete Gitterkonstante ist wieder um 0.1 Å zu klein, während der Winkel recht gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Die berechnete Kohäsionsenergie weicht bei 35 Ry um 1.1 eV von den experimentellen Daten ab.

3.1.4 Phosphor

Schließlich wurde als viertes Element die Grundzustandsphase von Phosphor berechnet. Aus den zahlreichen bekannten Modifikationen [130] wurde der schwarze Phosphor ausgewählt, der sich durch eine periodische Struktur mit einer verhältnismäßig kleinen Elementarzelle auszeichnet (Abb. 3.2 b). Das rhombische Gitter wird durch drei orthogonale Basisvektoren mit den Längen a_0, b_0 und c_0 definiert. Analog zu den Rechnungen für Gallium wurden die relativen Seitenverhältnisse auf den experimentellen Werten [130] fixiert und das Volumen um 25 % variiert. Die Position der Basisatome wurde unter Berücksichtigung der Symmetrie des Gitters optimiert. Die Ergebnisse für die Rechnungen mit 8 − 35 Ry und 32 **k**-Punkten nach Monkhorst und Pack [42] sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt. Bei 8 Ry *cutoff* beträgt der minimale Abstand nächster Nachbarn 2.23 Å. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Gitterkonstante im Vergleich mit den anderen Elementen besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Dagegen wird die Kohäsionsenergie auch bei Berücksichtigung der Spinkorrektur wieder überschätzt. Allerdings zeigt der Vergleich mit den anderen Elementen, daß die Reihenfolge der vier Energien mit der des Experiments übereinstimmt. Die relative Stabilität der kondensierten Phasen wird in den Rechnungen also besser als die absoluten Werte von $E^{\mathrm{coh}}_{\mathrm{spin}}$ reproduziert.



a) b)

Abbildung 3.3: Die konventionelle kubische (a) und die tetragonale Zelle (b) des Zinkblendegitters. Die primitiven Gittervektoren der Zelle (b) sind $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\} = \{\frac{a_0}{2}(-1,1,0), a_0(0,0,1), \frac{a_0}{2}(1,1,0)\}$ und ihre Basisvektoren in Komponenten von $\{\mathbf{a}_i\}$ $\{(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$ für die Kationen (Ga, In) und $\{(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0), (0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})\}$ für die Anionen (As, P). Ihr Volumen beträgt $\Omega = \frac{1}{2}\, a_0^3$.

3.1.5 Galliumarsenid

Die drei Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (GaAs), Galliumphosphid (GaP) und Indiumphosphid (InP) kondensieren in der Zinkblendestruktur, die als flächenzentriertes Gitter mit Gitterkonstanten a_0, einer zweiatomigen Basis $a_0\,(0,0,0)$, $a_0/4\,(1,1,1)$ und der Punktgruppe T_d definiert ist (Abb. 3.3 a). Das Gleichgewichtsvolumen der drei Materialien wurde für diese Arbeit in einer tetragonalen Zelle mit der Punktgruppe D_{2d} und dem Volumen $a_0/2$ berechnet (Abb. 3.3 b). Die tetragonale Zelle hat den Vorteil, daß sie durch die (110)-Ebene begrenzt wird und daher die (110)-Oberflächenzelle aus diesen Zellen aufgebaut werden kann.

Tabelle 3.3 enthält die strukturellen und energetischen Eigenschaften der Halbleiter, die in dieser Zelle berechnet wurden. Dabei wird der *cutoff* wie bei der Simulation der elementaren Phasen zwischen 8 und 35 Ry variiert. Die Integration im reziproken Raum erfolgt mit 40 **k**-Punkten im irreduziblen Teil der Brillouinzone, die nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42] aus dem Satz $(0.25, 0.25, 0.25)\,4,4,4$ (40 Punkte) gefaltet werden. Die Gleichgewichtsgitterkonstante a_0, das Gleichgewichtsvolumen Ω_0 und die Grundzustandsenergie E werden nach Berechnung der Gesamtenergie für verschiedene Gitterkonstanten a in der Nähe des Minimums durch Anpassung an die Zustandsgleichung von Murnaghan [131] ermittelt:

$$E(\Omega) = E - B_0 \frac{\Omega_0}{B_0'} \left(\frac{(\Omega/\Omega_0)^{1-B_0'} - 1}{1 - B_0'} - \frac{\Omega}{\Omega_0} + 1 \right) \quad . \tag{3.2}$$

Neben Ω_0 und E erhält man so auch den Kompressionsmodul B bei gegebener Temperatur:

$$B \;=\; -\Omega \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)_T \quad . \tag{3.3}$$

In Gl (3.2) wird ausgenutzt, daß $B(T,P)$ in guter Näherung linear vom Druck abhängt:

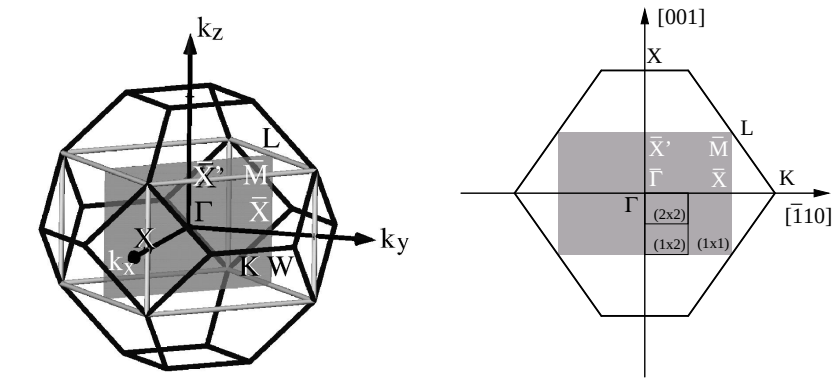
$$B(T,P) \;=\; B_0(T) + B_0'(T)\,P \;\text{ und damit }\; B_0' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad . \tag{3.4}$$

Der Vergleich der Ergebnisse für GaAs in Tab. 3.3 mit denen für Gallium und Arsen zeigt, daß die Gitterkonstante sehr rasch mit dem *cutoff* konvergiert. Bereits mit 8 Ry wird das Ergebnis der Rechnung mit 35 Ry reproduziert. Allerdings ist der konvergierte Wert wieder etwa 0.1 Å kleiner als der experimentelle von 5.65 Å. Der Kompressionsmodul zeigt ebenfalls eine geringe Abhängigkeit vom *cutoff* und stimmt recht gut mit dem experimentellen Wert überein. Dagegen zeigt B_0' ein deutlich schlechteres Konvergenzverhalten. Die Kohäsionsenergie bei Berücksichtigung der Spinkorrektur für die isolierten Atome $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ variiert ebenfalls nur gering und konvergiert mit 10 Ry auf einen Wert 0.8 eV unterhalb des experimentellen Resultats.

Zusätzlich zu diesen Größen gibt die Tab. die Bildungsenthalpie ΔH_{f} nach Gl. (2.4) an, die aus der Differenz der Grundzustandsenergie pro Atom des Halbleiters und der beiden elementaren Festkörperphasen berechnet wird. Auch diese thermodynamische Größe zeigt eine rasche Konvergenz mit dem *cutoff*. Außerdem stimmt der konvergierte Wert wesentlich besser mit dem experimentellen überein, als das für $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ der Fall ist. Der Grund dafür ist wieder hauptsächlich im *overbinding* der LDA zu suchen: Während $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ die Differenz zwischen dem Festkörper und dem freien Atom und damit zwischen einem gebundenen und einem freien System angibt, werden zur Berechnung von ΔH_{f} zwei Festkörperphasen miteinander verglichen. Dabei heben sich die Fehler der LDA bei der Beschreibung der chemischen Bindung größtenteils auf. Diese Fehlerkompensation kann insbesondere bei

			8 Ry	10 Ry	15 Ry	35 Ry	exp.
GaAs	a_0	(Å)	5.54	5.55	5.55	5.54	5.65 [132]
	B_0	(Mbar)	0.738	0.710	0.738	0.731	0.75 [107]
	B_0'		6.321	5.258	4.708	4.759	4.49 [107]
	E_{coh}	(eV)	-4.95	-4.87	-4.86	-4.86	–
	$E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$	(eV)	-4.17	-4.09	-4.08	-4.08	-3.26 [133]
	ΔH_{f}	(eV)	-0.70	-0.64	-0.64	-0.66	-0.94 [107]
GaP	a_0	(Å)	5.36	5.36	5.35	5.34	5.45 [132]
	B_0	(Mbar)	0.855	0.856	0.885	0.859	0.88 [132]
	B_0'		4.251	4.486	4.830	4.574	4.79 [132]
	E_{coh}	(eV)	-5.41	-5.34	-5.26	-5.24	–
	$E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$	(eV)	-4.58	-4.51	-4.43	-4.41	-3.56 [133]
	ΔH_{f}	(eV)	-1.15	-1.03	-0.88	-0.84	-1.04 [132]
InP	a_0	(Å)	5.81	5.81	5.81	5.80	5.87 [132]
	B_0	(Mbar)	0.679	0.682	0.681	0.676	0.71 [132]
	B_0'		4.438	4.365	4.417	4.447	–
	E_{coh}	(eV)	-5.01	-4.96	-4.90	-4.89	–
	$E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$	(eV)	-4.19	-4.14	-4.08	-4.07	-3.48 [133]
	ΔH_{f}	(eV)	-0.84	-0.74	-0.60	-0.56	-0.64 [132]

Tabelle 3.3: Gleichgewichtsstruktur von GaAs, GaP und InP für einen *cutoff* von 8 – 35 Ry. Die Werte wurden in der tetragonalen Elementarzelle (Abb. 3.3 b) und mit einem **k**-Punkt Satz entsprechend $(0.25, 0.25, 0.25)4, 4, 4$ (40 Punkte) berechnet. Die Werte zur Berechnung der Kohäsionsenergien E_{coh}, $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ und der Bildungsenthalpie ΔH_{f} wurden aus Tab. 3.1 entnommen. Die Spinkorrekturen für $E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}$ betragen 0.78 eV (GaAs), 0.83 eV (GaP) und 0.82 eV (InP) (Tab. 3.2). Vergleichswerte stammen aus experimentellen Daten bei Raumtemperatur.

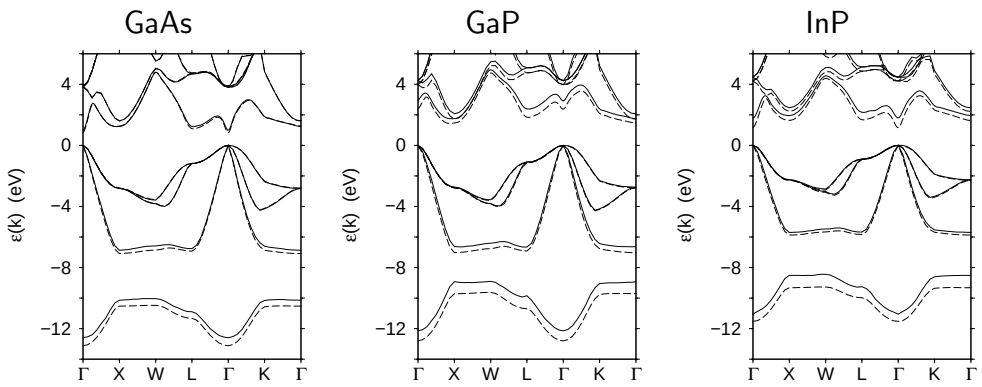


a) b)

Abbildung 3.4: Die erste Brillouinzone des Zinkblendegitters in der flächenzentrierten (schwarze Linien) und der tetragonalen Zelle (graue Linien) in einer dreidimensionalen Ansicht (a) und als Schnitt in der (110)-Ebene (b). Dabei stellt die graue Fläche die Projektion der Brillouinzone der tetragonalen Zelle auf die (110)-Ebene, also die Oberflächen-Brillouinzone der (110)-Oberfläche dar. Symmetriepunkte der flächenzentrierten Zelle sind in schwarzer und die der Oberflächen-Brillouinzone in weißer Schrift markiert. Im vierten Quadranten von Abb. (b) sind die irreduziblen Teile der Oberflächen-Brillouinzonen der (1×2) und der (2×2) Zelle eingezeichnet.

der Berechnung der Bildungsenergie von Defekten im Abschnitt 4.5 ausgenutzt werden.

Die Bandstruktur des Halbleiters wurde in der elementaren und der tetragonalen Zelle durch die nicht-selbstkonsistente Berechnung der Kohn-Sham-Eigenwerte $\epsilon_i(\mathbf{k})$ entlang der Symmetrieachsen der Brillouinzonen bei festem Potential $v_\mathrm{s}([n], \mathbf{r})$ (Gl. 1.22) der selbstkonsistenten Lösung mit der Dichte n bestimmt. Abbildung 3.4 zeigt die Brillouinzonen der beiden Zellen und Abb. 3.5 a die Ergebnisse in der elementaren Zelle bei 8 und 35 Ry. Die Tab. 3.4 und 3.5 enthalten die Eigenwerte an ausgewählten Punkten der elementaren Zelle und in der tetragonalen Zelle als Projektion auf die (110)-Ebene. Hier sind zwei Punkte von Interesse: Das Konvergenzverhalten mit dem *cutoff* sowie der qualitative und quantitative Vergleich der Dispersionskurven mit exakteren theoretischen und experimentellen Daten.



a) b) c)

Abbildung 3.5: Volumen-Bandstruktur von GaAs, GaP und InP in der primitiven Zelle. Die durchgezogenen Linien wurden bei 8 Ry und die gestrichelten bei 35 Ry *cutoff* berechnet. Die Gitterkonstanten betragen 5.54 Å (GaAs), 5.35 Å (GaP) und 5.81 Å (InP).

In der Rechnung mit 35 Ry ist das Valenzband gegenüber der mit 8 Ry um 0.5 eV verbreitert, während die Dispersion des Leitungsbandes mit Ausnahme des Γ-Punkts praktisch unverändert bleibt. Die Bandlücke verkleinert sich aufgrund der stärkeren Dispersion in diesem Punkt um 0.2 eV. Der Vergleich der Eigenwerte an den beiden Punkten, die in der elementaren und der tetragonalen Zelle identisch sind ($\Gamma = \overline{\Gamma}, \mathrm{L} = \overline{\mathrm{M}}$) zeigt, daß die Bandstruktur in beiden Zellen sehr gut übereinstimmt.

Die bei 35 Ry berechneten Valenzbänder unterscheiden sich nur wenig von den von Zhu und Louie [134] berechneten Quasipartikel-Bandstrukturen und den aus winkelaufgelöster Photoemission bestimmten experimentellen Werten [107]. Etwas anders stellt sich die Situation bei der Leitungsband-Unterkante dar. Hier unterschätzt diese Rechnung die Bandlücke um 0.7 eV, währen die Quasipartikel-Bandstruktur nur noch um 0.3 eV vom Experiment abweicht. Die qualitative Struktur der Leitungsband-Unterkante wird dagegen richtig beschrieben: Das Material wird durch die Rechnungen in Übereinstimmung mit dem Experiment als direkter Halbleiter gekennzeichnet. Auch der Vergleich der Dispersion zwischen Γ und X oder L aus den Rechnungen mit den experimentellen Werten von 0.55 und 0.22 eV zeigt, daß bereits bei 8 Ry der zweite Wert korrekt reproduziert wird. Bei 35 Ry stimmt auch die Dispersion der Leitungsband-Unterkante zwischen Γ und X mit 0.43 eV gut mit dem Experiment überein. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die aus den Kohn-Sham-Eigenwerten berechnete Bandstruktur für das Valenzband in befriedigender Weise die tatsächlichen Bandstruktur wiedergibt. Die Dispersion des Leitungsbandes wird ebenfalls recht gut beschrieben. Die Absolutwerte und insbesondere die

GaAs		Γ	X	W	L	K
8 Ry		1.00	1.24	4.78	1.25	1.88
		0.00	-2.82	-3.58	-1.19	-2.38
		–	-6.86	-6.57	-6.76	-6.61
		-12.59	-10.14	-10.03	-10.89	-10.15
35 Ry		0.84	1.27	4.80	1.09	1.88
		0.00	-2.79	-3.54	-1.17	-2.36
		–	-7.08	-6.85	-6.92	-6.86
		-13.11	-10.52	-10.47	-11.32	-10.57
GW	[134]	1.22	2.01	–	1.64	–
		0.00	-2.87	–	-1.28	–
		–	-7.19	–	-6.97	–
		-13.03	-10.69	–	-11.41	–
exp.	[107]	1.63	2.18	–	1.85	–
		0.00	-2.80	–	-1.30	–
		–	-6.70	–	-6.70	–
		-13.1	-10.75	–	-11.24	–

Tabelle 3.4: Bandstruktur von GaAs in der primitiven Zelle. Für die Symmetriepunkte der Brillouinzone nach Abb. 3.4 a sind jeweils die Lage des *s*-Bands, das Minimum und Maximum des *p*-Bands sowie die Leitungsbandunterkante in eV angegeben (Abb. 3.5). Ergebnisse mit einem *cutoff* von 8 und 35 Ry sind aufgeführt. Vergleichswerte stammen aus Dichtefunktionalrechnungen mit Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung (GW) sowie experimentellen Daten bei 300° K. Die auf 0° K extrapolierte Bandlücke beträgt 1.52 eV [107].

GaAs		$\overline{\Gamma}$	$\overline{X}$	$\overline{M}$	$\overline{X}'$
8 Ry		1.00	1.48	1.25	1.54
		0.00	-1.28	-1.18	-1.25
		-6.85	-6.64	-6.75	-6.51
		-10.11	-10.24	-10.14	-11.01
		-12.59	-11.00	-10.89	-11.66
LDA	[135]	1.7	1.7	2.3	2.3
		0.00	-1.2	-1.1	-1.1
		-6.8	-6.8	-6.7	-6.6
		-9.7	-9.9	-9.7	-10.6
		-12.5	-10.8	-10.6	-11.5
GW	[136]	1.7	1.8	1.7	1.7
		0.0	-1.4	-1.2	-1.2

Tabelle 3.5: Bandstruktur von GaAs in der tetragonalen (1×1) Zelle mit 10 Lagen. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.4; die Punkte der Brillouinzone sind in Abb. 3.4 b definiert.

direkte Bandlücke ergeben sich aus der Rechnung jedoch nur mit begrenzter Genauigkeit. Dieser Fehler der LDA muß bei der Berechnung von Defektzuständen der Punktdefekte im folgenden Kapitel 4 berücksichtigt werden.

3.1.6 Galliumphosphid

Die Rechnungen für GaP und InP erfolgen analog zu denen für GaAs. Daher soll hier nur auf die wichtigsten Gemeinsamkeiten und Unterschiede eingegangen werden. Tab. 3.3 zeigt die Gitterkonstante, den Kompressionsmodul, die Kohäsionsenergie sowie die Bildungsenthalpie des Halbleiters als Funktion des *cutoff*. Die Konvergenz bezüglich der strukturellen Eigenschaften sowie ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist den Ergebnissen für GaAs sehr ähnlich. Dagegen zeigt sich bei der Analyse von E_{coh} und ΔH_{f}, daß GaP etwas langsamer mit der Zahl der Basisfunktionen konvergiert. Der Vergleich der elementaren Phasen von As und P in Tab. 3.1 zeigt den gleichen Trend. Die Werte für a_0, E_{coh} und ΔH_{f} in Tab. 3.3 weichen etwas von denen in den Arbeiten [137, 138] ab. So ergibt sich bei 8 Ry *cutoff* ein um etwa 20 meV größeres ΔH_{f}. Diese geringen Differenzen in der Bildungsenthalpie sind durch die Verwendung unterschiedlicher **k**-Punkte ((0.25, 0.25, 0.00)4, 4, 4 (48 Punkte) statt wie in dieser Arbeit (0.25, 0.25, 0.25)4, 4, 4 (40 Punkte)) begründet. Bei der Berechnung von E_{coh} wurde in den beiden Referenzen die Spinkorrektur für Gallium nicht berücksichtigt. Die Abweichungen können als Hinweis auf die Genauigkeit der Methode in Bezug auf diese beiden Punkte betrachtet werden.

Die Ergebnisse für die Bandstruktur in der elementaren und der tetragonalen Zelle sind in den Tab. 3.6, 3.7 und der Abb. 3.5 b zusammengefaßt. Der Vergleich der Rechnungen mit 8 und 35 Ry zeigt wie bei GaAs ein breiteres Valenzband und eine kleinere Bandlücke beim höheren *cutoff*. Ähnlich wie bei GaAs stimmt die Dispersion und Lage der Valenzbänder recht gut mit der Quasipartikel-Bandstruktur von Zhu und Louie [134] und den experimentellen Daten überein. Qualitativ richtig ist auch Lage des Minimums des Leitungsbandes nahe des X Punkts, die das Material als indirekten Halbleiter kennzeichnet. Allerdings wird die Bandlücke bei 35 Ry um 0.9 eV unterschätzt. Auch stimmt die Dispersion des Leitungsbandes schlechter als bei GaAs mit der experimentellen über-

ein. Hier ist in etwa ein Faktor 2 beim Vergleich des Γ-Punkts mit den Punkten X und L festzustellen.

3.1.7 Indiumphosphid

Auch bei der Berechnung von InP mit einem *cutoff* zwischen 8 und 35 Ry zeigt sich, daß die Gitterkonstante sowie der Kompressionsmodul recht schnell gegen einen Wert konvergieren, der in ausreichender Weise mit dem experimentellen übereinstimmt (Tab. 3.3). Die Kohäsionsenergie und die Bildungsenthalpie zeigt ein zu GaP vergleichbares Konvergenzverhalten, das etwas schlechter ist als das von GaAs.

Abbildung 3.5 c zeigt die Bandstruktur des Halbleiters in der elementaren Zelle und die Tab. 3.7 und 3.8 enthalten die Eigenwerte an Symmetriepunkten der Brillouinzone für die beiden verwendeten Zellen zusammen mit Vergleichswerten aus einer Quasipartikel-Bandstrukturrechnung von Zhu und Louie [134] und experimentellen Ergebnissen [132]. Im Unterschied zu GaAs und GaP wird bei InP bei 8 Ry eine Bandlücke berechnet, die um 0.4 eV größer ist als der experimentelle Wert. Während das Valenzband ein zu GaP vergleichbares Konvergenzverhalten mit dem *cutoff* zeigt, erreicht das Leitungsband erst bei 15 Ry eine mit den anderen beiden Halbleitern und der LDA konsistente Position unterhalb der experimentellen Daten. Die Dispersion zwischen Γ und X sowie L bleibt dabei auch bei 35 Ry wesentlich geringer als in der Rechnung von Zhu und Louie oder im Experiment. Allerdings wird in allen Rechnungen die qualitative Struktur, die durch die energetische Reihenfolge der Eigenwerte an den Symmetriepunkten gegeben ist, richtig reproduziert und das Material damit als direkter Halbleiter berechnet. Die Struktur des Valenzbandes stimmt dagegen recht gut mit den Referenzen [132, 134] und auch mit einer LDA-Rechnung von Engels *et al.* [139, 140] überein.

GaP		Γ	X	W	L	K
8 Ry		2.92	1.76	4.95	2.40	2.39
		0.00	-2.73	-3.56	-1.08	-2.30
		0.00	-6.73	-6.40	-6.65	-6.43
		-12.13	-8.93	-8.89	-9.84	-9.04
35 Ry		2.38	1.47	4.75	1.85	2.09
		0.00	-2.76	-3.60	-1.13	-2.33
		0.00	-7.02	-6.76	-6.91	-6.77
		-12.79	-9.71	-9.62	-10.69	-9.76
GW	[134]	2.85	2.55	–	2.67	–
		0.00	-2.78	–	-1.16	–
		–	-7.04	–	-6.88	–
		-12.83	-10.02	–	-10.91	–
exp.	[132]	2.90	–	–	2.64	–
		0.00	-3.0	–	-0.9	–
		–	-6.8	–	-6.8	–
		-12.3	-9.6	–	-10.8	–

Tabelle 3.6: Bandstruktur von GaP in der primitiven Zelle. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.4. Die auf 0° K extrapolierte indirekte Bandlücke beträgt 2.35 eV [132].

3.1.8 Wahl des geeigneten *cutoff*

Zusammenfassend läßt sich zur Wahl eines geeigneten *cutoff* für die folgenden Rechnungen zu Oberflächen und Defekten feststellen: Nimmt man eine Genauigkeit von 0.2 eV bei der Berechnung von ΔH_{f} als Maßstab, so kann GaAs bei 8 Ry berechnet werden, während für GaP und InP 10 Ry ausreichend sind. In den weiteren Rechnungen zu Oberflächen und Defekten, bei denen die Zahl der Basisfunktionen aufgrund der großen Einheitszellen einen limitierenden Faktor darstellt, werden 8 Ry für GaAs verwendet. GaP wird trotz der schlechteren Konvergenz mit dem *cutoff* ebenfalls bei 8 Ry auf Kosten der Genauigkeit berechnet. Für InP werden insbesondere im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Moll [82] 10 Ry bei der Berechnung der strukturellen Eigenschaften, insbesondere der Relaxation der Oberfläche und von Punktdefekten, verwendet. Für die konsistente Berechnung der Leitungsbandkante, Oberflächenbänder und Defektniveaus wird bei diesem Halbleiter die elektronische Struktur der Oberflächen und Defekte zusätzlich bei 15 Ry berechnet.

	$\overline{\Gamma}$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$
GaP	1.77	1.98	2.40	2.44
	0.00	-1.19	-1.07	-1.17
	-6.62	-6.38	-6.65	-6.34
	-8.93	-9.17	-9.07	-10.13
	-12.13	-10.20	-9.84	-11.08
InP	1.64	2.03	1.97	2.18
	0.00	-0.98	-0.92	-0.97
	-5.80	-5.62	-5.74	-5.51
	-8.83	-8.96	-8.87	-9.61
	-11.16	-9.63	-9.49	-10.34

Tabelle 3.7: Bandstruktur von GaP und InP in der tetragonalen (1×1) Zelle mit 10 Lagen. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.4. Alle Rechnungen wurden mit den **k**-Punkten $(0.25, 0.25, 0)2, 4, 1$ und einem *cutoff* von 8 (GaP) bzw. 10 Ry (InP) durchgeführt. Die Gitterkonstanten betragen 5.35 (GaP) und 5.81 Å (InP).

3.2 Die volumenterminierte (110)-Oberfläche

Die in Kapitel 1.3 beschriebene Methode der Rechnung mit periodischen Randbedingungen wurde zur exakten Beschreibung eines ausgedehnten Kristalls mit Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen entwickelt. Sie kann aber auch ohne wesentliche Näherungen zur Berechnung von Oberflächen eingesetzt werden. Dieser Abschnitt beschreibt das Verfahren und enthält Testrechnungen zur Konvergenz der Methode mit der Systemgröße sowie zur Absättigung der Oberfläche mit Pseudo-Wasserstoff.

Eine mit den Indizes (xyz) bezeichnete Oberfläche des Kristalls erhält man durch Spalten des Kristalls orthogonal zur kristallographischen Orientierung $[xyz]$. Dabei entstehen zwei halbunendliche Kristalle, deren Translationssymmetrie in Richtung der Oberflächennormale gebrochen ist, während die Symmetrie der Flächen parallel zur Oberflächenebene der des ausgedehnten Kristalls entspricht. Falls man eine Hälfte dieses Sy-

InP		Γ	X	W	L	K
8 Ry		1.81	1.96	4.56	2.18	2.60
		0.00	-2.25	-2.85	-0.88	-1.88
		–	-5.69	-5.47	-5.67	-5.53
		-11.04	-8.51	-8.43	-9.24	-8.60
10 Ry		1.63	1.80	4.48	1.96	2.48
		0.00	-2.27	-2.90	-0.92	-1.90
		–	-5.81	-5.59	-5.75	-5.62
		-11.16	-8.88	-8.74	-9.49	-8.87
15 Ry		1.26	1.69	4.42	1.75	2.37
		0.00	-2.29	-2.92	-0.93	-1.92
		–	-5.84	-5.64	-5.81	-5.66
		-11.45	-9.21	-9.16	-9.88	-9.24
35 Ry		1.16	1.65	4.40	1.69	2.33
		0.00	-2.29	-2.92	-0.93	-1.91
		–	-5.87	-5.66	-5.83	-5.69
		-11.52	-9.32	-9.27	-9.97	-9.35
LDA	[139, 140]	0.85	1.64	–	1.53	–
		0.00	-2.37	–	-0.99	–
		–	-5.92	–	-5.87	–
		-11.46	-9.23	–	-9.91	–
GW	[134]	1.44	2.58	–	2.28	–
		0.00	-2.38	–	-1.02	–
		–	-5.97	–	-5.89	–
		-11.75	-9.53	–	-10.18	–
exp.	[132]	1.42	2.38	–	2.03	–
		0.00	-2.2	–	-1.18	–
		–	-5.9	–	–	–

Tabelle 3.8: Bandstruktur von InP in der primitiven Zelle. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.4. Bei den LDA-Daten [139, 140] wurde der *scissor operator* zur Anpassung des Leitungsbands an die experimentellen Werte abgezogen. Die auf 0° K extrapolierte Bandlücke beträgt 1.42 eV [132].

stems, also einen Kristall mit Oberfläche, mit Hilfe periodischer Randbedingungen beschreiben möchte, muß die Translationsinvarianz entlang $[xyz]$ wiederhergestellt werden. Das dabei übliche Verfahren ist das der Oberflächen-Superzelle, bei der das Volumen des Kristalls durch eine Schicht endlicher Dicke approximiert wird. Die Superzelle besteht aus dieser Schicht (*slab*) und einer anschließenden Vakuumlage (Abb. 3.6 b). Der neue Translationsvektor zeigt in die Richtung $[xyz]$ und hat eine Länge, die durch die Dicke der Schicht und der Vakuumregion definiert ist.

Charakteristisch für dieses Verfahren ist, daß das System immer zwei Oberflächen beinhaltet. Je nach Kristallstruktur, Orientierung der Oberfläche und Dicke des *slabs* sind diese Oberflächen äquivalent oder auch unterschiedlich. Die Genauigkeit des Verfahrens wird neben den im vorhergehenden Abschnitt 3.1 diskutierten Näherungen durch die folgenden Punkte bestimmt:

- die Qualität der Beschreibung des halbunendlichen Kristalls durch eine Schicht endlicher Dicke. Typischerweise werden in Dichtefunktionalrechnungen zwischen fünf und zehn Atomlagen verwandt, um eine numerisch beherrschbare Superzelle zu erhalten. Es muß getestet werden, welche Schichtdicke minimal notwendig ist, um eine hinreichende Beschreibung der Volumeneigenschaften zu erreichen.

- die Trennung der beiden Oberflächen des Systems durch den *slab*. Bei zu geringer Schichtdicke können unerwünschte Wechselwirkungen durch die Kopplung von Oberflächenzuständen und -Resonanzen auftreten. Besitzt das System zwei äquivalente Oberflächen, kann diese Wechselwirkung eine unphysikalische Aufhebung der Entartung der Oberflächenbänder von oberer und unterer Seite verursachen.

- die Trennung der Schichten durch eine ausreichende Vakuumschicht. Sie muß einen Überlapp der Wellenfunktionen der Oberflächen und damit eine unphysikalische Wechselwirkung aufgrund der Translationssymmetrie in $[xyz]$-Richtung verhindern. Gleichzeitig beeinflußt die Dicke der Vakuumschicht auch die Wechselwirkung von Oberflächen, die lokalisierte Ladungen oder Dipole enthalten (Abschnitt 2.4).

Der Einfluß der Dicke von Schicht und Vakuum soll hier beispielhaft anhand der nichtrelaxierten (110)-Oberfläche von GaP diskutiert werden. Zunächst wird dazu der Aufbau der Superzelle – der auch für die beiden Materialien GaAs und InP gleich ist – vorgestellt.

3.2.1 Aufbau der Oberflächen-Superzelle

Die Oberflächen-Superzellen für die Berechnung der defektfreien Oberfläche und solcher mit Punktdefekten werden aus der im Unterabschnitt 3.1.5 eingeführten tetragonalen Zelle aufgebaut. Eine mit $(n_x \times n_y)z_1,\ z_2$ bezeichnete Superzelle (Abb. 3.6) besteht aus einem *slab*, der aus $n_x n_y z_1/2$ tetragonalen Zellen (Abb. 3.3 b) besteht und durch eine Vakuumschicht aus $n_x n_y z_2/2$ leerer Zellen ergänzt wurde. Da eine tetragonale Einheitszelle zwei Atomlagen enthält, besitzt die Superzelle z_1 Lagen. Die Einheitsvektoren der Zelle ergeben sich zu $a_1 = n_x\, a_0$, $a_2 = n_2/\sqrt{2}\, a_0$ und $a_3 = (z_1 + z_2)\,\sqrt{2}/4\, a_0$. Durch Vergleich mit Abb. 3.3 b erhält man mit diesen Definitionen eine Dicke des *slabs* von $(z_1 - 1)\, a_0\, \sqrt{2}/4$, die den Abstand von oberster und unterster Atomlage angibt. Entsprechend hat das Vakuum eine Dicke von $(z_2 + 1)\, a_0\, \sqrt{2}/4$.

Eine auf diese Art konstruierte Superzelle enthält zwei äquivalente Oberflächen, die jedoch nicht durch eine Punkttransformation aufeinander abgebildet werden können. Im

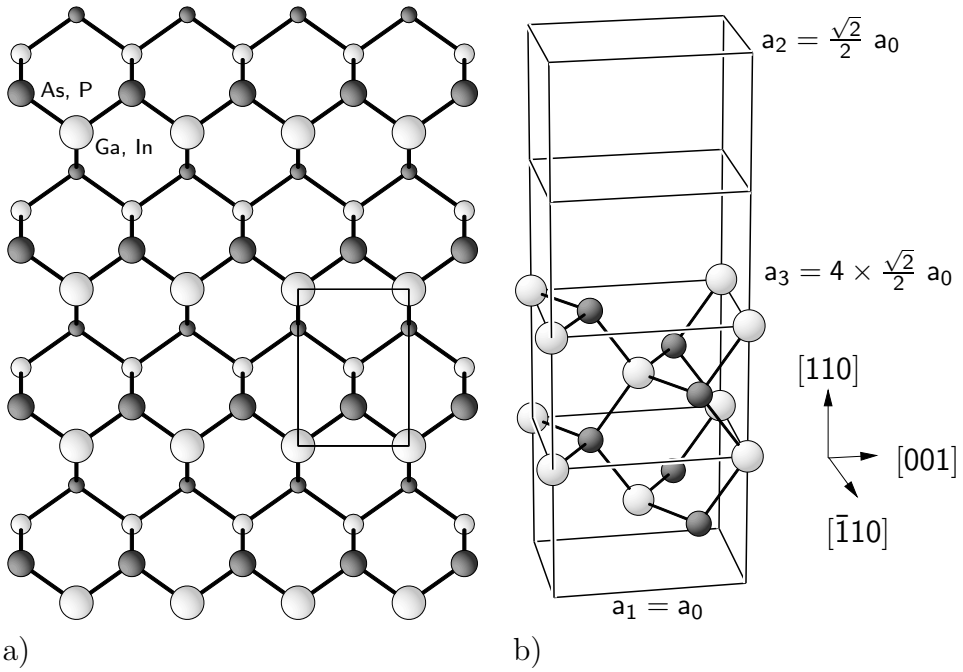


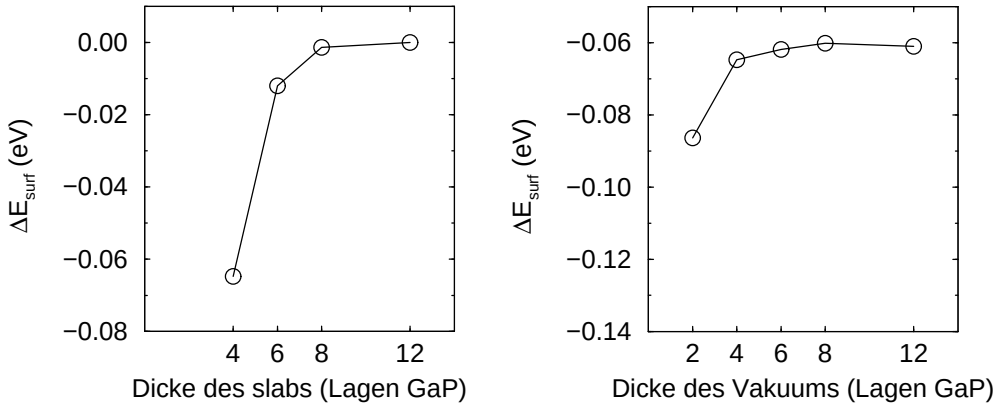
Abbildung 3.6: Die für die Simulation der (110)-Oberfläche verwendete Superzelle. (a) Aufsicht der Oberfläche mit der Oberflächen-Einheitszelle. Die größeren Atome sind in der ersten und die kleineren in der zweiten Lage lokalisiert. (b) $(1 \times 1)4$, 4 Superzelle mit vier Lagen und einer Vakuumschicht entsprechend vier Lagen. Sie ist aus zwei tetragonalen Einheitszellen und zwei „leeren“ Zellen zur Simulation des Vakuums aufgebaut.

Vergleich zur tetragonalen Zelle mit der Punktgruppe $D_{2\mathrm{d}}$ erhält man eine wesentlich reduzierte Symmetrie des Systems: Die einzig mögliche Punkttransformation ist eine Spiegelung mit der Normalen in $[1\bar{1}0]$-Richtung; die entsprechende Punktgruppe ist $C_{1\mathrm{h}}$.

Die Abb. 3.6 zeigt auch, daß die Oberfläche und jede (110)-Netzebene des Kristalls die gleiche Zahl von Kationen und Anionen enthält. Eine solche Oberfläche wird als nicht-polar bezeichnet. Sie unterscheidet sich damit von den anderen niedrig indizierten Oberflächen des Zinkblendegitters wie beispielsweise der (111)-Ebene, bei der jede Netzebene aus einer Doppelschicht aus Kationen und Anionen besteht (Abb. 3.3 a). Eine wichtige Eigenschaft der (110)-Oberfläche ist daher, daß ein *slab* mit dieser Orientierung kein Dipolmoment zeigt. Eine polare Oberfläche wie die mit (111)-Orientierung besitzt dagegen ein Dipolmoment parallel zur Oberflächennormalen. Eine ausführliche Diskussion der Berechnung solcher Oberflächen findet sich in den Ref. [63, 82]; Neugebauer und Scheffler [123, 124] behandeln die Berechnung eines *slabs* mit einem Dipolmoment.

3.2.2 Konvergenz der Oberflächenenergie mit der Größe der Superzelle

Eine wesentliche Größe zur Beurteilung der Konvergenz der Superzellen ist die Oberflächenenergie E_{surf}, die sich nach Gl. (2.21) aus der Differenz der freien Enthalpien des *slabs* und des Volumensystems berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen für GaP *slabs* mit vier bis zwölf Lagen und für eine Vakuumschicht entsprechend zwei bis zwölf Lagen sind in Abb. 3.7 dargestellt. Die Rechnungen wurden mit einem *cutoff* von 8 Ry berechnet. Die **k**-Punkte wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [42] aus dem Punkt



a) b)

Abbildung 3.7: Änderung der Oberflächenenergie von GaP bei Variation der Dicke des *slabs* (a) und der Dicke der Vakuumschicht (b) der idealen (110)-Oberfläche. Dabei wird in (a) eine Vakuumschicht entsprechend vier Lagen und in (b) ein *slab* entsprechend vier Lagen für alle Zellen verwendet. Der Nullpunkt der Energieskalen entspricht einer Oberflächenenergie von 2.10 eV und wird von der Zelle mit zwölf Lagen angenommen.

(0.25,0.25,0) mit den Faktoren $4, 4, N_3$ erzeugt. Dabei wurde der zur Oberfläche orthogonale Faktor N_3 entsprechend der Dicke der Volumen- und Oberflächenzellen variiert, um ein äquivalentes *sampling* in den unterschiedlichen Superzellen sicherzustellen [141]. Durch dieses Verfahren wird die erforderliche Genauigkeit bei der Ermittlung kleiner Energiedifferenzen gewährleistet.

Der Referenzwert der Oberflächenenergie wird bei diesen Rechnungen zu 2.10 eV pro Oberflächen-Einheitszelle bestimmt. Er wird im Abschnitt 3.3.3 zusammen mit der Energie der relaxierten Oberfläche diskutiert. Hier sind zunächst die Differenzen für die unterschiedlichen Superzellen von Interesse. Ein Vergleich der Rechnungen mit sechs und zwölf Lagen GaP zeigt nur noch eine Differenz von 12 meV, und die Rechnung mit vier und zwölf Lagen Vakuum ergibt eine bis auf 3.7 meV identische Oberflächenenergie. Aufgrund dieser Tests wird eine Zelle mit sechs Lagen und einem vier Lagen entsprechenden Vakuum für die weiteren Rechnungen als ausreichend zur Berechnung der energetischen Eigenschaften von Oberflächen und Defekten angesehen. Bei der Wahl der Dicke der Vakuumschicht sind auch die Ergebnisse aus dem Abschnitt 2.4 berücksichtigt worden. Bei diesen Rechnungen hatte sich gezeigt, daß eine dickere Vakuumschicht zu Fehlern bei der Berechnung der Bildungsenergie geladener Störstellen führt, der größer ist als die Ungenauigkeit durch die Kopplung der *slabs* über eine Vakuumschicht entsprechend vier Lagen. Soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, werden alle folgenden Rechnungen zu Oberflächen und Punktdefekten an Oberflächen in solchen $(n_x \times n_y)6, 4$ Superzellen durchgeführt.

3.2.3 Absättigung der *slabs* mit Pseudo-Wasserstoff

In dem vorhergehenden Unterabschnitt wurden Superzellen mit zwei äquivalenten Oberflächen auf beiden Seiten des *slabs* betrachtet. Für die Berechnung von isolierten Punktdefekten ist dabei die „Rückseite“ der Schicht irrelevant und bei zu geringer Schichtdicke sogar störend. Es kann daher vorteilhaft sein, die hängenden Bindungen an einer Seite des *slabs* mit geeigneten Elementen abzusättigen und damit diese Oberfläche zu passivieren. Bei Halbleitern wird dazu meist Wasserstoff verwendet. Besonders in *cluster* Rechnungen

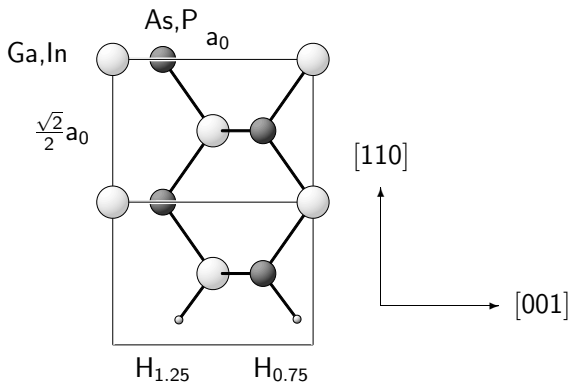


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus der mit Pseudo-Wasserstoff abgesättigten Superzelle.

ist die Absättigung von hängenden Bindungen mit H eine Standardtechnik. Sie dient dort vor allem zur Simulation von Volumeneigenschaften bei der Verwendung nicht-periodischer Randbedingungen: Die mit Wasserstoff gebundenen *dangling bonds* besitzen energetisch tiefer liegende Zustände als die nicht abgesättigten hängenden Bindungen und zeigen daher beispielsweise bei der Berechnung von Punktdefekten weniger Wechselwirkung mit den Defektzuständen in der Bandlücke.

Bei einer *slab* Rechnung kann man sich diese Eigenschaft zunutze machen, um die Schichtdicke zu optimieren: Eine mit H terminierte „Rückseite“ kann bei gleicher Dicke der Schicht zu besser konvergierten elektronischen und energetischen Eigenschaften der Zelle führen und unter Umständen geeigneter sein als ein dickerer *slab* ohne Wasserstoff. Das soll hier anhand der Oberflächenenergie überprüft werden. Eine Analyse der elektronischen Struktur der Zellen mit und ohne Wasserstoff erfolgt im Unterabschnitt 3.3.2.

Abb. 3.8 zeigt einen Teil der Schicht mit den als $H_{1.25}$ und $H_{0.75}$ bezeichneten Pseudopotentialen zur Absättigung der hängenden Bindungen an den Kationen und Anionen. Die relaxierten Positionen der beiden Elemente sind in Tab. 3.9 aufgeführt. Es handelt sich um Pseudo-Wasserstoff Pseudopotentiale mit den Rumpfladungen $Z_I = 1.25$ und $Z_I = 0.75$. Der Vorteil dieser artifiziellen Elemente im Vergleich zu Wasserstoff mit $Z_I = 1$ liegt darin, daß sie an die elektronische Struktur der (110)-Oberfläche der III-V-Halbleiter angepaßt sind: Entsprechend der Analyse im Abschnitt 3.3 besitzt die nicht abgesättigte Bindung am Kation nominell 0.75 und die am Anion 1.25 Elektronen. Der Pseudo-Wasserstoff liefert daher die fehlende Ladung zur Absättigung der hängenden Bindungen.

Material		$H_{1.25}$				$H_{0.75}$			
	a_0	$\Delta[001]$		$\Delta[110]$		$\Delta[001]$		$\Delta[110]$	
	(Å)	(Å)	(%)	(Å)	(%)	(Å)	(%)	(Å)	(%)
GaAs	5.54	-0.94	68	-1.27	65	0.94	68	-1.26	64
GaP	5.35	-0.85	63	-1.22	64	0.92	68	-1.29	68
InP	5.81	-1.04	71	-1.44	70	0.87	60	-1.21	59

Tabelle 3.9: Relaxierte Positionen des Pseudo-Wasserstoffs an den hängenden Bindungen der Kationen ($H_{1.25}$) und Anionen ($H_{0.75}$). Die Größen $\Delta[001]$ und $\Delta[110]$ geben den Abstand zu den benachbarten Oberflächenatomen in den beiden Richtungen an (Abb. 3.8). Die Prozentangaben beziehen sich auf den Abstand nächster Nachbarn im Volumen. In $[\bar{1}10]$-Richtung ist die Position durch die Spiegelsymmetrie der Zelle fixiert.

Die Oberflächenenergie der Superzellen mit und ohne H ist in Tab. 3.10 dargestellt. Zu beachten ist dabei, daß die Formel zur Berechnung dieser Größe daran angepaßt werden muß, daß die *slabs* nun keine äquivalenten Oberflächen mehr besitzen. Der Faktor 1/2 in Gl. (2.21) muß daher durch die Energie der mit H terminierten Oberfläche ersetzt werden:

$$E_{\text{surf}} = G_{\text{f}}(slab) - \frac{1}{2}G_{\text{f}}(slab, hyd) - \frac{1}{2}M\,\mu_{CA}^{\text{vol}} \quad . \tag{3.5}$$

Hier bezeichnet $G_{\text{f}}(slab)$ die freie Enthalpie der Superzelle mit H-Terminierung auf der „Rückseite“ und $G_{\text{f}}(slab, hyd)$ diejenige einer Zelle mit Wasserstoff auf beiden Oberflächen.

Wie Tabelle 3.10 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Oberflächenenergie mit und ohne Wasserstoff-Sättigung um maximal 20 meV pro (1×1) Oberflächenzelle. Diese Differenz wird als nicht signifikant angesehen, so daß die mit H terminierte Zelle energetisch äquivalent zu der Zelle mit zwei freien Oberflächen ist.

Material	a_0 (Å)	ohne H (eV)	mit H (eV)
GaAs	5.54	1.82	1.84
GaP	5.35	2.06	2.07
InP	5.81	1.91	1.93

Tabelle 3.10: Oberflächenenergie der volumenterminierten (110)-Oberfläche mit und ohne Wasserstoffsättigung. Die Oberflächenenergie ist in eV pro (1×1) Zelle angegeben. Alle Rechnungen wurden in einer Superzelle mit sechs Lagen und einem zu vier Lagen äquivalenten Vakuum durchgeführt. Der *cutoff* beträgt 8 Ry (GaAs und GaP) und 10 Ry (InP). Die **k**-Punkte wurden zu $(0.25, 0.25, 0)\,2, 4, 1$ gewählt.

3.3 Die relaxierte und defektfreie (110)-Oberfläche

Die (110)-Oberfläche von III-V-Halbleitern ist die natürliche Spaltfläche der III-V-Halbleiterkristalle, da sie von allen nicht-polaren Oberflächen die kleinste Zahl von Bindungen pro Fläche besitzt. Allerdings ist die in Abb. 3.6 dargestellte volumenterminierte oder ideale (110)-Oberfläche, deren atomare Konfiguration der des Volumens entspricht, nicht stabil. Durch die unterschiedliche Elektronenaffinität der Elemente wird die Geometrie und elektronische Struktur an der Oberfläche verändert. Die Gesamtenergie des Systems, wie sie im Abschnitt 3.2 berechnet wurde, kann daher durch Berücksichtigung der ionischen Freiheitsgrade weiter minimiert werden. Aus Streuexperimenten ist bekannt, daß die Oberfläche dieselbe Periodizität wie die Volumenstruktur in der [110]-Orientierung besitzt. Es handelt sich also um eine Relaxation oder (1×1) Rekonstruktion. Diese Relaxation, die bei allen polaren Halbleitern in der Zinkblendestruktur beobachtet wird, ist sowohl experimentell wie auch theoretisch gut verstanden. Eine neuere Übersicht gibt z.B. Duke [142]. Hier soll der zugrundeliegende Mechanismus, der für alle drei betrachteten Materialien derselbe ist, noch einmal kurz erklärt werden, um danach die atomare und elektronische Struktur der relaxierten Oberfläche zu analysieren.

Das Kation und das Anion an der Oberfläche sind jeweils dreifach koordiniert und besitzen beide eine hängende Bindung (*dangling bond*), die in das Vakuum hineinragt. Im Modell starker Bindung (*tight binding*) sind das zunächst wie im Volumen sp^3-Hybride, die mit je einem Elektron besetzt sind. Und wie im Volumen, in dem aus den Anionzuständen die bindenden Valenzband- und aus den Kationzuständen die antibindenden Leitungsbandzustände gebildet werden, ist auch an der Oberfläche ein Ladungstransfer von der hängenden Bindung des Kations zu der des Anions vorteilhaft. Dabei kann die Energie der zweifach besetzten hängenden Bindung am Anion verringert werden, falls sie einen mehr s-artigen Charakter bekommt. Die zum *dangling bond* orthogonalen Bindungen zu den Kationnachbarn müssen dabei ihren p-artigen Anteil vergrößern. Entsprechend kann das Kation seine leere hängende Bindung mehr p-artig gestalten und bei den Oberflächenbindungen den s-Anteil vergrößern, indem es von sp^3 zu sp^2-Hybriden übergeht. Für die Bindungswinkel der Oberflächenatome bedeutet diese Rehybridisierung, daß das Anion vom Tetraederwinkel des Volumens zu einem rechten Winkel wechseln möchte, während für das Kation möglichst planare Bindungen günstig sind.

Ermöglicht wird dieser Wechsel der Bindungswinkel durch eine Relaxation der (110)-Oberfläche (Abb. 3.9): Das Anion dreht sich aus der Oberfläche heraus und das Kation taucht etwas in die Oberfläche hinein. Charakterisiert wird dieses *buckling* durch die Abstände Δ_{1x} und Δ_{1t} oder den Winkel ω. Die Position in $[1\bar{1}0]$-Richtung wird durch die Gitterperiodizität und die Symmetrie der Oberflächenzelle fixiert. Die Atome der zweiten Lage zeigen ein um eine Größenordnung geringeres, entgegengesetztes *buckling*, das mit niederenergetischer Elektronenbeugung (*low energy electron diffraction*, LEED) [143, 144] oder niederenergetischer Positronenbeugung (*low energy positron diffraction*, LEPD) [144] beobachtet werden kann.

3.3.1 Atomare Struktur

Als erstes wird die atomare Struktur der relaxierten Oberfläche der drei Materialien GaAs, GaP und InP untersucht. Dabei ist zunächst zu klären, wie tief die Relaxation in das Material hineinreicht. Im Vergleich zur nicht-relaxierten Oberfläche von GaAs (Tab. 3.10) erhält man bei der Relaxation von drei Lagen einen Energiegewinn von 0.71 eV pro (1×1)

GaAs		1 Lage	3 Lagen	DFT-LDA	LEED
		relaxiert		[135]	[145]
a_0	(Å)	5.54	5.54	5.50	5.65
Δ_{1x}	(Å)	1.17	1.17	1.15	1.14
Δ_{1t}	(Å)	0.62	0.65	0.63	0.69
Δ_{12x}	(Å)	1.81	1.79	–	–
Δ_{21x}	(Å)	1.17	1.20	1.21	1.18
Δ_{12t}	(Å)	1.53	1.46	1.46	1.44
Δ_{2t}	(Å)	–	0.08	0.09	0.06
Δ_{23t}	(Å)	–	1.97	–	–
c_1a_1	(%)	-1.4	-1.1	-1.6	-1.9
c_2a_1	(%)	2.0	1.4	1.3	-0.7
c_1a_2	(%)	-1.4	-1.5	-1.3	-0.2
c_2a_2	(%)	–	0.2	–	–
c_3a_2	(%)	–	1.0	–	–
ω	(deg.)	27.9	29.3	28.6	31.1
β	(deg.)	118.1	118.5	112.1	–
α_c	(deg.)	123.3	123.5	122.3	–
α_a	(deg.)	90.4	90.1	90.8	–

Tabelle 3.11: Relaxation der (110)-Oberfläche von GaAs. Die Längen Δ und die beiden Winkel ω und β sind in Abb. 3.9 definiert. Die relativen Bindungslängen c_ia_j beziehen sich auf das Kation in der i-ten und das Anion in der j-ten Lage. Die Bindungslänge im Volumen beträgt $\sqrt{3}/4\,a_0$. α_c und α_a sind die Bindungswinkel zwischen der Rück- und der Oberflächenbindung von Kation und Anion. Die dritte Spalte enthält die Ergebnisse bei Relaxation der ersten Lage und die vierte diejenigen bei Relaxation von drei Lagen. Die folgenden Spalten geben Vergleichswerte aus einer Pseudopotentialrechnung (DFT-LDA) [135] und aus LEED-Experimenten [145] an.

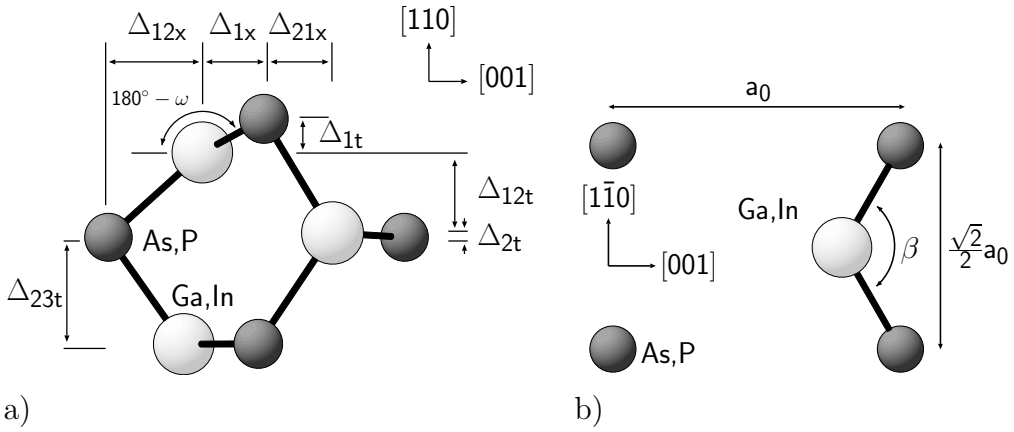


Abbildung 3.9: Geometrie der relaxierten (110)-Oberfläche. (a) Schnitt orthogonal zur Oberfläche in der ($\bar{1}$10)-Ebene. (b) Aufsicht der (1 × 1)-Zelle in der (110)-Ebene. Alle Längen- und Winkeldefinitionen beziehen sich auf die Projektion der Atome in die jeweilige Bildebene. a_0 bezeichnet die Gitterkonstante der Einheitszelle.

Oberflächenzelle (Unterabschnitt 3.3.3, Tab. 3.19). Vergleicht man diesen Wert mit demjenigen für die Relaxation von einer bis sechs Lagen (Abb. 3.10), so ist deutlich zu erkennen, daß bereits die Optimierung der Oberflächenatome den größten energetischen Beitrag liefert. Die zusätzliche Relaxation der Atome der zweiten und dritten Lage führt zu einem Gewinn an Oberflächenenergie von 12 meV und die Optimierung aller Atompositionen in der Zelle erbringt noch einmal weitere 3 meV. Daraus kann man schließen, daß die Relaxation von drei Lagen unter energetischen Gesichtspunkten als ausreichend angesehen werden kann. In den weiteren Rechnungen werden daher maximal drei Lagen optimiert.

Abbildung 3.9 definiert die untersuchten Strukturparameter und die Tab. 3.11 - 3.13 enthalten die Ergebnisse für die drei betrachteten Materialien. Schon ein kurzer Blick auf die Tabellen zeigt die große Ähnlichkeit der drei Halbleiter. Die Ergebnisse sollen deshalb am Beispiel von GaAs diskutiert werden, um anschließend kurz auf die Unterschiede bei den beiden anderen Oberflächen einzugehen.

Bei Relaxation von drei Lagen GaAs wird ein *buckling* Winkel ω von 29.3° bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den in Tab. 3.11 zitierten Werten von 28.6° und 31.1°, die aus einer Dichtefunktionalrechnung mit LDA [135] und einer LEED-Analyse [145] entnommen wurden. Diese Werte stimmen im Rahmen der Genauigkeit der experimentellen Methode und der Unterschiede der Rechnungen in Bezug auf Pseudopotentiale und **k**-Punkte recht gut überein. Das gilt auch für die Dichtefunktionalrechnung von Jing, Glassford und Chelikowsky [146], die bei Relaxation der obersten Atomlage $\omega = 28.6°$ erhalten, sowie für eine *tight binding* Rechnungen von Chadi [147], der $\omega = 27.3°$ angibt. In Übereinstimmung mit dem Modell der Relaxation bleiben die Bindungslängen von Kation und Anion nahezu konstant, und die wesentlichen Änderungen betreffen die Bindungswinkel α_c und α_a der beiden Atome. Sie entsprechen mit 123.5° am Kation fast denen idealer sp^2 und am Anion mit 90.1° denen idealer sp^3-Hybride. Dabei verändern sich die Werte unwesentlich, wenn statt 3 Lagen nur die Oberflächenatome relaxiert werden.

Der Vergleich der Veränderungen in den einzelnen Lagen zeigt, daß die Atome in den oberflächennahen Schichten eine um etwa eine Größenordnung geringere Relaxation zei-

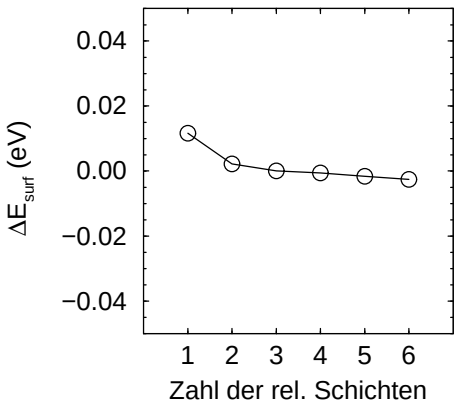


Abbildung 3.10: Änderung der Oberflächenenergie von GaAs bei der Relaxation mehrerer Lagen. Die Werte sind in meV pro (1×1) Zelle angegeben. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht einer Oberflächenenergie von 1.13 eV bei der Relaxation von drei Lagen. Alle Rechnung wurden in einer $(1 \times 1)6, 4$ Zelle bei 8 Ry *cutoff* und mit einem **k**-Punkt Satz entsprechend $(0.25, 0.25, 0)2, 4, 1$ durchgeführt. Die Rückseite der *slabs* ist mit Wasserstoff abgesättigt.

GaP		1 Lage	3 Lagen	DFT-LDA [135]	LMTO [148]	LEED [149]
a_0	(Å)	5.35	5.35	5.36	–	5.45
Δ_{1x}	(Å)	1.12	1.11	1.08	–	1.21
Δ_{1t}	(Å)	0.53	0.56	0.57	–	0.63
Δ_{12x}	(Å)	1.70	1.70	–	–	–
Δ_{21x}	(Å)	1.20	1.21	1.23	–	1.05
Δ_{12t}	(Å)	1.52	1.44	1.39	–	1.39
Δ_{2t}	(Å)	–	0.08	0.08	–	0.00
Δ_{23t}	(Å)	–	1.92	–	–	–
c_1a_1	(%)	-2.5	-2.4	-2.7	-1.7	0.00
c_2a_1	(%)	2.2	1.0	-0.1	–	-3.78
c_1a_2	(%)	-1.7	-1.7	-2.5	–	-2.61
c_2a_2	(%)	–	-0.1	–	–	–
c_3a_2	(%)	–	1.4	–	–	–
ω	(deg.)	25.3	26.7	27.8	26.0	27.5
β	(deg.)	118.9	119.3	114.1	–	–
α_c	(deg.)	121.6	122.0	122.0	–	–
α_a	(deg.)	92.7	92.5	92.3	–	–

Tabelle 3.12: Relaxation der (110)-Oberfläche von GaP. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.11. Die Spalten $5-7$ geben Vergleichswerte aus einer Pseudopotentialrechnung (DFT-LDA) [135], aus einer *full potential* Rechnung (LMTO) [148] und aus LEED-Experimenten [149] an.

gen. Dieses Ergebnis erklärt die geringe Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Zahl der relaxierten Schichten (Abb. 3.10). Auch hier sind die Unterschiede der berechneten Werte zu den Referenzwerten gering. Insbesondere ist das experimentell beobachtete *buckling* Δ_{2t} der Atome der zweiten Lage, das dem der Oberflächenatome entgegengesetzt ist, in guter Übereinstimmung.

Schließlich zeigt der Vergleich der Ergebnisse mit denen für GaP (Tab. 3.12) und InP (Tab. 3.13) ein qualitativ sehr ähnliches Verhalten der drei Halbleiter. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Materialien, erkennt man die gute Übereinstimmung der Strukturdaten. Aus den LEED-Analysen folgt dabei ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen a_0 und dem Kation-Anion *buckling* Δ_{1t}, der für viele III-V- und II-VI-Halbleiter gültig ist [150, 151]. Für die drei Materialien ergibt sich aus dem Experiment $\Delta_{1t}/a_o = 0.12$, während die DFT-Daten zwischen 0.10 (GaP) und 0.12 (GaAs) etwas stärker streuen. Dagegen reproduziert die Rechnung die experimentell beobachtete Reihenfolge des *buckling* Winkels $\omega_{\mathrm{GaP}} < \omega_{\mathrm{InP}} < \omega_{\mathrm{GaAs}}$. Allerdings zeigt sich hier keine Abhängigkeit von der Gitterkonstanten: Während das Material mit der kleinsten Gitterkonstanten (GaP) auch das kleinste ω besitzt, ist der Winkel für dasjenige mit dem größten Volumen (InP) kleiner als der von GaAs. Eine mögliche Erklärung für die etwas abweichenden Ergebnisse für InP kann der im Vergleich zu Ga um ein viertel größere kovalente Radius des Indium geben, der das Atom hindert, weit in die Oberfläche hinein zu relaxieren (Tab. 3.14). Naheliegend wäre auch ein Zusammenhang mit der Ionizität der III-V-Halbleiter (GaAs 0.31, GaP 0.37, InP 0.42 [152]): Ein stärker ionischer Charakter der Bindung begünstigt den Ladungstransfer vom Kation zum Anion und kann daher

auch Einfluß auf die Relaxation der Oberfläche haben. Die vorliegenden experimentellen und theoretischen Daten zeigen diesen Zusammenhang jedoch weder für die Winkel ω noch für das *buckling* Δ_{1t}.

3.3.2 Elektronische Struktur

Wie bereits in den einleitenden Absätzen dieses Abschnitts ausgeführt wurde, besitzt die (110)-Oberfläche der III-V-Halbleiter eine charakteristische elektronische Struktur, die durch die besetzten und leeren hängenden Bindungen an den Anionen und Kationen sowie deren Rückbindungen bestimmt ist. In einer Rechnung mit periodischen Randbedingungen und Wasserstoff zur Passivierung der „Rückseite“ des *slabs* kommen noch die mit dem Pseudo-Wasserstoff verbundenen Zustände hinzu. Die Dispersion und relative Lage dieser Oberflächenbänder zur Volumen-Bandstruktur wird durch die Relaxation der Oberfläche bestimmt. In der Rechnung kann dabei im Unterschied zum Experiment die nicht stabile, volumenterminierte Oberfläche mit der Gleichgewichtsstruktur verglichen werden. Dabei zeigt sich sehr anschaulich, weshalb die relaxierte Oberfläche energetisch günstiger ist.

Abb. 3.11 faßt die Ergebnisse der Berechnung der Oberflächen-Bandstruktur für die ideale und die relaxierte (110)-Oberfläche von GaAs zusammen. Der grau schattierte Bereich zeigt die auf die Oberfläche projizierte Volumen-Bandstruktur, die aus einer Rechnung in der tetragonalen Zelle mit einem zur Oberflächen-Superzelle äquivalenten **k**-Punkt *sampling* gewonnen wurde (Abschnitt 3.1.5). Man erkennt das s- und p-Band im Valenzbereich sowie die Bandlücke des direkten Halbleiters. Innerhalb des p-Bands

InP		1 Lage	3 Lagen	DFT-LDA		LEED
				[135]	[139, 140]	[143]
a_0	(Å)	5.81	5.81	5.68	5.85	5.87
Δ_{1x}	(Å)	1.23	1.22	1.15	1.26	1.27
Δ_{1t}	(Å)	0.60	0.65	0.64	0.69	0.73
Δ_{12x}	(Å)	1.88	1.86	–	–	–
Δ_{21x}	(Å)	1.24	1.27	1.29	1.26	1.22
Δ_{12t}	(Å)	1.63	1.54	1.45	1.53	1.55
Δ_{2t}	(Å)	–	0.10	0.11	0.11	–
Δ_{23t}	(Å)	–	2.07	–	–	–
c_1a_1	(%)	-1.8	-1.6	-2.5	-1.2	–
c_2a_1	(%)	1.7	0.7	0.0	0.6	–
c_1a_2	(%)	-1.0	-1.2	-2.3	-1.0	–
c_2a_2	(%)	–	0.1	–	–	–
c_3a_2	(%)	–	0.8	–	–	–
ω	(deg.)	25.9	27.9	29.2	29.2	29.9
β	(deg.)	118.0	118.5	113.7	111.4	–
α_c	(deg.)	122.4	122.9	122.4	123.7	–
α_a	(deg.)	91.8	91.2	91.4	90.2	–

Tabelle 3.13: Relaxation der (110)-Oberfläche von InP. Alle Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 3.11. Die Spalten $5-7$ geben Vergleichswerte aus zwei Pseudopotentialrechnungen (DFT-LDA) [135, 139, 140] und aus LEED-Experimenten [143] an.

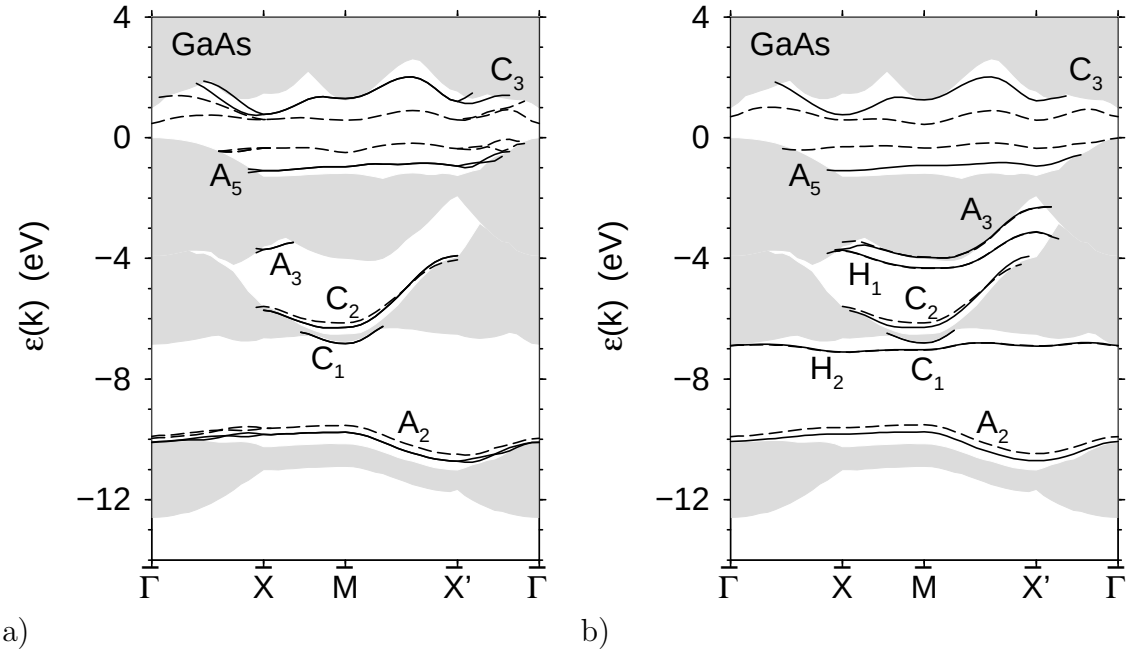


Abbildung 3.11: Bandstruktur der (110)-Oberfläche von GaAs mit (a) und ohne (b) Absättigung der Zelle mit Pseudo-Wasserstoff. Die gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse für die volumenterminierte und die durchgezogenen die für die relaxierte Oberfläche. Alle Rechnungen wurden in einer $(1 \times 1)6, 4$ Zelle bei 8 Ry *cutoff* und mit einem **k**-Punkt Satz entsprechend $(0.25, 0.25, 0)2, 4, 1$ durchgeführt.

findet sich das für III-V-Halbleiter typische *stomach gap*. Bei Überlagerung dieser projizierten Volumen-Bandstruktur mit den Zuständen der Oberflächenzelle lassen sich die in Abb. 3.11 eingezeichneten Bänder innerhalb der drei Bandlücken identifizieren. Sie werden in der Notation von Chelikowsky und Cohen [154] mit C_1-C_3 sowie A_2, A_3 und A_5 bezeichnet. C_1 und C_2 haben den Charakter eines Resonanzzustands zwischen Oberfläche und Volumen. Die Zustände sind an den Kationen der Oberfläche und der ersten Lagen lokalisiert und zeigen eine starke Dispersion entlang der Bandkanten des Volumens. Der Vergleich der gestrichelten Linien der volumenterminierten mit der relaxierten Struktur zeigt, daß die Lage und Dispersion dieser Zustände wie auch die der anionischen Bänder A_2 und A_3 kaum von der atomaren Relaxation der Oberfläche abhängt. Sie zeigen nach Tab. 3.15 unabhängig vom **k**-Punkt eine Verschiebung von etwa 0.2 eV. Allerdings sind die Zustände C_1 und A_3 in der volumenterminierten Zelle im Valenzband verborgen und lassen sich erst nach der Relaxation in der Bandlücke identifizieren. Das nur schwach dispersive Band A_3 ist ein *s*-artiger Zustand, der stark an den Anionen der Oberfläche lokalisiert ist. Wie auch die Bänder A_5 und C_3 zeigt er trotzdem in der Zelle ohne Wasserstoff eine deutliche Wechselwirkung der Zustände auf der Ober- und Unterseite des *slabs*. Daher spalten diese Bänder im Bereich $\overline{\mathrm{X}} - \overline{\Gamma} - \overline{\mathrm{X}}'$ auf, was die Bestimmung der genauen

Element		Ga	In	As	P
R_c	(Å)	1.35	1.67	1.20	1.07

Tabelle 3.14: Kovalente Radien R_c von Gallium, Indium, Arsen und Phosphor. Die Werte wurden der Ref. [153] entnommen.

GaAs		C_3		A_5		A_3	C_2	C_1	A_2	
		$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$
ideal		0.61	0.59	-0.35	-0.36	–	-6.14	–	-9.64	-10.50
relax.		0.79	1.20	-1.10	-0.95	-3.68	-6.29	-6.83	-9.84	-10.72
ideal mit H		0.59	0.58	-0.30	-0.35	-3.44	-6.14	–	-9.62	-10.47
relaxiert mit H		0.77	1.22	-1.10	-0.94	-3.66	-6.29	-6.81	-9.83	-10.70
LDA	[135]	0.93	–	-0.89	–	-3.87	-6.44	-7.00	-9.65	–
	[136]	1.01	1.20	-0.98	-1.01	–	–	–	–	–
	[155]	0.84	1.05	-1.02	-0.86	–	–	–	–	–
GW	[136]	1.64	1.94	-1.14	-1.12	–	–	–	–	–
	[155]	1.73	1.94	-1.14	-0.97	–	–	–	–	–
exp.	[156]	1.4	–	-1.2	–	–	-6.6	-6.6	-10.4	–

Tabelle 3.15: Lage der Oberflächenbänder von GaAs relativ zum Valenzband-Maximum. Die Werte sind in eV für die ideale und relaxierte Oberfläche jeweils mit und ohne Wasserstoff auf der Rückseite entsprechend Abb. 3.11 angegeben. Vergleichswerte stammen aus Dichtefunktionalrechnungen mit (GW) und ohne (LDA) Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung sowie aus Photoemissions-Experimenten.

Lage der Bänder in diesem Bereich der Brillouinzone erschwert.

Der größte Einfluß der Strukturoptimierung findet sich bei den beiden Bändern A_5 und C_3 in der fundamentalen Bandlücke. Dabei wird der an den Anionen der Oberfläche lokalisierte, p-artige Zustand A_5 um etwa 0.7 eV in Richtung Valenzbandkante verschoben, während der an den Kationen der Oberfläche lokalisierte Zustand C_3 an den meisten Punkten der Brillouinzone sehr deutlich Richtung Leitungsband wandert. Dabei zeigt der Zustand C_3 eine starke Dispersion zwischen $\overline{\Gamma}$ und $\overline{\mathrm{X}}$ mit dem Minimum des Bands am $\overline{\mathrm{X}}$-Punkt. Die Bandstruktur zeigt anschaulich die starke Wechselwirkung der unbesetzten hängenden Bindungen entlang der Zickzack-Reihen ($\overline{\Gamma}-\overline{\mathrm{X}}$) der Oberflächenzelle. Winkelaufgelöste, inverse Photoemissions-Experimente von Straub, Skibowski und Himpsel [157] bestätigen dieses Ergebnis.

Die Oberflächenbänder sind auch in der volumenterminierten Struktur durch eine Bandlücke an der Oberfläche deutlich getrennt. Als Konsequenz davon ist die (110)-Oberfläche von GaAs halbleitend und das Band A_5 ist im undotierten Halbleiter zweifach besetzt, während das Band C_3 leer ist. Entsprechend der anschaulichen Interpretation der Relaxation am Anfang dieses Abschnitts wird durch das *buckling* die Energie der besetzten hängenden Bindung an den Anionen auf Kosten der unbesetzten hängenden Bindung der Kationen abgesenkt. In der Gleichgewichtsstruktur ist die Bandlücke weitgehend frei von Oberflächenzuständen. Auf einer sauberen GaAs (110)-Oberfläche mit einer geringen Konzentration von Stufen und Defekten sollte daher die Fermienergie derjenigen des Volumens entsprechen, die durch die Dotierung des Materials bestimmt ist. Experimentelle Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis [156, 157, 158]. In der Sprache der Spektroskopie ist die GaAs (110)-Oberfläche daher ein sog. *flat band system*, das keine Oberflächen-Bandverbiegung zeigt [159, 160].

Slabs mit Wasserstoff

In der Bandstruktur der (110)-Oberfläche lassen sich auch die Zustände der mit Pseudo-Wasserstoff abgesättigten hängenden Bindungen identifizieren. Entsprechend den Über-

legungen im Unterabschnitt 3.2.3 sollten sich diese Bänder weit unterhalb der Bandlücke befinden. Der Vergleich der Bandstrukturen von GaAs mit und ohne Wasserstoff (Abb. 3.11) zeigt zunächst, daß die Zustände A_5 und C_3 im Bereich $\overline{X}' - \Gamma - \overline{X}$ nicht mehr aufspalten, da die Entartung zwischen Ober- und Unterseite des *slabs* aufgehoben ist. Daneben zeigt sich ein zusätzliches, fast dispersionsfreies Band H_2 in der Lücke zwischen s- und p-Band im Valenzbereich und eine weitere Struktur H_1 im *stomach gap* innerhalb des p-Bandes. Die Lage und Dispersion dieser Bänder ändert sich erwartungsgemäß kaum bei Relaxation der Oberfläche. Der Vergleich der Abb. 3.11 a und b sowie der Werte in Tab. 3.15 zeigt, daß die mit der Absättigung eingeführten Oberflächenzustände die Lage und Dispersion der übrigen, physikalisch relevanten Oberflächenbänder praktisch nicht beeinflussen. Eine Ausnahme bildet das Band A_3, das bei den mit Wasserstoff abgesättigten Zellen sowohl in der volumenterminierten wie in der relaxierten Schicht energetisch tiefer liegt und damit zum größten Teil innerhalb des *stomach gap* zu finden ist.

Insgesamt zeigt der Vergleich der Zellen mit und ohne Wasserstoff-Absättigung die erwarteten Vorteile der Methode: Die Oberflächenenergie bleibt weitgehend identisch, die Oberflächenbänder C_3 und A_5 werden nicht mehr durch die unerwünschte Entartung der Zustände an Ober- und Unterseite gestört, und die Zustände der abgesättigten hängenden Bindungen sind tief im Valenzband verborgen.

GaAs (110) in der Literatur

Die elektronische Struktur der (110)-Oberfläche von GaAs wie die der anderen III-V-Halbleiter ist wie die atomare Struktur sowohl experimentell wie auch theoretisch wiederholt untersucht worden. Eine ausführliche Zusammenstellung von Referenzen findet sich beispielsweise in dem Übersichtsartikel von Lieske [163]. Tabelle 3.15 enthält die Kohn-Sham-Eigenwerte von GaAs an Hochsymmetriepunkten der Oberflächen-Brillouinzone zusammen mit Vergleichswerten aus Dichtefunktionalrechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung sowie experimentellen Daten aus Photoemissions-Experimenten[156, 164]. Dabei stimmen die Ergebnisse von Alves *et al.* [135], die bereits bei der Relaxation in guter Übereinstimmung gefunden wurden, auch bei der Bandstruktur weitgehend überein. Die Oberflächen-Bandlücke am $\overline{X}$ Punkt beträgt in der Rechnung mit Wasserstoffsättigung 1.87 eV im Vergleich zu 1.82 eV bei Alves *et*

GaAs		$E_{s-s}^{\mathrm{gap}}(\overline{\Gamma})$	$E_{s-s}^{\mathrm{gap}}(\overline{X})$	$E_{s-s}^{\mathrm{gap}}(\overline{M})$	$E_{s-s}^{\mathrm{gap}}(\overline{X}')$
LDA	relax. mit H	–	1.9	2.2	2.2
	[136]	2.2	2.0	2.3	2.2
	[161]	1.8	1.9	2.2	2.0
GW	[136]	3.0	2.8	3.1	3.1
	[161]	2.7	2.9	3.2	2.9
exp.	[162]	2.4	3.1	3.3	3.0

Tabelle 3.16: Oberflächen-Bandlücke E_{s-s}^{gap} von GaAs (110) in eV. Die Werte geben den Abstand der Bänder C_3 und A_5 an Symmetriepunkten der Brillouinzone an und entsprechen denen der vierten Zeile in Tab. 3.15. Vergleichswerte mit (GW) und ohne (LDA) Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung sind aufgeführt. Experimentelle Daten wurden mit einer Kombination aus Photoemission und inverser Photoemission ermittelt [162].

al. [135] oder 1.9 eV bei einer vergleichbaren Rechnung von Pulci *et al.* [165] (Tab. 3.16). Diese Werte sind allerdings etwa 1.2 eV niedriger als die experimentelle Bandlücke mit 3.1 eV [162]. Wie schon bei der Berechnung der Volumen-Bandstruktur von GaAs im Unterabschnitt 3.1.5 zeigen sich hier die Grenzen der Genauigkeit der LDA sowie der Identifikation der Kohn-Sham-Eigenwerte mit Anregungsenergien des Festkörpers. Eine exaktere Rechnung von Zhu *et al.* [136] mit Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung im Rahmen der GW-Näherung [166, 167, 168, 169] korrigiert die Oberflächen-Bandlücke am $\overline{\mathrm{X}}$-Punkt auf 2.78 eV. Sehr ähnliche Ergebnisse erhalten auch Pulci *et al.* [161] sowie Hedström, Schindlmayr und Scheffler [170] in neueren und im Vergleich zu [136] numerisch exakteren Arbeiten. Diese Rechnungen stimmen auch am $\overline{\mathrm{X}}'$ und $\overline{\mathrm{M}}$ Punkt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Schließlich zeigt der Vergleich der Oberflächenzustände A_5 und C_3 mit und ohne Berücksichtigung der Selbstenergie-Wechselwirkung in der Arbeit von Zhu *et al.* [136], daß die Dispersion der Oberflächenbänder und ihre relative Lage zur Leitungsbandkante durch die Korrektur nur wenig beeinflußt wird. Die LDA-Rechnung unterschätzt also die Oberflächen-Bandlücke, während die qualitative elektronische Struktur richtig beschrieben wird.

Vergleich der Halbleiter – ist GaP eine Ausnahme?

Der Vergleich der Ergebnisse für GaAs mit denen für GaP und InP (Abb. 3.12, Tab. 3.17, 3.18) läßt darauf schließen, daß die drei untersuchten Halbleiter auch im Hinblick auf die Oberflächen-Bandstruktur recht ähnlich sind. Sowohl bei GaP wie auch bei InP entspricht die Dispersion der Bänder und ihre relative Lage zu den Bandkanten des Volumens weitgehend der von GaAs. Der wichtigste Unterschied betrifft das unbesetzte C_3-Band von GaP: Während dieser Zustand bei GaAs und InP weitgehend oberhalb der fundamentalen Bandlücke zu finden ist, zeigt die Abb. 3.12 a, daß er im Fall von GaP in einem relativ weiten Bereich um den $\overline{\mathrm{X}}$ Punkt der Oberflächen-Brillouinzone innerhalb der Bandlücke liegt. Der Abstand von der Leitungsbandkante am $\overline{\mathrm{X}}$ Punkt beträgt 0.4 eV. Damit ist GaP der einzige der untersuchten Halbleiter, der einen intrinsischen, d.h. nicht durch Defekte, Stufen oder Fremdatome auf der Oberfläche verursachten Oberflächenzustand in der Bandlücke besitzt. In einem n-dotierten Kristall, bei dem sich das Ferminiveau im Volumen oberhalb des C_3-Bandes einstellt, wird das Oberflächen-Ferminiveau an diesem Zustand stabilisiert und es stellt sich auf einer defektfreien Spaltfläche eine Oberflächen-Bandverbiegung ein [160]. Unter p-Dotierung beeinflußt das besetzte A_5-Band die Lage

GaP	C_3		A_5		A_3	C_2	C_1	A_2	
	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$
ideal	0.82	0.95	-0.21	-0.22	–	-6.07	–	-8.64	-9.71
relaxiert	1.36	2.08	-0.57	-0.49	-3.46	-6.01	-6.58	-8.67	-9.79
ideal mit H	0.83	0.97	-0.17	-0.20	-3.49	-6.04	-6.61	-8.62	-9.68
relaxiert mit H	1.29	2.04	-0.60	-0.52	-3.38	-6.07	-6.61	-8.68	-9.80
LDA [135]	1.16	–	-0.68	–	-3.73	-6.24	-6.84	-8.72	–
exp. [156]	1.70	–	-1.2	–	–	-6.5	-6.5	-10.5	–

Tabelle 3.17: Lage der Oberflächenbänder von GaP relativ zum Valenzband-Maximum. Die Werte sind in eV für die ideale und relaxierte Oberfläche jeweils mit und ohne Wasserstoff auf der Rückseite entsprechend Abb. 3.12 angegeben. Vergleichswerte stammen aus Dichtefunktionalrechnungen (LDA) und Photoemissions-Experimenten.

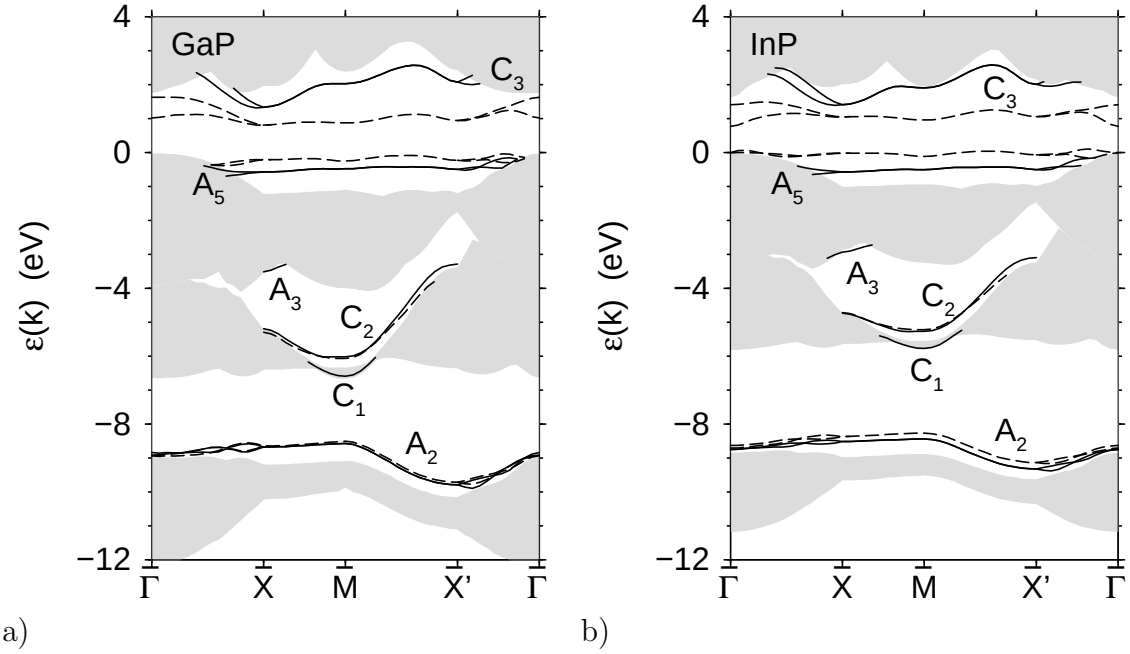


Abbildung 3.12: Bandstruktur der (110)-Oberfläche von GaP (a) und InP (b). Die gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse für die volumenterminierte und die durchgezogenen die für die relaxierte Oberfläche. Alle Rechnungen wurden in einer $(1 \times 1)6, 4$ Zelle bei 8 Ry (GaP) bzw. 10 Ry (InP) *cutoff* und mit einem **k**-Punkt Satz entsprechend $(0.25, 0.25, 0)2, 4, 1$ durchgeführt.

des Ferminiveaus nicht, da es wie bei GaAs und InP deutlich unterhalb der Valenzbandkante zu finden ist. Experimentelle Untersuchungen von Spaltflächen auf n-dotiertem Material ergaben ein Ferminiveau von etwa 0.5 eV unterhalb der Leitungsbandkante und damit eine deutliche Bandverbiegung an der Oberfläche [156, 171, 172, 173]. Dieses Ergebnis wurde als starker Hinweis auf einen intrinsischen Oberflächenzustand gesehen. Da die anderen III-V-Halbleitern mit Arsen und Phosphor keine solche Bandverbiegung zeigen, wurde GaP in dieser Hinsicht als Ausnahme betrachtet [151, 156, 164]. Neuere, verfeinerte Experimente von Chiaradia, Fanfoni und Goletti [174] deuten allerdings darauf hin, daß das Ferminiveau der Oberfläche deutlich näher an der Bandkante liegt als in den früheren Untersuchungen. Die Autoren beziehen dabei den Effekt der *surface photovoltage* [175, 176, 177], der bei Experimenten mit intensiver Synchrotronstrahlung zur Unterschätzung der Bandverbiegung auf n-dotiertem Material führen kann, explizit mit ein. Die Qualität der Proben hängt bei diesen Experimenten außerdem kritisch von einer guten Spaltfläche ab, da durch Verunreinigungen oder Stufen auf der Oberfläche zusätzliche Zustände in der Bandlücke erzeugt werden, die schon in geringer Konzentration zu einem geringeren Ferminiveau führen können [178]. Darauf weisen auch die Messungen von Ludeke, McLean und Taleb-Ibrahimi [179] hin, die auf einer Probe ein Oberflächen-Ferminiveau 0.2 eV unterhalb der Leitungsbandkante bestimmen konnten, während sonst der typische Wert von 0.5 eV gemessen wurde. Straub, Skibowski und Himpsel [180] bestimmen mit Hilfe inverser Photoemission auf p-dotiertem GaP einen unbesetzten Zustand 0.3 eV unterhalb der Leitungsbandkante, der unempfindlich gegenüber der Qualität der Spaltfläche ist, während Neuhold, Chassé, Paggel und Horn [181] mit Hilfe von Photoemission das Oberflächen-Ferminiveau auf 1.9 eV bestimmen. Schließlich messen Carstensen, Claessen, Manzke und Skibowski [162] mit einem kombinierten Experiment aus Photoemission und

inverser Photoemission am $\overline{\mathrm{X}}$ Punkt eine vergleichsweise große Oberflächen-Bandlücke von 3.7 eV. Auch wenn in dieser Untersuchung kein Vergleichswert mit den Volumenbandkanten angegeben wird, erhält man durch Vergleich mit den Messungen in Tab. 3.17 und der Berechnung der Valenzbandkante am $\overline{\mathrm{X}}$ Punkt (Tab. 3.7) das Ergebnis, daß der C_3-Zustand bei inverser Photoemission in der Nähe der Leitungsbandkante liegt.

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen wäre ein Wert von maximal 0.4 eV für die Bandverbiegung konsistent, wenn man voraussetzt, daß wie im Fall von GaAs eine Korrektur des LDA Fehlers den Abstand des C_3-Zustands von der Leitungsbandkante nicht wesentlich verändert. Zu der Frage, ob die elektronische Struktur der GaP (110)-Oberfläche eine Ausnahme unter den III-V-Halbleitern ist, äußern sich Chiaradia, Fanfoni und Goletti [174]: „*GaP behaves differently with respect to the other member of the family, but the difference is small. Therefore, to consider it as an exception is a matter of taste.*“

3.3.3 Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie der III-V-Halbleiter wurde bereits im Zusammenhang mit den Konvergenztests der Superzelle (Unterabschnitt 3.2.2) und bei der energetischen Konvergenz der Oberflächenrelaxation (Unterabschnitt 3.3.1) betrachtet. Hier sollen die Ergebnisse für die drei betrachteten Materialien noch einmal zusammengefaßt und mit verfügbaren experimentellen und theoretischen Resultaten verglichen werden.

Die aus den Formeln (2.21) (GaP) und (3.5) (GaAs und InP) berechneten Oberflächenenergien der idealen und relaxierten Oberfläche sind in Tab. 3.19 zusammengefaßt. Man erkennt den deutlichen Energiegewinn durch Relaxation, der zwischen 32 % (GaP) und 39 % (GaAs) beträgt. Die Absolutwerte der drei Materialien zeigen dieselbe Ordnung wie die experimentellen oder theoretischen Kohäsionsenergien (Tab. 3.1). In einer groben Abschätzung kann die Oberflächenenergie über die Zahl der gebrochenen Bindungen aus der Kohäsionsenergie ermittelt werden. Man erhält so für die vierfach koordinierten III-V-Halbleiter $2/4\,E_{\mathrm{coh}}$ und unter Verwendung der theoretischen Werte für E_{coh} die folgenden Quotienten aus der Oberflächenenergie der volumenterminierten Oberfläche und der halben Kohäsionsenergie: GaAs 0.74, GaP 0.77 und InP 0.78. Für die relaxierten Oberflächen betragen die Verhältnisse 0.46, 0.52 und 0.52. Man erkennt an diesem Ergebnis einerseits, daß mit einem einfachen Argument wie dem Abzählen gebrochener Bindungen die Oberflächenenergie stark überschätzt wird: Auch ohne Berücksichtigung der Relaxation beträgt der berechnete Wert nur ca. 3/4 der halben Kohäsionsenergie, und die relaxierte Oberflä-

InP	C_3		A_5		A_3	C_2	C_1	A_2	
	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{M}}$	$\overline{\mathrm{X}}$	$\overline{\mathrm{X}}'$
ideal	1.06	1.06	-0.01	-0.07	–	-5.22	–	-8.36	-9.13
relaxiert	1.44	2.01	-0.57	-0.50	-2.90	-5.26	-5.77	-8.51	-9.31
LDA [135]	1.14	–	-0.72	–	-3.33	-5.46	-6.09	-8.50	–
exp. [156]	1.45	–	-1.2	–	–	-5.8	-5.8	-9.3	–

Tabelle 3.18: Lage der Oberflächenbänder von InP relativ zum Valenzband-Maximum. Die Werte sind in eV für die ideale und relaxierte Oberfläche entsprechend Abb. 3.12 angegeben. Beide Rechnungen wurden ohne Wasserstoff auf der Rückseite des *slabs* durchgeführt. Vergleichswerte stammen aus Dichtefunktionalrechnungen (LDA) und Photoemissions-Experimenten.

		GaAs		GaP		InP	
ideal	(eV)	1.84		2.07		1.93	
relaxiert	(eV)	1.13		1.41		1.29	
ΔE_{surf}	(eV)	0.71		0.66		0.64	
DFT-LDA	(eV)	1.14	[83]			1.31	[82]
Experiment	(eV)	1.25	[182]	2.47	[182]		

Tabelle 3.19: Oberflächenenergie E_{surf} der (110)-Oberfläche von GaAs, GaP und InP. Die Oberflächenenergie ist in eV pro (1×1) Zelle für die volumenterminierte und die relaxierte Oberfläche angegeben. Zusätzlich enthält die vierte Reihe den Energiegewinn ΔE_{surf} aus der Relaxation. Alle Rechnungen wurden in einer Superzelle mit sechs Lagen und einem zu vier Lagen äquivalenten Vakuum durchgeführt. Der *cutoff* beträgt 8 Ry (GaAs und GaP) und 10 Ry (InP). Vergleichswerte aus Dichtefunktionalrechnungen und Spaltungsexperimenten sind angegeben.

che hat nur etwa die halbe Energie. Andererseits zeigt sich, daß die Oberflächenenergie recht gut mit den Kohäsionsenergien skaliert. Anders als bei der Diskussion der atomaren Struktur der Oberfläche läßt sich bis auf kleine Abweichungen der Trend in der Energetik aus den Volumeneigenschaften der Materialien ableiten.

Der Vergleich mit einigen theoretischen Ergebnissen zeigt eine gute Übereinstimmung: Für GaAs geben Moll, Pehlke und Scheffler [83] 1.14 eV und Jing, Glassford und Chelikowsky [146] 1.24 eV pro (1×1) Zelle an. Beide Rechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung von nichtlokalen Pseudopotentialen und der LDA. In der letzten Arbeit wurde nur die oberste Lage des *slabs* relaxiert, was die etwas höhere Oberflächenenergie erklären kann.

Leider bestätigt der Vergleich mit den verfügbaren experimentellen Daten dieses einfache Bild nicht: Das aus Spaltungsexperimenten gewonnene Ergebnis für GaAs von 1.25 eV pro (1×1) Zelle [182] stimmt zwar recht gut mit dem hier berechneten überein. Der Wert für GaP weicht aber stark von dem theoretischen Ergebnis ab. Weitere Experimente für weitere III-V-Halbleiter, die einen chemischen Trend aufzeigen könnten, sind nicht bekannt. Aus der guten Übereinstimmung der hier berechneten Oberflächenenergien mit dem Trend der theoretischen wie auch experimentellen Kohäsionsenergien sowie den in Tab. 3.1 aufgeführten Vergleichsdaten aus Dichtefunktional-Rechnungen und den bekannten Schwierigkeiten bei der genauen experimentellen Bestimmung dieser schwer zu messenden Größe ist aber zu schließen, daß die experimentellen Werte in Frage gestellt werden können.

Kapitel 4

Punktdefekte auf und nahe der (110)-Oberfläche

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, daß sich sowohl die Volumeneigenschaften der betrachteten Elemente und Verbindungshalbleiter als auch die defektfreie (110)-Oberfläche gut mit der gewählten Methode beschreiben lassen. Es ist nun zu untersuchen, wie die Parameter gewählt werden müssen, um einen Punktdefekt auf oder nahe der Oberfläche zu berechnen. Dabei werden zunächst am Beispiel der Kationleerstelle auf GaAs die geeignete Systemgröße, der *cutoff* und die Menge der **k**-Punkte festgelegt. Die Ergebnisse werden mit denen zur Kationleerstelle auf GaP sowie mit Leerstellen nahe der Oberfläche und im Volumen der beiden Materialen verglichen. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zu Anionleerstellen auf allen drei Halbleitern sowie zu Antistrukturdefekten und Zwischengitteratomen diskutiert. Schließlich erlaubt der Vergleich der Bildungsenergien der verschiedenen Punktdefekte auf und nahe der Oberfläche eine quantitative Abschätzung der Konzentration von Defekten in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung und der Dotierung des Halbleiters. Hier sind Vergleiche mit geeigneten Experimenten zur Konzentration der Störstellen und der Lage ihrer Umladungsniveaus möglich.

4.1 Kationleerstellen

Auf der (110)-Oberfläche erhält man eine Leerstelle im Kationen-Untergitter durch Entfernen eines Gallium- bzw. Indiumatoms. Das offene Volumen des Defekts erlaubt den Nachbaratomen, zusätzlich zum *buckling* der Oberfläche ihre Positionen weiter zu optimieren. Gleichzeitig bilden die hängenden Bindungen der Nachbaratome elektronische Defektzustände, die für den Punktdefekt typisch sind und seinen Charakter als Akzeptor oder Donator definieren. Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt die Berechnung der Grundzustandsgeometrie und durch die Analyse der Kohn-Sham-Wellenfunktionen φ_i (Gl. 1.19) auch näherungsweise die Analyse der Defektzustände im Orts- und reziproken Raum. Dadurch ist neben einer anschaulichen Interpretation des Defekts in einem einfachen quantenchemischen Bild rehybridisierter Atomorbitale auch eine erste Analyse des Akzeptor- oder Donatorcharakters des Defekts möglich. Für eine exaktere Berechnung des Charakters der Punktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht sind jedoch die aus der Gesamtenergie berechneten Bildungsenergien und Umladungsniveaus maßgeblich.

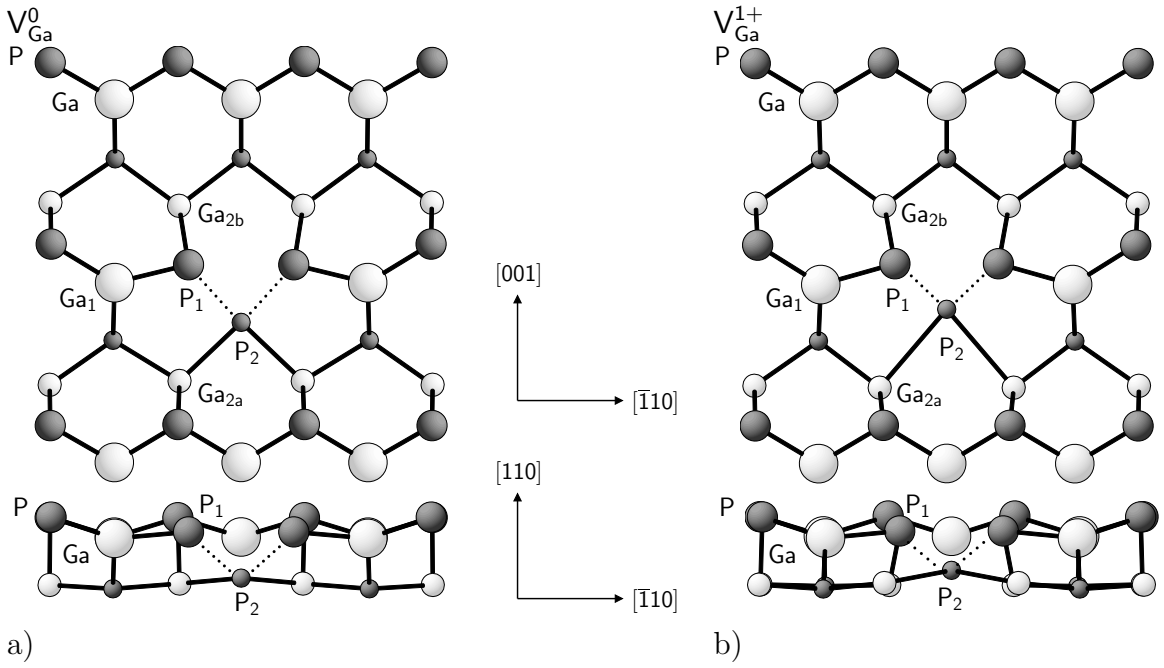


Abbildung 4.1: Atomare Relaxation der Galliumleerstelle auf GaP im neutralen (a) und einfach positiven Ladungszustand (b).

4.1.1 Atomare Struktur

Zur Bildung der Leerstelle müssen drei Bindungen gebrochen werden: Zwei zu den beiden Nachbaranionen in der Zickzack-Reihe entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung und eine Rückbindung zur zweiten Lage. Abbildung 4.1 zeigt die Geometrie der Leerstelle am Beispiel von GaP. In der Abbildung sind die nächsten Nachbaratome in der Oberflächenlage mit P_1 und das Nachbaratom in der zweiten Lage mit P_2 bezeichnet. Die Atome P_1 sind zweifach koordiniert mit einer Bindung in der Oberfläche und einer Rückbindung, während P_2 zwei Bindungen in der zweiten und eine in die dritte Lage verbleiben. Weiter sind sechs übernächste Nachbarn mit den Bezeichnungen Ga_1, Ga_{2a} und Ga_{2b} zu finden. In der Abbildung, die qualitativ und quantitativ auch für GaAs sehr ähnlich ist, kann man erkennen, daß die Nachbaratome P_1 und P_2 in das offene Volumen der Leerstelle hinein relaxieren. Dabei finden die Anionen P_1 ihre Gleichgewichtsposition fast in der Ebene der Oberflächen-Galliumatome und das Atom P_2 bewegt sich deutlich auf die Nachbarn P_1 zu. Zu beachten ist ferner, daß die Erzeugung einer Leerstelle nicht notwendigerweise die Symmetrie der Oberfläche vermindert. Der Spiegel entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung bleibt erhalten, falls die Nachbaratome symmetrisch relaxieren. Tatsächlich wurde für die Kationleerstellen auf GaAs und GaP keine symmetriebrechende Relaxation gefunden. Dagegen weisen die Arsen- und Phosphor-Oberflächenleerstellen eine vom Ladungszustand des Defekts abhängige Symmetriebrechung auf, die im Unterabschnitt 4.2.1 beschrieben wird.

Zunächst zeigt Tab. 4.1 die Ergebnisse für die neutrale Galliumleerstelle V_{Ga}^{0} auf GaAs aus einer Rechnung in einer (2×4) Zelle mit 6 Lagen. Es ist aus der Tabelle deutlich zu erkennen, daß die Nachbaratome As_1 und As_2 sehr viel stärker als die übernächsten Nachbarn relaxieren. Alle weiteren Atome der Zelle bleiben sehr nahe an den Positionen der defektfreien Oberfläche. Aus diesem Ergebnis läßt sich eine erste Abschätzung der minimalen Größe der Superzelle zur Beschreibung der Relaxation gewinnen: Falls man die Relaxation der Atome Ga_1 vernachlässigt, kann man das System mit zwei Gittervektoren

entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung beschreiben. Quer zu den Zickzack-Reihen in [001]-Richtung ist entsprechend ein Gittervektor minimal notwendig. In Tab. 4.2 sind die Relaxationen der nächsten Nachbarn in der (1×2), (2×2), (2×4), (3×4) und (2×5) Zelle aufgeführt. Tatsächlich unterscheiden sie sich nur wenig, wobei die Zellen mit $(x\times2)$ Periodizität eine etwas größere Relaxation der Oberflächenatome As_1 zeigen. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, daß in diesen Zellen lediglich ein Kation entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung die Leerstellen trennt und alle Oberflächen-Anionen Nachbarn der Leerstelle sind. Damit ist entlang der Zickzack-Reihe das *buckling* der Oberfläche weitgehend aufgehoben. Das Atom Ga_1 relaxiert 0.16 Å nach unten statt 0.06 Å in der (2×4) Zelle, und der Höhenunterschied zwischen Kationen und Anionen beträgt 0.3 statt 0.7 Å auf der freien Oberfläche (Tab. 3.11). Aus der recht guten Übereinstimmung der atomaren Geometrie darf allerdings nicht geschlossen werden, daß die Oberflächendefekte bereits in der (2×1) oder (2×2) Zelle hinreichend gut beschrieben werden. Die Berechnung der Lage und Dispersion der Defektniveaus sowie der Bildungsenergien des Defekts im Unterabschnitt 4.1.2 zeigt, daß die (2×4) Zelle als minimal zu betrachten ist. Daher werden hier nur die Ergebnisse für diese Zelle diskutiert.

Die stärkste Relaxation zeigen die Atome As_1 in der Oberfläche. Dabei bleibt die Länge

GaAs		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
V_{Ga}^{0}	As_1	-0.62	-0.32	-0.45	-0.4	-0.2	–	–	88.6
	As_2	0.47	–	0.27	–	–	7.0	-0.2	94.4
	Ga_1	-0.02	0.00	-0.06	0.7	-0.4	–	–	–
	Ga_{2a}	0.12	-0.07	0.06	–	-0.1	0.2	2.0	–
	Ga_{2b}	-0.10	-0.03	-0.02	–	–	0.4	-0.8	–
V_{Ga}^{-1}	As_1	-0.58	-0.28	-0.41	-1.8	-1.4	–	–	88.9
	As_2	0.39	–	0.25	–	–	3.0	-0.7	97.9
	Ga_1	0.02	0.00	-0.05	0.1	0.4	–	–	–
	Ga_{2a}	0.16	-0.09	0.05	–	0.7	0.4	2.6	–
	Ga_{2b}	-0.10	-0.03	0.00	–	–	0.8	-0.3	–
V_{Ga}^{+1}	As_1	-0.61	-0.35	-0.43	0.9	0.6	–	–	88.4
	As_2	0.80	–	0.46	–	–	27.0	2.3	82.8
	Ga_1	-0.08	-0.02	-0.06	1.0	-0.9	–	–	–
	Ga_{2a}	-0.07	0.06	0.05	–	-2.0	-0.6	-0.5	–
	Ga_{2b}	-0.11	-0.03	-0.03	–	–	0.2	-1.4	–

Tabelle 4.1: Geometrie der Galliumleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaAs. As_1 und As_2 bezeichnen die nächsten Nachbarn der Leerstelle in der ersten und zweiten Lage des *slabs*; Ga_1 und $Ga_{2a,b}$ die übernächsten Nachbarn in der ersten und zweiten Lage (Abb. (4.1)). Zu beachten ist dabei die Spiegelsymmetrie der Zelle. Aufgeführt sind die absoluten Änderungen der Atompositionen $\Delta[lkm]$, die Variation der Bindungslängen gegenüber der relaxierten, defektfreien Oberfläche sowie der Bindungswinkel α_a der verbleibenden beiden Bindungen der Arsenatome As_1 und der zwischen den Bindungen in der (110)-Ebene für das Atom As_2. Dabei bezeichnet d_{ij} bzw. d_{ji} die Bindung des Atoms in der i-ten Lage zu seinem Nachbarn in der j-ten Lage. Für die übernächsten Nachbarn ist die Bindungslänge zu den nächsten Nachbarn nicht mehr aufgeführt.

GaAs	As$_1$			As$_2$		$\epsilon_{1a''}$	E_f
V_{Ga}^0	$\Delta[001]$	$\Delta[1\bar{1}0]$	$\Delta[110]$	$\Delta[001]$	$\Delta[110]$	(eV)	(eV)
(1×2)	-0.69	-0.37	-0.51	0.37	0.26	0.03	1.36
(2×2)	-0.68	-0.36	-0.47	0.40	0.24	0.04	1.43
(2×4)	-0.62	-0.32	-0.45	0.47	0.27	0.16	1.50
(2×5)	-0.62	-0.33	-0.45	0.47	0.28	0.17	1.50
(3×4)	-0.63	-0.32	-0.45	0.47	0.27	0.15	1.50

Tabelle 4.2: Vergleich verschiedener Oberflächen-Superzellen für die Berechnung der neutralen Galliumleerstelle V_{Ga}^0 auf GaAs. Die Bezeichnungen der Atome und Verschiebevektoren sind dieselben wie in Tab.4.1. Alle Längen sind in Å angeben. Die letzten beiden Spalten enthalten die Lage des Defektzustands $1a''$ in der Bandlücke und die Bildungsenergie der Leerstelle unter anionreichen Bedingungen (vgl. Abschnitt 2.2). $(l \times m)$ gibt die Periodizität der Zelle in [001]- und $[1\bar{1}0]$-Richtung an. Alle Zellen haben sechs Lagen, wobei jeweils die oberen drei Lagen relaxiert wurden.

der beiden verbleibenden Bindungen weitgehend die der defektfreien Oberfläche, wie aus den Werten der Tab. 4.1 zu entnehmen ist. In einem *ball and stick* Modell der Oberfläche kann also die Relaxation als eine Drehung um die durch die beiden Bindungen definierte Achse in die Leerstelle hinein beschrieben werden. Der Winkel der beiden Bindungen im Vergleich zur defektfreien Oberfläche bleibt beinahe unverändert. Dagegen vergrößert der Nachbar As$_2$ seinen Abstand zu den Atomen Ga$_{2a}$ um 7 %, um sich der Leerstelle bzw. den Atomen As$_1$ zu nähern. Mögliche Ursachen dieser starken Änderung der Gleichgewichtspositionen sind der Aufbau von Arsen-Arsen-Bindungen zwischen den Nachbarn und/oder die Optimierung der verbleibenden Arsen-Gallium-Bindungen. Einen Hinweis auf die erste Variante gibt der Abstand der drei Nachbarn (Tab. 4.3). Für V_{Ga}^0 beträgt er 84 % (As$_1$ − As$_1$) und 74 % (As$_1$ − As$_2$) des Abstands auf der defektfreien Oberfläche oder das 1.32 und 1.16-fache des Abstands nächster Nachbarn in der Volumenstruktur von Arsen (Unterabschnitt 3.1.3).

Die Relaxation der nächsten Nachbarn zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Ladungszustand des Defekts: Vom einfach negativen über den neutralen zum einfach positiven Zustand nimmt der Abstand As$_1$ − As$_1$ wie auch der von As$_1$ − As$_2$ deutlich ab (Tab. 4.3). Dabei bleibt die Position entlang der Oberflächennormalen weitgehend unverändert, während sich die Atome As$_1$ entlang der Zickzack-Reihe und das Atom As$_1$

		$A_1 - A_1$	$A_1 - A_2$
GaAs	V_{Ga}^{-1}	3.36	3.01
	V_{Ga}^{0}	3.28	2.89
	V_{Ga}^{+1}	3.21	2.58
GaP	V_{Ga}^{-1}	3.21	2.82
	V_{Ga}^{0}	3.13	2.68
	V_{Ga}^{+1}	3.07	2.35

Tabelle 4.3: Abstände der nächsten Nachbarn der Galliumleerstelle auf GaAs und GaP. A_1 bezeichnet die Anionen in der ersten und A_2 das Anion in der zweiten Lage. Der berechnete Abstand nächster Nachbarn in der Volumenstruktur von Arsen beträgt 2.49 Å (Unterabschnitt 3.1.3) und der von schwarzem Phosphor 2.23 Å (Unterabschnitt 3.1.4).

sich in [001]-Richtung auf die Leerstelle zubewegen. Offenbar begünstigt die Entleerung eines noch zu identifizierenden Defektzustands den Aufbau von As-As Bindungen.

Die Gleichgewichtsgeometrie von V_{Ga} wurde von Yi *et al.* [183] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der Näherung der lokalen Dichte berechnet. Unter Ausnutzung des $\overline{\Gamma}$-Punkts zur **k**-Punkt Integration und in einer (2×2) Oberflächenzelle berechnen sie eine Relaxation der Nachbaratome, die kleiner als 0.5 Å und damit wesentlich geringer als die hier für die (2×2) Zelle berechnete ist (Tab. 4.2). Offenbar ist der $\overline{\Gamma}$-Punkt nicht ausreichend zur Berechnung der Oberflächenleerstellen.

Der Vergleich mit den Kationleerstellen auf GaP zeigt keine qualitativen Unterschiede in der geometrischen Struktur der Defekte (Tab. 4.1, 4.4). Auf beiden Materialen bleibt die Symmetrie des Systems erhalten, und die Unterschiede in der Relaxation korrelieren mit der kleineren Gitterkonstanten von GaP. Insbesondere nehmen auch auf GaP die Abstände $\mathrm{P}_1 - \mathrm{P}_1$ und $\mathrm{P}_1 - \mathrm{P}_2$ bei Besetzung der Defektniveaus und damit das durch die Leerstelle gebildete Volumen zu (Tab. 4.3). Aus der Analyse der atomaren Struktur des Defekts kann man damit schon auf eine sehr ähnliche elektronische Struktur der Kationleerstelle schließen.

4.1.2 Elektronische Struktur der Defektzustände

Die elektronische Struktur der Oberflächenleerstelle wird durch die Zahl der gebrochenen Bindungen bei Erzeugung des Defekts und durch die spezifische elektronische Struktur der (110)-Oberfläche bestimmt. So bleiben bei Entfernung eines Oberflächen-Kations zwei Arsen- bzw. Phosphoratome in der ersten und eines in der zweiten Lage mit jeweils einer ungesättigten Bindung zurück. Durch die Rehybridisierung dieser Bindungen können ma-

GaP		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
V_{Ga}^{0}	P_1	-0.61	-0.33	-0.44	0.2	0.4	–	–	90.1
	P_2	0.49	–	0.27	–	–	9.0	0.1	93.1
	Ga_1	-0.03	-0.02	-0.07	1.2	-0.7	–	–	–
	Ga_{2a}	0.10	-0.06	0.03	–	-0.2	0.1	3.5	–
	Ga_{2b}	-0.09	-0.05	0.01	–	–	0.1	-1.9	–
V_{Ga}^{-1}	P_1	-0.59	-0.28	-0.43	-1.4	-1.1	–	–	90.6
	P_2	0.39	–	0.21	–	–	3.8	-0.5	97.3
	Ga_1	-0.01	-0.02	-0.07	1.1	-0.2	–	–	–
	Ga_{2a}	0.14	-0.09	0.02	–	0.9	-1.2	4.1	–
	Ga_{2b}	-0.10	-0.04	0.03	–	–	0.5	-1.3	–
V_{Ga}^{+1}	P_1	-0.58	-0.36	-0.41	1.4	0.9	–	–	90.4
	P_2	0.88	–	0.50	–	–	32.8	4.8	80.6
	Ga_1	-0.09	-0.05	-0.06	1.7	-0.3	–	–	–
	Ga_{2a}	-0.10	0.10	0.05	–	-2.8	-1.3	-0.6	–
	Ga_{2b}	-0.08	-0.05	-0.01	–	–	-0.1	-2.4	–

Tabelle 4.4: Geometrie der Galliumleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaP. Die Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 4.1, wobei sinngemäß As durch P zu ersetzen ist.

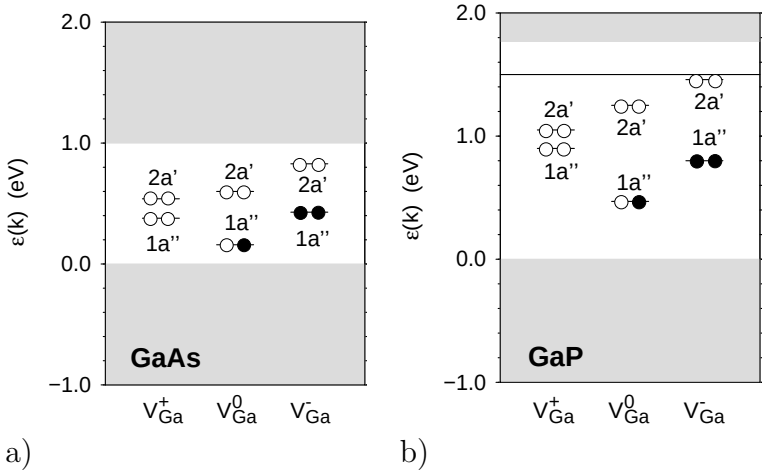


Abbildung 4.2: Defektniveaus der Kation-Oberflächenleerstelle auf GaAs (a) und GaP (b). Die schematische Zeichnung zeigt die Valenz- und Leitungsbandkante sowie die beiden Defektniveaus $1a''$ und $2a'$ für die drei möglichen Ladungszustände. Für GaP ist zusätzlich die Lage des C_3-Oberflächenbands angedeutet.

ximal drei Defektzustände erzeugt werden. In einem umfassenderen Modell kann man weitere lokalisierte Zustände durch die Rehybridisierung der Rückbindungen der Leerstellen-Nachbarn erwarten. Da die C_{1h}-Punktgruppe der defektfreien Oberfläche bei Erzeugung der Leerstelle erhalten bleibt, können die Zustände symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Atome As_1 sein. Bei der Besetzung der Defektzustände im neutralen Ladungszustand muß beachtet werden, daß das entfernte neutrale Galliumatom 3/4 Elektronen mitnimmt, die es auf der defektfreien Oberfläche an die hängende Bindung eines benachbarten Anions abgegeben hatte. Damit stehen den Defektzuständen die $3 \times 5/4$ Elektronen aus den drei gebrochenen Bindungen der Leerstelle abzüglich dieser 3/4 Elektronen, also insgesamt 3 Elektronen zur Verfügung. Tatsächlich findet man auf GaAs und GaP bei Analyse der Kohn-Sham-Eigenwerte und der lokalen Zustandsdichte drei lokalisierte Defektniveaus, von denen eines im Valenzband und zwei in der Bandlücke liegend berechnet werden (Abb. 4.2). Entsprechend ihrer Symmetrie werden sie hier als $1a'$ (symmetrisch), $1a''$ (antisymmetrisch) und $2a'$ (symmetrisch) bezeichnet. Im Anhang A.2 wird dieses Ergebnis mit einem Defektmolekülmodell der Leerstelle veranschaulicht.

Auf GaAs wird der $1a'$ Zustand im neutralen Ladungszustand bei -0.6 eV identifiziert. Er kann als hauptsächlich p-artig beschrieben werden und ist im neutralen Ladungszustand mit 2 Elektronen besetzt. In der Abb. 4.3 b ist deutlich zu erkennen, daß der Zustand an den beiden Atomen As_1 lokalisiert ist. Die Analyse der Symmetrie ergibt, daß er trotz seiner Knotenebene in der Spiegelebene der Zelle symmetrisch ist.

Der energetisch tiefer liegende der beiden Defektniveaus in der Bandlücke, $1a''$, ist im neutralen Ladungszustand bei 0.2 eV, also knapp oberhalb der Valenzbandkante, zu finden. Er ist einfach besetzt und nimmt damit das dritte der für die Defektzustände zur Verfügung stehenden Elektronen auf. Bei Variation des Ladungszustands des Defekts von 0 nach 1− ändert sich die Lage des Niveaus mit zunehmender Besetzung um 0.3 eV (Abb. 4.2). Aus der Abb. 4.3 c kann man erkennen, daß der Zustand $1a''$ eine Knotenebene in der Spiegelebene besitzt. Er wird als antisymmetrisch identifiziert. Aus der Analyse der lokalen Zustandsdichte folgt weiter, daß $1a''$ einen p-artigen Charakter hat und an den beiden Atomen As_1 sowie an den beiden Rückbindungen des Nachbars As_2 lokalisiert ist. Die Unterschiede in der Relaxation der Leerstelle bei Variation der Besetzung sollten vor

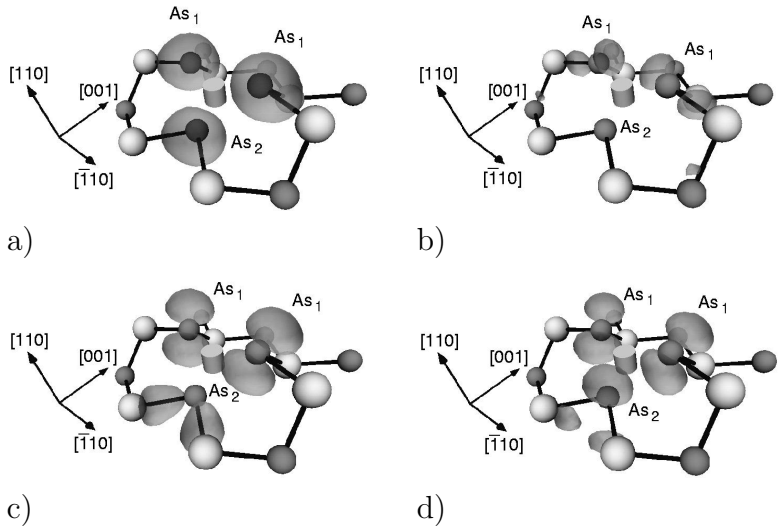


Abbildung 4.3: Ladungsdichten der Defektzustände der neutralen Kationleerstelle auf GaAs. Die Isodichteflächen zeigen einen tiefliegenden Rückbindungszustand (a), die Defektzustände $1a'$ (b), $1a''$ (c) und $2a'$ (d) mit der Dichte $n = 1.0 \times 10^{-2}\,\text{Å}^{-3}$. Die dunklen Kugeln stellen Arsen- und die hellen Galliumatome dar. Der Platz der Leerstelle ist mit einem kleinen grauen Zylinder markiert.

allem auf diesen Zustand zurückgeführt werden können. In Übereinstimmung mit den hier berechneten Ergebnissen finden Yi *et al.* [183] bei der Berechnung der neutralen Leerstelle auf GaAs einen halb besetzten Defektzustand in der Nähe der Valenzbandkante. Allerdings kann diese Übereinstimmung durchaus als zufällig angesehen werden, da sowohl ihre Analyse der Geometrie der Leerstelle, die im vorherigen Unterabschnitt 4.1.1 diskutiert wurde, wie auch ihre Ergebnisse bezüglich der stabilen Ladungszustände des Defekts (Abschnitt 4.5) signifikant von unseren Resultaten abweichen.

Der dritte Defektzustand $2a'$ läßt sich als symmetrische Kombination von p-Zuständen an allen drei Nachbarn der Leerstelle identifizieren (Abb. 4.3 d). Dieses Niveau liegt bei 0.6 eV oberhalb der Mitte der Bandlücke und ist daher im neutralen Zustand unbesetzt. Die Besetzung dieses Niveaus, die den Ladungszuständen 2− und 3− entspricht, erweist sich als energetisch ungünstig (Unterabschnitt 4.1.3). Schließlich zeigt die Analyse der lokalen Zustandsdichte weitere an den Nachbarn der Leerstelle lokalisierte Zustände, von denen der wichtigste eine Kombination von s-artigen Zuständen aller drei Nachbaratome ist (Abb. 4.3 a). Dieses Niveau befindet sich bei −9.6 eV im Bereich der Lücke zwischen s- und p-Band.

Wie schon bei der Analyse der atomaren Struktur des Defekts zeigt auch die elektronische Struktur der Kationleerstelle auf GaP keine qualitativen Unterschiede zu der auf GaAs. Dies betrifft insbesondere die Zahl und Symmetrie der Defektniveaus, die hier bei −1.0 ($1a'$), 0.5 ($1a''$) und 1.3 eV ($2a'$) im neutralen Ladungszustand identifiziert werden. Ein tiefliegender s-artiger Zustand wird bei −8.5 eV berechnet. Die Lage der Defektniveaus bei Variation des Ladungszustands ist in Abb. 4.2 skizziert und folgt ebenfalls dem auf GaAs berechneten Trend. Für die Kationleerstelle auf GaP (110) existiert eine nicht selbst-konsistente *tight-binding* Rechnung von Allen, Sankey und Dow [184]. Unter Vernachlässigung der atomaren Relaxation des Defekts berechnen die Autoren ein einfach besetztes Niveau bei 0.5 und eine leeres Niveau bei 1.1 eV. Dieses Ergebnis stimmt nicht

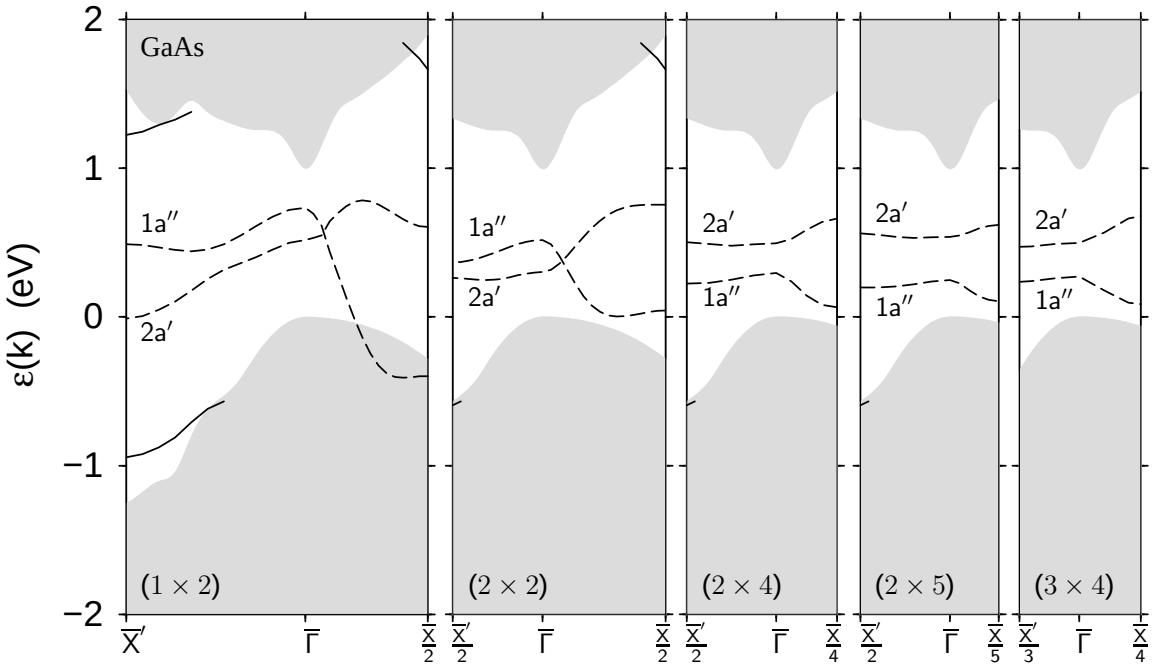


Abbildung 4.4: Dispersion der Defektzustände $1a''$ und $2a'$ der neutralen Kation-Oberflächenleerstelle auf GaAs. Für jede Zelle ist der Rand des irreduziblen Teils der Brillouinzone in Richtung k_y ($\overline{X}' - \overline{\Gamma}$) und k_x ($\overline{\Gamma} - \overline{X}$) abgebildet (Abb. 3.4, 3.11). Dabei entsprechen die Bezeichnungen der Symmetriepunkte der Brillouinzone denen der (1×1) Zelle, also gibt z.B. $\overline{X}'/4$ den Punkt $k_y/2$ in der (2×4) Zelle an. Die Elektronendichte wurde mit einem speziellen **k**-Punkt und bei 8 Ry *cutoff* berechnet. Der grau eingezeichnete Bereich der Volumen-Bandstruktur und die Oberflächenbänder sind der Abb. 3.11 d entnommen.

mit der hier berechneten Struktur überein: Für die der defektfreien Oberfläche entsprechende Geometrie der Leerstelle finden sich die Zustände $2a'$ und $1a''$ beide in der Nähe der Valenzband-Oberkante. Erst durch die Relaxation der atomaren Freiheitsgrade werden die Niveaus getrennt und deutlich in Richtung des Leitungsbands verschoben.

Dispersion der Defektzustände

Notwendige Tests bei der Berechnung von Punktdefekten in Superzellen betreffen vor allem die Lage und Dispersion der Defektzustände in der Bandlücke. Während man in einer Zelle beliebiger Größe die Wechselwirkung benachbarter Defekte und damit die Dispersion der Defektzustände vernachlässigen kann, ist in Zellen mit realistischem Volumen ein Kompromiß zwischen Rechenaufwand und benötigter Genauigkeit zu suchen. Wie schon bei der Betrachtung der geometrischen Struktur der Leerstelle im vorherigen Unterabschnitt soll dieses Problem am Beispiel der Galliumleerstelle auf GaAs untersucht werden. Die Rechnungen ergänzen die ausführliche Diskussion der Konvergenzeigenschaften der Volumenleerstellen im Abschnitt 2.3 und erweitern sie auf Oberflächendefekte.

Abbildung 4.4 zeigt die Dispersion der beiden Defektbänder $1a''$ und $2a'$ in der Brillouinzone der (1×2) bis zur (3×4) Superzelle. Aufgetragen ist dabei jeweils der irreduzible Teil des Weges $\overline{X}' - \overline{\Gamma} - \overline{X}$ in der Brillouinzone der (1×1) Zelle. Entsprechend den Abb. 3.3 (S. 65) und 3.4 (S. 67) wird dabei von $\overline{X}' - \overline{\Gamma}$ die Dispersion in Richtung [001] und von $\overline{\Gamma} - \overline{X}$ die entlang $[1\overline{1}0]$ beschrieben. In der Abb. ist deutlich zu erkennen, daß die Dispersion der Defektzustände mit zunehmender Ausdehnung der Zelle dramatisch

abnimmt. In den beiden kleineren Zellen kreuzen sich Zustände $1a''$ und $2a'$, die aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie identifiziert werden können, zwischen $\overline{\Gamma}$ und $\overline{X}$. Dieses unphysikalische *level crossing* tritt in den Zellen mit mindestens vier Einheitsvektoren in $[1\overline{1}0]$-Richtung nicht mehr auf. Aus diesen Tests läßt sich folgern, daß in der (2×4) Zelle die Wechselwirkung der Leerstellen hinreichend klein ist. Die verringerte Dispersion in der (2×5) und der (3×4) Zelle rechtfertigt nicht den höheren numerischen Aufwand.

Generell bleibt aber auch bei relativ großen Zellen das Problem bestehen, die Lage der Defektniveaus trotz der verbleibenden Dispersion zu bestimmen. Dabei sind die Eigenwerte an Symmetriepunkten der Brillouinzone als Referenzwerte ungünstig, da sie im allgemeinen Extrema der Dispersionskurven bilden (vgl. Abschnitt 2.3). Prinzipiell möglich wäre eine numerisch aufwendige Mittelung über möglichst viele Punkte der Brillouinzone. Ein gute Approximation erhält man durch die Eigenwerte an den speziellen **k**-Punkten, die zur Berechnung der selbstkonsistenten Ladungsdichte benutzt werden, da diese Punkte nach der Qualität der numerischen Integration der Brillouinzone bestimmt werden. Für die Testrechnungen wurde dabei jeweils der Punkt $(0.25, 0.25, 0)$ benutzt. Der Eigenwert des Zustands $1a''$ an diesem Punkt ist für die verschiedenen Zellen in Tab. 4.2 aufgeführt. Er entspricht bei den drei großen Zellen ungefähr dem Mittelwert der Dispersionskurven in Abb. 4.4. In der (1×2) und der (2×2) Zelle ist er dagegen nicht hinreichend gut beschrieben. Im Gegensatz zur Bestimmung der atomaren Struktur der Defekte benötigt man daher für die Berechnung der Lage der Defektniveaus mindestens die (2×4) Zelle. Alle weitere Rechnungen zu Defekten auf und nahe der Oberfläche werden deshalb in der (2×4) Zelle mit sechs Lagen durchgeführt.

4.1.3 Bildungsenergie und Umladungsniveaus

Durch die im vorherigen Unterabschnitt durchgeführte Analyse der Kohn-Sham-Zustände konnten Hinweise auf die möglichen Ladungszustände der Leerstelle gewonnen werden. Die relevanten Ladungszustände im thermodynamischen Gleichgewicht lassen sich jedoch nur bestimmen, wenn die Bildungsenergie des Defekts und seine Umladungsniveaus nach Gl. 2.30 berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen für die Galliumleerstelle auf GaAs sind in Abb. 4.5 a zusammengefaßt. Man erkennt, daß ohne Berücksichtigung der Strukturoptimierung und unter p-leitenden Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante die neutrale Störstelle die geringste Bildungsenergie besitzt. Bei 0.26 eV zeigen die neutrale und die einfach positiv geladene Leerstelle dieselbe Bildungsenergie. Der Schnittpunkt beider Kurven definiert das Umladungsniveau $E^{0,1-}_{\mathrm{TL},V_{\mathrm{Ga}}}$ der Leerstelle. Bei weiter steigendem E_{Fermi} sinkt die Bildungsenergie des negativ geladene Defekts nach Gl. 2.22 unter anionreichen Bedingungen bis auf minimal 1.70 eV. Beim Übergang zu kationreichen Bedingungen steigt die Bildungsenergie nach den Überlegungen im Unterabschnitt 2.1.1 um $-\Delta H_{\mathrm{f}}$ auf 2.70 eV. Im Minimum der Born-Oppenheimer-Fläche der Leerstelle ergibt sich ein qualitativ anderes Bild: Die positiv geladene Vakanz gewinnt bei der Relaxation deutlich mehr als der neutrale Defekt, so daß unter p-leitenden Bedingungen V^{1+}_{Ga} die kleinste Bildungsenergie aufweist. Die neutrale Leerstelle besitzt hier nur noch einen kleinen Stabilitätsbereich im unteren Drittel der Bandlücke, während das Umladungsniveau $E^{0,1-}_{\mathrm{TL},V_{\mathrm{Ga}}}$ etwas in Richtung der Leitungsbandkante wandert. Weitere Ladungszustände wie beispielsweise V^{2-}_{Ga} oder V^{3-}_{Ga}, die im Volumen angenommen werden, erweisen sich für den Oberflächendefekt als nicht stabil.

Die Galliumleerstelle an der Oberfläche gibt also unter p-leitenden Bedingungen ein Elektron an das Ferminiveau ab, während sie unter n-leitenden Bedingungen ein Elektron

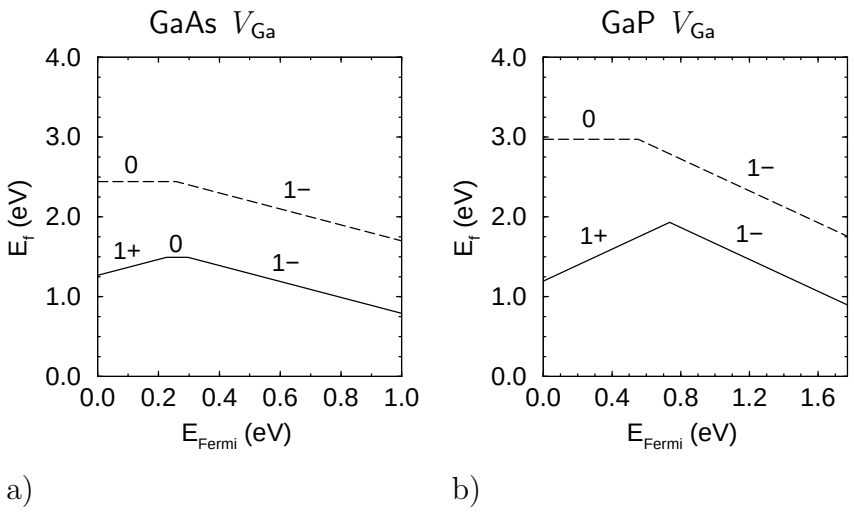


Abbildung 4.5: Bildungsenergie der Gallium-Oberflächenleerstelle auf GaAs und GaP als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter anionreichen Bedingungen. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die nicht-relaxierten und die durchgezogenen die für die relaxierten Leerstellen an.

aufnimmt. Defekte mit dieser elektronischen Struktur werden als amphoterisch bezeichnet, da sie unter p- und n-Dotierung kompensierend wirken und die jeweiligen Majoritäts-Ladungsträger aufnehmen. Die Leerstelle vermindert dadurch die effektive Dotierung des Kristalls an der Oberfläche. Bei genügend hoher Konzentration von Defekten führt diese Eigenschaft zu einer Änderung der Ferminiveaus an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen, die als Bandverbiegung an der Oberfläche gemessen werden kann. Im Abschnitt 4.5 wird das am Beispiel der Phosphorleerstelle auf InP (110) diskutiert, da für diesen Defekt sehr genaue experimentelle Daten vorliegen [185].

In allen drei Ladungszuständen ist der Gewinn an Bildungsenergie durch die Strukturoptimierung groß im Vergleich zu den Leerstellen im Volumen (vgl. den folgenden Unterabschnitt 4.1.4). Das ist konsistent mit der starken Relaxation der Nachbarn der Leerstelle, die im Unterabschnitt 4.1.1 berechnet wurde. Die absoluten Werte der Bildungsenergie der verschiedenen Oberflächendefekte werden im Abschnitt 4.5 zusammenfassend diskutiert.

Der Vergleich der stabilen Ladungszustände der Galliumleerstelle auf GaAs (Abb. 4.5 a) und GaP (Abb. 4.5 b) zeigt, daß die Störstelle auf beiden Halbleitern eine sehr ähnliche elektronische Struktur aufweist: Auch die Leerstelle auf GaP ist ohne Berücksichtigung der Strukturoptimierung nur im neutralen oder einfach negativ geladenen Zustand stabil, während die relaxierte Leerstelle unter p-Dotierung einfach positiv und unter n-Dotierung einfach negativ geladen ist. Im Unterschied zu GaAs ist V_{Ga}^{0} auf GaP für alle Positionen des Ferminiveaus nicht stabil. Das kennzeichnet die Leerstelle als Defekt mit negativem U Charakter, d.h. sie geht direkt vom positivem zum negativen Ladungszustand mit einem einzelnen Umladungsniveau $E_{\text{TL},V_{\text{Ga}}}^{1+,1-}$ über [21]. Dieses Umladungsniveau liegt im Vergleich zu $E_{\text{TL},V_{\text{Ga}}}^{1+,0}$ etwas näher an der Mitte der Bandlücke. Das ist konsistent mit der relativen Lage des $1a''$ Niveaus, das nach Abb. 4.2 im neutralen Ladungszustand auf GaP weiter von der Bandkante entfernt ist als auf GaAs.

Für die Leerstelle müssen jeweils drei Bindungen gebrochen werden. Analog zur Abschätzung der Oberflächenenergie im Unterabschnitt 3.3.3 kann man die Bildungsenergie der Defekte daher mit 3/4 von $E_{\text{coh}}^{\text{spin}}$ vergleichen (Tab. 3.3). Man erhält so einen Quotienten

$3/4\, E_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{spin}}/E_{\mathrm{f}}$, der für die neutralen und nicht strukturoptimierten Defekte unter anionreichen Bedingungen 1.28 (GaAs) und 1.16 (GaP) beträgt. Unter kationreichen Bedingungen erhält man 1.00 (GaAs) und 0.83 (GaP). Die Bildungsenergien der Leerstellen auf GaAs und GaP folgen daher dem Trend der Kohäsionsenergien der Halbleiter. Sie betragen für die neutralen und nicht strukturoptimierten Defekte ungefähr drei Viertel der Kohäsionsenergien. Das gilt allerdings nicht für die strukturoptimierten Defekte und unter Berücksichtigung der verschiedenen Ladungszustände. In Abhängigkeit vom Ferminiveau sind hier die Bildungsenergien wesentlich günstiger, als es durch einfaches Abzählen gebrochener Bindungen zu erwarten wäre.

4.1.4 Kationleerstellen im Volumen

Oberflächenleerstellen unterscheiden sich von dem Defekt im Volumen durch die geringere Zahl der gebrochenen Bindungen, die reduzierte Symmetrie der Oberfläche und die spezifische Umgebung der durch das *buckling* bestimmten atomaren Geometrie. In diesem Unterabschnitt sollen die wesentlichen Ergebnisse zu Volumenleerstellen zusammengefaßt und mit dem Oberflächendefekt verglichen werden. Im folgenden Unterabschnitt 4.1.5 werden dann die Ergebnisse der Rechnungen zu Kationleerstellen nahe der Oberfläche diskutiert, die einen Einblick in den Übergang des Oberflächen- zum Volumendefekt gestatten.

Die Volumenleerstelle besitzt vier nächste Nachbaratome, die entsprechend der Zinkblendestruktur des Gitters auf einem Tetraeder angeordnet sind. Vernachlässigt man die Relaxation des Defekts, so kann die elektronische Struktur der Leerstelle durch die Rehybridisierung der vier äquivalenten hängenden Bindungen an den Nachbaratomen beschrieben werden. Die Rechnung wird im Anhang A.1 durchgeführt. Man erhält so ein nicht entartetes a_1-Niveau, das symmetrisch bezüglich einer Permutation der Nachbarn ist, und ein dreifach entartetes t_2-Niveau. Kation- und Anionleerstellen in III-V-Halbleitern wurden schon recht früh mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Aus diesen Arbeiten von Baraff und Schlüter [100, 101, 186] sowie Scheffler *et al.* [68, 76, 187, 188] ist bekannt, daß das a_1-Niveau resonant mit dem Valenzband ist, während das t_2-Niveau in der unteren Hälfte des Bandkante lokalisiert ist. Analog zu dem Vorgehen bei der Kation-Oberflächenleerstelle kann man die Besetzung des obersten Defektzustands für den neutralen Defekt durch Abzählen der Elektronen ermitteln: Die hängenden Bindungen der vier Anionnachbarn tragen je 5/4 Elektronen zu den Defektzuständen bei und das tiefer liegende a_1-Niveau nimmt zwei Elektronen auf. Es bleiben also $4 \times 5/4 - 2 = 3$ Elektronen für die entarteten t_2-Zustände, die nach den Hund'schen Regeln auf die Orbitale aufgeteilt werden.

Tabelle 4.5 gibt die Lage der a_1 und t_2-Zustände relativ zu den Bandkanten für die einfach kubische (sc) 64-Atom Zelle an. Dabei wurden die Ergebnisse aus dem Unterabschnitt 2.3 berücksichtigt, nach denen die t_2-Zustände aufgrund der periodischen Randbedingungen aufspalten. Die Tab. zeigt daher jeweils den Mittelwert der Zweige der Dispersion, der in dieser Superzelle bereits sehr gut mit den größten hier berechneten Superzellen übereinstimmt (Tab. 2.1). Das a_1-Niveau wird bei $-0.88\,\mathrm{eV}$ identifiziert, während der nach dem Verfahren in Abschnitt 2.3 berechnete Schwerpunkt der Zweige des t_2-Niveaus bei $0.18\,\mathrm{eV}$ liegt. Bachelet, Baraff und Schlüter [100] berechnen mit einer Greensfunktions-Methode, die aufgrund der Randbedingungen frei von Defekt-Defekt-Wechselwirkungen ist, $-1.0\,\mathrm{eV}$ und $0.06\,\mathrm{eV}$ für den a_1 und t_2-Zustand, während Scheffler und Scherz [75] in einer vergleichbaren Rechnung für die relaxierte Leerstelle $0.1\,\mathrm{eV}$ für den t_2-Zustand angeben. Die Einwärtsrelaxation geben die Autoren mit 2 % an, was ge-

ringer ist als der hier berechnete Wert von 9.8 %. Der Unterschied kann damit erklärt werden, daß in Ref. [75] nur die Positionen der vier nächsten Nachbarn optimiert wurden, womit die Verzerrung des Gitters um die Leerstelle unterschätzt wird.

Die Lage des Niveaus in der Bandlücke wird in der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu den Greensfunktions-Rechnungen offenbar etwas überschätzt, liegt aber noch deutlich unter dem mit periodischen Randbedingungen in einer 64-Atom Zelle berechneten Wert von Laasonen, Nieminen und Puska [189]. Diese Publikation unterscheidet sich von den anderen LDA-Rechnungen durch die Verwendung einer großen Gitterkonstanten von 5.64 Å, die praktisch dem experimentellen Wert entspricht. Das kann als Hinweis darauf gesehen werden, daß die Autoren untypische Pseudopotentiale oder numerische Parameter in den Rechnungen verwendet haben.

Die Bildungsenergie E_f des idealen Defekts liegt mit 3.64 eV zwischen den Werten von Bockstedte [56] und Bonapasta und Gianozzi [190] einerseits und Zhang und Northrup [191, 192] sowie Scherz und Scheffler [21, 193] andererseits. Dabei sind die recht hohen Werte von Zhang und Northrup vor allem auf die vergleichsweise kleine Superzelle mit 32 Atomen und die Verwendung von Pseudopotentialen nach dem Verfahren von Bachelet, Hamann und Schlüter [49] statt der hier verwendeten Potentiale nach dem Verfahren von Hamann [52] zurückzuführen [56]. Die Defekt-Defekt-Wechselwirkung in der 32-Atom Zelle ist für die Galliumleerstelle in GaAs offenbar etwas größer als für die im Abschnitt 2.3

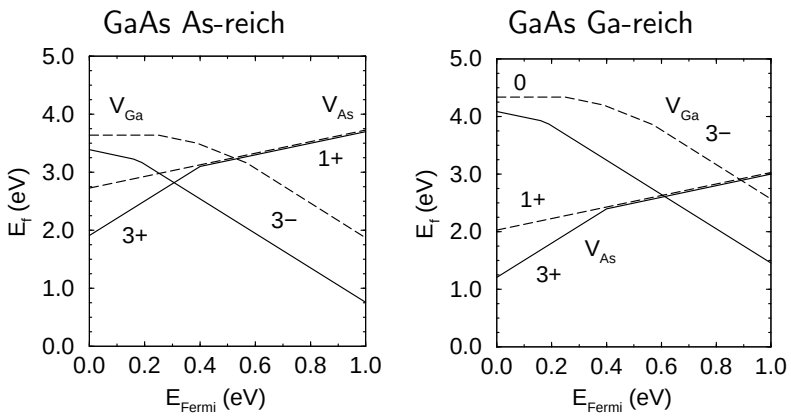
	Defekt	Zelle	Relax. (%)	a_1 (eV)	t_2 (eV)	E_f (eV)	Ref.
GaAs	V_Ga^0	64	ideal	-0.88	0.18	3.64	–
			-9.8	-1.11	0.03	3.42	–
	V_Ga^0	Greens.	ideal	-1.00	0.06	–	[100]
	V_Ga^{-1}	Greens.	-2.0	–	0.1	–	[75]
	V_Ga^{-0}	54	ideal	–	–	4.6	[21, 193]
	V_Ga^0	32	relax.	–	–	4.03	[191, 192]
	V_Ga^0	64	-3.9	–	0.56	–	[189]
	V_Ga^{-3}	64	-9.5	–	–	3.70	[88]
	V_Ga^0	64	ideal	–	–	3.08	[56]
			-10.4	–	–	2.80	[56]
	V_Ga^{-3}	64	relax.	–	–	3.7	[77]
	V_Ga^0	64	-4.6	–	–	2.77	[190]
GaP	V_Ga^0	64	ideal	-0.75	0.30	4.43	–
			-3.7	-1.47	0.22	4.34	–
	V_Ga^0	Greens.	ideal	-0.75	0.15	–	[187]

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Gallium Volumenleerstellen in GaAs und GaP zusammen mit Vergleichswerten aus Dichtefunktionalrechnungen. Für Rechnungen mit periodischen Randbedingungen gibt die dritte Spalte die Zahl der Atome der Superzelle an. Rechnungen, die mit Hilfe der Greensfunktion durchgeführt wurden, sind markiert (Greens.). Für Rechnungen, bei denen die Relaxation des Gitters berücksichtigt wurde, gibt die Zahl in der vierten Spalte den symmetrieerhaltenden Anteil der Strukturoptimierung der nächsten Nachbarn in Prozent der Gitterkonstanten an. a_1 und t_2 sind die Positionen der Defektzustände relativ zur Valenzbandkante und E_f die Bildungsenergie unter arsenreichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante.

berechnete Phosphorleerstelle in GaP, bei der die Abweichungen zwischen den beiden Superzellen kleiner als 0.5 eV sind (Tab. 2.1, S. 38). Scherz und Scheffler [21, 193] rechnen mit einer 54-Atom fcc Zelle, die sich durch zwölf Nachbarn des Punktdefekts im Abstand $3/2\sqrt{2}\,a_0$ auszeichnet. Der Defekt-Defekt-Abstand ist also etwas größer als in der sc 64-Atom Superzelle ($2\,a_0$), aber die Zahl der Nachbarn doppelt so groß. Das kann neben Unterschieden in den Pseudopotentialen ein Grund für die Differenz der Bildungsenergie sein. Dagegen erklärt sich die Differenz zum Wert von Bockstedte [56] vollständig aus dem hier gewählten Verfahren zur Besetzung der t_2-Zustände: Wird die Besetzung mit einer Fermiverteilung vorgenommen − also zwei Elektronen für den unteren Zweig und eines für den oberen − erhält man mit 3.08 eV exakt den Wert aus Ref. [56]. Diese Differenz in E_f kann wie am Fall der Phosphorleerstelle auf GaP fast vollständig durch den Transfer von einem Elektron (2/3 Elektronen für V_P) vom unteren auf den oberen Zweig der Dispersionskurve erklärt werden, da die Aufspaltung zwischen den Zweigen 0.57 eV beträgt (vgl. Tab. 2.1 und die Diskussion im Abschnitt 2.3).

Die Strukturoptimierung der Galliumleerstelle ergibt eine deutliche Einwärtsrelaxation der nächsten Nachbarn der Leerstelle und eine um etwa 0.2 eV günstigere Bildungsenergie. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturwerten für den neutralen Defekt. Der Gewinn in E_f ist im Vergleich zu den Oberflächenleerstellen sehr gering, was sich nach der Diskussion im Unterabschnitt 4.1.1 mit der geringeren Koordination der Nachbaratome an der Oberfläche erklären läßt. Im Volumen entfällt der energetisch größte Anteil der Relaxation auf eine Volumenkontraktion der Leerstelle, welche die T_d Symmetrie des Gitters erhält. Ein kleinerer Teil ist auf den Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, bei dem die Entartung der t_2-Zustände durch eine symmetriebrechende Relaxation der Leerstelle aufgehoben wird. Wie bereits im Abschnitt 2.3 diskutiert wurde, ist die Berechnung dieses Anteils in einer Rechnung mit periodischen Randbedingungen nicht ohne weiteres möglich, da die Entartung an den meisten Punkten der Brillouinzone bereits durch die Defekt-Defekt-Wechselwirkung aufgehoben ist. Die Berechnung der korrekten Symmetrie des Grundzustands erfordert daher eine Rechnung am Γ-Punkt und damit eine verhältnismäßig große Superzelle. Aus der Arbeit von Puska *et al.* [103] zur Konvergenz der Siliziumleerstelle mit der Zellgröße kann man aber schließen, daß dieser Anteil der Grundzustandsenergie der Leerstelle klein ist und daher bei der Berechnung von Bildungsenergien und Umladungsniveaus für den Vergleich von Volumen- und Oberflächendefekten vernachlässigt werden kann. Alle Rechnungen dieser Arbeit zu Punktdefekten im Volumen beschränken sich daher auf den symmetrieerhaltenden Anteil der atomaren Relaxation.

Die elektronische Struktur mit einem t_2-Zustand nahe der Valenzbandkante kennzeichnet die Kationleerstelle im Volumen als Akzeptor, der maximal drei zusätzliche Elektronen aufnehmen kann. Das unterscheidet die Leerstelle im Volumen vom Defekt an der Oberfläche, der durch ein nicht-entartetes Niveau in der Mitte der Bandlücke gekennzeichnet ist und einen amphoteren Charakter aufweist. Abbildung 4.6 faßt die Ergebnisse der Rechnungen zu den stabilen Ladungszuständen zusammen. Man erkennt, daß für die ideale Leerstelle unter p-leitenden der neutrale Ladungszustand und unter n-leitenden Bedingungen der 3− Zustand mit vollständiger Besetzung der t_2-Niveaus die geringste Bildungsenergie besitzt. In der unteren Hälfte der Bandlücke finden sich die Umladungsniveaus $E^{0,-1}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{Ga}}$, $E^{-1,-2}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{Ga}}$ und $E^{-2,-3}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{Ga}}$. Berücksichtigt man die Strukturoptimierung, so ist die negativ geladene Leerstelle immer günstiger als der neutrale Defekt, d.h. $E^{0,-1}_{\mathrm{TL},V_\mathrm{Ga}}$ liegt knapp unterhalb der Valenzbandkante. Bei diesen Ergebnissen ist allerdings noch die Diskussion zur Konvergenz geladener Punktdefekte im Abschnitt 2.4 zu berücksichtigen, bei



a) b)

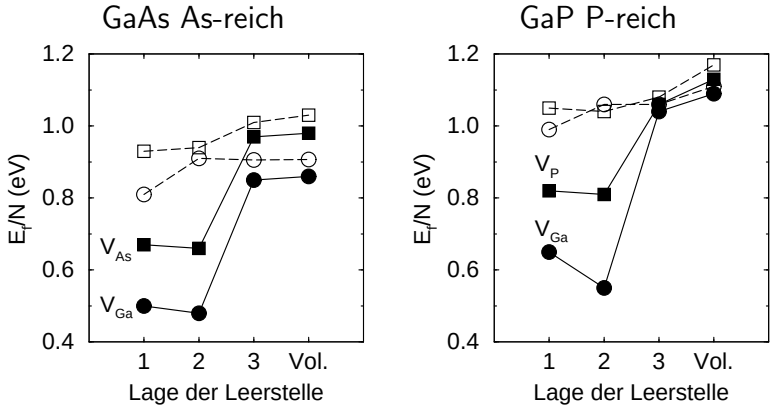
Abbildung 4.6: Bildungsenergie der Volumenleerstellen in GaAs als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter As- und Ga-reichen Bedingungen in der 64-Atom Zelle. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die nicht-relaxierten und die durchgezogenen die für die relaxierten Leerstellen an.

der sich eine deutliche Unterschätzung der Bildungsenergien aufgrund der periodischen Randbedingungen gezeigt hatte. Unter der Annahme, daß die Ergebnisse zur Phosphorleerstelle in GaP sich in guter Näherung auf die Galliumleerstelle in GaAs übertragen lassen, sollte die Bildungsenergie von V_{Ga}^{-1} um etwa 0.1 eV zu günstig sein, während V_{Ga}^{-3} um etwa 0.9 eV zu korrigieren ist. Damit ergibt sich ein schmaler Stabilitätsbereich für die neutrale Leerstelle unter p-leitenden Bedingungen, während auf n-dotiertem Material weiterhin der 3− Ladungszustand stabil sein sollte.

Analog zum Defekt in GaAs wurde auch die Kationleerstelle in GaP in der 64-Atom Zelle berechnet (Tab. 4.5). Man erkennt die gleiche elektronische Struktur wie bei der Leerstelle in GaAs mit einem a_1-Niveau unterhalb der Valenzbandkante und einem t_2-Zustand in der unteren Hälfte der Bandlücke. Wie im Fall von GaAs ergibt auch hier die Strukturoptimierung eine Einwärtsrelaxation der nächsten Nachbarn der Leerstelle, die allerdings etwas weniger ausgeprägt ist als in GaAs. Dabei stimmt die Position des a_1-Niveaus der idealen Leerstelle gut mit dem mit Hilfe einer Greensfunktions-Rechnung bestimmten Ergebnis von Scheffler *et al.* [187] überein, während der t_2-Zustand wie bei der Leerstelle in GaAs etwas höher berechnet wird. Im Vergleich zu den bereits publizierten Werten in Ref. [138] ergeben sich leichte Differenzen bezüglich der Lage der Defektniveaus und der Bildungsenergie, die auf die unterschiedliche Besetzung der t_2-Zustände und ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Valenzbandkante in der Superzelle zurückzuführen sind. Das gilt auch für die Ergebnisse zur Phosphor Volumenleerstellen im Unterabschnitt 4.2.4.

4.1.5 Kationleerstellen nahe der Oberfläche

Die Rechnungen der beiden letzten Unterabschnitte haben gezeigt, daß die Leerstellen an der Oberfläche und im Volumen sehr unterschiedliche Eigenschaften haben: Während die Oberflächenleerstelle ein amphoterer Defekt ist, der auf p- und n-dotiertem Material kompensierend wirkt, ist die Volumenleerstelle ein dreifacher Akzeptor. Dabei ist der Oberflächendefekt dreifach koordiniert und die Volumenleerstelle hat vier nächste Nachbarn. Unter der Abkürzung XSTM (*cross sectional tunneling microscopy*) [5, 6] wurden in



a) b)

Abbildung 4.7: Bildungsenergie der oberflächennahen Leerstellen in GaAs und GaP. Dargestellt ist jeweils die Bildungsenergie der neutralen Defekte unter anionreichen Bedingungen pro gebrochener Bindung E_f/N für die Leerstellen an der Oberfläche ($N = 3$) sowie in der zweiten und dritten Lage und in der 64-Atom Volumenzelle (jeweils $N = 4$). Die Linien dienen zur Orientierung und verbinden die idealen (offene Symbole) und die strukturoptimierten Defekte (gefüllte Symbole).

den letzten Jahren einige Untersuchungen zu Punktdefekten nahe der Oberfläche durchgeführt. Dabei wird das oberflächenempfindliche STM zur Untersuchung von Volumendefekten eingesetzt, indem man den Kristall spaltet und auf der Spaltfläche nach Defekten auf oder nahe der Oberfläche sucht. Da die Empfindlichkeit des Tunnelmikroskops maximal einige Atomlagen beträgt, setzen diese Untersuchungen voraus, daß ein Defekt nahe der Oberfläche ähnliche Eigenschaften zeigt wie ein Defekt im Volumen. In diesem und den entsprechenden Unterabschnitten zu Anionleerstellen und weiteren Punktdefekten soll diese Frage systematisch untersucht werden. Dazu werden die Ergebnisse zur Oberflächenleerstelle und zu Leerstellen in der 64-Atom Volumenzelle mit Rechnungen verglichen, bei denen eine Leerstelle in der Oberflächen-Superzelle *unterhalb* der Oberfläche erzeugt wird. Die Fragestellung dabei ist, wie der Übergang vom Oberflächen- zum Volumendefekt stattfindet und welcher Abstand eine Leerstelle oder ein anderer Punktdefekt von der Oberfläche haben muß, um die wesentlichen Eigenschaften eines Volumendefekts zu zeigen. Dabei muß auch geklärt werden, ob die Eigenschaften der Volumenleerstelle überhaupt in einer Oberflächenzelle berechnet werden können oder ob in einer DFT-Rechnung mit einem wenigen Lagen dicken *slab* die recht nahen Oberflächen eine zu starke Wechselwirkung mit den Defekten aufweisen.

Nach der Oberflächenleerstelle hat eine Leerstelle in der zweiten Lage den kleinsten Abstand zur Oberfläche. Dieser Defekt hat wie die Volumenleerstelle vier nächste Nachbaratome, von denen eines ein Oberflächenanion ist. Zwei Nachbarn finden sich in der zweiten Lage und das vierte Nachbaranion in der dritten Lage des *slabs*. Auf der volumenterminierten Oberfläche würde das exakt der Konfiguration einer Volumenleerstelle entsprechen. Auf der relaxierten Oberfläche ist aufgrund des *bucklings* das Nachbaratom in der Oberflächenlage weiter von der Leerstelle entfernt als die anderen Anionen und die Tetraedersymmetrie der Leerstelle damit gebrochen. Die Berechnung der elektronischen Struktur der nicht relaxierten Leerstelle ergibt für die Leerstellen auf GaAs und GaP drei Defektzustände knapp oberhalb des besetzten A_5-Oberflächenbands. Diese Niveaus sind hauptsächlich an den nächsten Nachbarn lokalisiert und den t_2-Defektzuständen der

Volumenleerstelle ähnlich. Im neutralen Ladungszustand sind sie mit insgesamt einem Elektron besetzt. Die Struktur der idealen Leerstelle in der zweiten Lage entspricht also prinzipiell der des Volumendefekts. Das zeigt auch die Berechnung der Bildungsenergie der Leerstellen in Abb. 4.7. Die Abb. zeigt E_f/N, die Bildungsenergie pro gebrochener Bindung mit $N = 3$ für die Oberflächenleerstellen und $N = 4$ für alle weiteren Defekte, um die unterschiedlich koordinierten Leerstellen besser vergleichen zu können. Man erkennt, daß die idealen Leerstellen in der zweiten Lage eine etwas geringere Bildungsenergie als der jeweilige Volumendefekt besitzen, während die Oberflächenleerstelle in der gewählten Darstellung etwas günstiger ist. Die Werte sind jedoch recht ähnlich und beinhalten neben der physikalischen Wechselwirkung von Defekt und Oberfläche auch die Superzelleneffekte, die bei der Berechnung eines Defekts in Zellen unterschiedlicher Größe und im Falle der Oberflächenzelle mit deutlicher reduzierter Symmetrie auftreten. Prinzipiell läßt sich jedoch offenbar die Bildungsenergie einer *nicht relaxierten* Leerstelle als Funktion der Koordination und eines anziehenden Term zwischen Oberfläche und Defekt beschreiben. Das zeigt auch der Vergleich mit den Werten für die Leerstellen in der dritten Lage. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Oberflächenleerstelle aufgrund ihrer geringeren Koordination immer günstiger ist als die oberflächennnahen und Volumenleerstellen. Thermodynamisch sind die Defekte nahe der Oberfläche daher nicht stabil. Sie sollten aber auf einer frisch präparierten Spaltfläche zumindest bei Raumtemperatur entsprechend der Dichte der Leerstellen im Volumen zu beobachten sein.

Das Bild ändert sich dramatisch, wenn man die Gleichgewichtsstruktur der Defekte berechnet. Hier wurde bereits für den Oberflächendefekt ein im Vergleich zur Volumenleerstelle sehr großer Energiegewinn diskutiert, der vor allem durch die Relaxation der Nachbaratome in der ersten Lage in das offene Volumen der Leerstelle bedingt ist. Die dort diskutierte größerer Beweglichkeit der Oberflächenatome zeigt sich auch bei der Leerstelle in der zweiten Lage, bei der das Nachbaranion in der Oberfläche ebenfalls sehr weit in die Leerstelle hineinrelaxieren kann. Die Galliumleerstelle in GaP gewinnt dabei 1.5 eV im Vergleich zu 1.0 eV für die Oberflächenleerstellen. Abb. 4.8 zeigt die relative Bildungsenergie von V_Ga auf GaP als Funktion der Position dieses Nachbaratoms in der Oberfläche. Man erkennt, daß es im Gleichgewicht fast die Ebene der zweiten Lage erreicht. Die Verschiebung im Vergleich zur nicht-relaxierten Leerstelle beträgt dabei 1.8 Å im Vergleich zu 2.3 Å für die Bindungslänge zwischen Atomen der ersten und zweiten Lage (siehe Ref. [138] für eine detaillierte Beschreibung der Grundzustandsgeometrie). Der Defekt im Grundzustand ist daher ein Komplex $\mathrm{P_{Ga}} - V_\mathrm{P}$ aus einer Leerstelle in der ersten und einem Antistrukturdefekt in der zweiten Lage. Die Abb. zeigt auch, daß die Leerstelle in der zweiten Lage nicht metastabil ist, da keine Barriere für den Übergang V_Ga zu $\mathrm{P_{Ga}} - V_\mathrm{P}$ existiert.

Mit diesem Übergang ist auch eine qualitative Änderung der elektronischen Struktur des Defekts verbunden: Während die ideale Leerstelle ähnlich dem Volumendefekt drei nahezu entartete t_2-artige Niveaus oberhalb des A_5-Oberflächenbands zeigt, zeichnet sich der Komplex durch zwei deutlich getrennte Zustände tief in der Bandlücke aus, von denen der energetisch tiefer liegende antisymmetrisch und zweifach besetzt und der andere symmetrisch und einfach besetzt ist. Der Defekt geht also vom einem Akzeptor zu einem amphoteren Charakter ähnlich dem Oberflächendefekt über.

Analoge Rechnungen für Leerstellen in der dritten Lage ergeben für den nicht relaxierten Defekt in GaP eine Bildungsenergie, die zwischen der der Leerstellen in der zweiten Lage und dem Volumendefekt liegt. Im GaP und GaAs *slab* können wieder drei t_2-Zustände oberhalb des besetzten Oberflächenbands identifiziert werden, die als Hin-

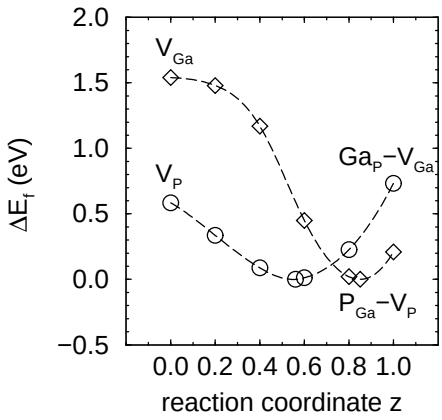


Abbildung 4.8: Potentialhyperfläche der Leerstellen in der zweiten Lage von GaP. Dargestellt ist die Differenz der Bildungsenergie ΔE_{f} der Defekte im Vergleich zur Grundzustandskonfiguration. Die Reaktionskoordinate z gibt den Position des Nachbaratoms P_1 der Galliumleerstelle bzw. Ga_1 der Phosphorleerstelle an. Für $z = 0$ befindet sich dieses Atom in der Ebene der Oberflächenanionen bzw. -Kationen und für $z = 1.0$ in der Ebene der Anionen bzw. Kationen der zweiten Lage.

weis auf den volumenartigen Charakter der Leerstellen interpretiert werden. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur wurden analog zum Vorgehen in der Volumenzelle die nächsten und übernächsten Nachbarn optimiert. Im Gegensatz zur Leerstelle in der zweiten Lage zeigen die Defekte dabei nur einen geringen Energiegewinn in der Strukturoptimierung, der quantitativ sehr ähnlich zu dem der Volumendefekte ist (Abb. 4.7). Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Leerstelle in der dritten Lage keine nächsten Nachbarn in der Oberflächenlage hat und daher nicht wie die beiden anderen Leerstellen in der Oberflächenzelle von der größeren Beweglichkeit der Oberflächenatome profitiert. Wie bei den Volumendefekten relaxierten die vier nächsten Nachbarn in Richtung der Leerstelle mit einem maximalen Effekt für das Atom in der zweiten Lage (GaAs 0.37 Å, GaP 0.16 Å). Auch zeigen die Defekte wie die Volumenleerstellen keine starke Änderung ihrer elektronischen Struktur durch die Relaxation: Die Lage der t_2-artigen Niveaus in der Bandlücke ändert sich nur wenig, so daß der Charakter eines dreifachen Akzeptors erhalten bleibt.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß die Leerstellen in der dritten Lage die wesentlichen strukturellen, elektronischen und energetischen Eigenschaften einer Kation-Volumenleerstelle zeigen. Die verbleibenden Differenzen der Bildungsenergie weisen auf eine schwache anziehende Wechselwirkung von Defekt und Oberfläche hin, sind aber zu einem kleineren Teil sicher auch auf die stark unterschiedlichen Superzellen und die reduzierte Symmetrie des *slabs* zurückzuführen. Insgesamt ergibt die Analyse der Kationleerstellen einen raschen Übergang vom Oberflächen- zum Volumendefekt: Bereits eine Leerstelle in der dritten Lage der (110)-Oberfläche zeigt die charakteristischen Merkmale der Volumenleerstelle.

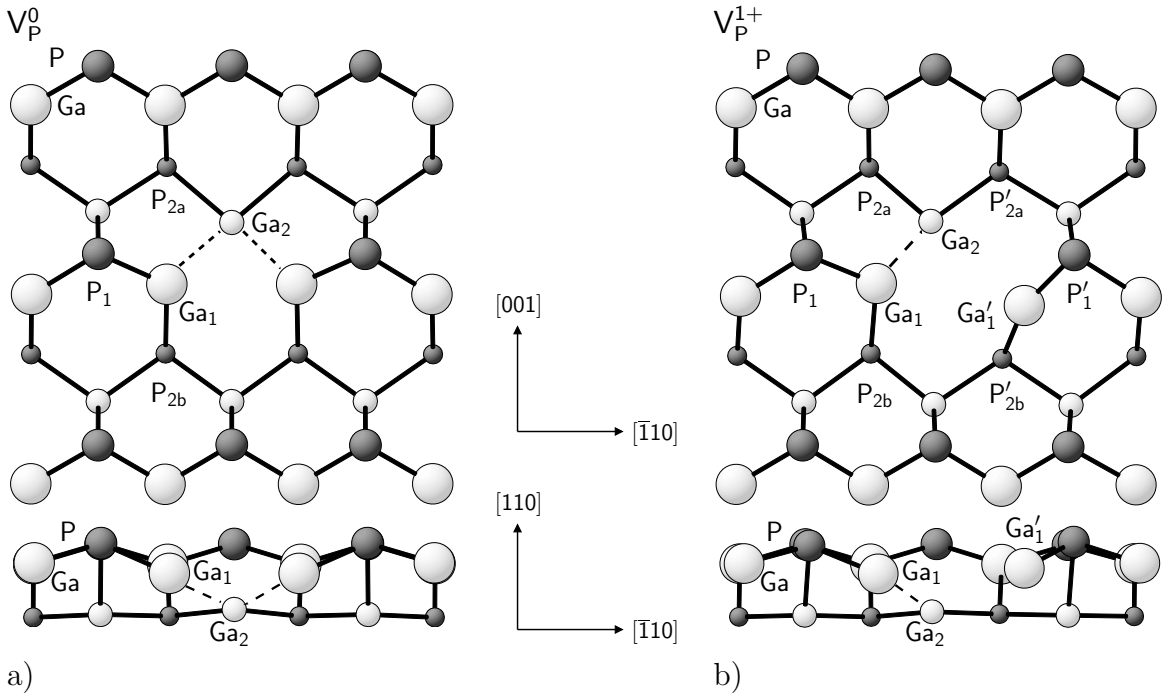


Abbildung 4.9: Atomare Relaxation der Phosphorleerstelle auf GaP im neutralen (a) und einfach positiven Ladungszustand (b).

4.2 Anionleerstellen

Analog zur Diskussion der Kationleerstellen sollen jetzt die atomare und elektronische Struktur der Anionleerstellen untersucht werden. Dabei wird außer den im vorherigen Abschnitt 4.1 untersuchten Materialien GaAs und GaP auch die Leerstelle auf InP diskutiert, da für dieses Material einige interessante experimentelle Ergebnisse existieren. Die Anionleerstellen auf GaAs sind experimentell und theoretisch genauer untersucht worden als die Kation-Oberflächenleerstellen und geben damit Gelegenheit zum Vergleich mit Literaturwerten.

4.2.1 Atomare Struktur

Die atomare Struktur der Anion-Oberflächenleerstelle ist in Abb. 4.9 am Beispiel von GaP im neutralen und positiven Ladungszustand dargestellt. Dabei ergeben sich die Bezeichnungen der Nachbaratome analog zur Kationleerstelle durch Invertierung der beiden Untergitter des Zinkblende-Kristalls: Die nächsten Nachbaratome sind Ga_1 bzw. In_1 in der ersten sowie Ga_2 bzw. In_2 in der zweiten Lage. Auch für die Bildung der Anionleerstelle müssen zwei Bindungen in der Oberfläche und eine Bindung zur zweiten Lage gebrochen werden. Die übernächsten Nachbarn werden mit $As_{1,2a,2b}$ bzw. $P_{1,2a,2b}$ bezeichnet. Im Unterschied zur Kationleerstelle zeigt die Anionleerstelle auf allen drei Materialien eine vom Ladungszustand abhängige Symmetrie der atomaren Struktur. Daher müssen die beiden Nachbarn Ga_1 bzw. In_1 im Falle der nicht-symmetrischen Relaxation unterschieden werden. Dafür wurden die Bezeichnungen Ga'_1 bzw. In'_1 für das in [$\bar{1}$10]-Richtung gelegene Atom gewählt. Entsprechendes gilt für die übernächsten Nachbarn $As_{1,2a,2b}$ bzw. $P_{1,2a,2b}$.

Im neutralen Ladungszustand zeigt der Defekt auf GaAs eine deutliche Relaxation der Nachbarn Ga_1 und Ga_2 (Tab. 4.7). Sie ist qualitativ mit der Relaxation der Nachbaratome von V_{Ga} vergleichbar und wie diese erhält sie die Symmetrie der (110)-Oberfläche.

Die Relaxation übernächster Nachbarn ist ähnlich wie bei V_{Ga} kleiner als 0.1 Å. Allerdings sind die Verschiebevektoren der Nachbaratome sowohl in [001] wie auch in [110]-Richtung deutlich kleiner als bei der Galliumleerstelle. Dies kann mit unterschiedlichen Konfiguration der Oberflächenatome As_1 und Ga_1 der nicht-relaxierten Leerstellen erklärt werden: Während die Nachbarn der Kationleerstelle entsprechend dem *buckling* der defektfreien Oberfläche oberhalb der Leerstelle sitzen, relaxieren die Nachbarn der Anionleerstelle aus einer Position unterhalb des Defekts. Daher ist das Volumen, das durch die drei Nachbarn aufgespannt wird, bei V_{Ga} wesentlich größer als bei V_{As}, und die Relaxation der Leerstelle resultiert in einer lokalen Zunahme des *buckling* und nicht in einer Abnahme wie bei V_{Ga}.

Der Vergleich der beiden Defekte zeigt auch, daß die verbleibenden Bindungen der nächsten Nachbarn nur wenig gedehnt oder gestreckt werden. Eine Ausnahme bilden bei den Leerstellen auf beiden Untergittern die Rückbindungen von As_2 bzw. Ga_2, die um jeweils 7 % gedehnt werden. Auch die Winkel der Rückbindungen entsprechen bei V_{As} mit 122.4° und 92.0° denen der defektfreien Oberfläche. Die Relaxation der Anionleerstelle kann daher wie die der Kationleerstelle mit einer Drehung der Nachbarn in der Oberflächenlage und einer Relaxation des Atoms As_2 in Richtung der beiden anderen Nachbarn beschrieben werden. Dabei verkürzen sich die Abstände der drei Nachbaratome im neutralen Ladungszustand auf 3.90 Å ($\mathrm{Ga}_1 - \mathrm{Ga}_1$) und 2.66 Å ($\mathrm{Ga}_1 - \mathrm{Ga}_2$). Während die beiden Oberflächenatome weiter entfernt sind als bei V_{Ga}, nähert sich Ga_2 den Nachbarn stärker als bei der Galliumleerstelle. Der Abstand ist vergleichbar mit dem minimalen Abstand in Galliummetall (2.39 Å, Unterabschnitt 3.1.1), was auf die Bildung von Gallium-Gallium-Bindungen zwischen erster und zweiter Lage hinweist. Dabei hängt dieser Abstand sehr stark vom Ladungszustand des Defekts ab: Betrachtet man ausschließlich die symmetrisch relaxierten Defekte, kann man Tab. 4.7 eine Zunahme um 0.4 Å vom einfach negativen zum einfach positiven Ladungszustand entnehmen, während der Abstand $\mathrm{Ga}_1 - \mathrm{Ga}_1$ praktisch unverändert bleibt. Offenbar begünstigt die Besetzung eines Defektniveaus den Aufbau der Gallium-Gallium-Bindungen. Allerdings muß bei der Betrachtung von V_{As}^{1+} beachtet werden, daß der symmetrisch relaxierte Defekt im Gegensatz zu V_{Ga}^{1+} nicht stabil ist. Abb. 4.9 b zeigt die Geometrie der Leerstelle im energetischen Minimum am Beispiel von GaP. Dabei relaxiert der Nachbar Ga_1 in einer quantitativ V_{Ga}^{1-} vergleichbaren Weise auf

GaAs	Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
V_{As}^0	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
Ga_1	0.35	-0.01	-0.34	0.7	1.3	–	–	122.4
	0.33	-0.15	-0.31 [194]	–	–	–	–	–
Ga_2	-0.46	–	0.19	–	–	7.3	0.1	92.0
	-0.36	–	0.17 [194]	–	–	–	–	–
As_1	0.09	0.00	-0.01	0.5	0.1	–	–	–
As_{2a}	-0.08	-0.10	0.05	–	0.1	0.2	6.9	–
As_{2b}	0.06	-0.01	0.02	–	–	0.0	0.0	–

Tabelle 4.6: Geometrie der neutralen Arsenleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaAs. Ga_1 und Ga_2 bezeichnen die nächsten Nachbarn der Leerstelle in der ersten und zweiten Lage des *slabs*; As_1 und $\mathrm{As}_{2a,b}$ die übernächsten Nachbarn in der ersten und zweiten Lage (Abb. 4.9 a). Die Bezeichnungen folgen der Notation in Tab. 4.1.

GaAs		$Ga_1 - Ga_1^{(\prime)}$	$Ga_1 - Ga_2$	$Ga_1' - Ga_2$
V_{As}^{-1}		3.93	2.50	–
		–	2.54 [90]	–
		3.78	2.51 [194]	–
V_{As}^{0}		3.90	2.66	–
		3.64	2.65 [194]	–
V_{As}^{+1}	sym.	3.96	2.91	–
		3.62	2.78 [194]	–
V_{As}^{+1}	asym.	4.64	2.55	4.10
		–	2.73 [90]	–

Tabelle 4.7: Abstände der nächsten Nachbarn der Arsenleerstelle auf GaAs. Der berechnete Abstand nächster Nachbarn in der orthorhombischen Volumenstruktur von Gallium beträgt 2.39 Å (Unterabschnitt 3.1.1).

Ga_2 zu, während Ga_1' aus der Leerstelle heraus in Richtung der übernächsten Nachbarn relaxiert. Es ergibt sich auf diese Weise ein Abstand $Ga_1 - Ga_2$, welcher der einfach negativ geladenen Leerstelle entspricht, während der Abstand $Ga_1' - Ga_2$ stark zunimmt. Der Vergleich der Gesamtenergien zeigt, daß diese asymmetrisch relaxierte Leerstelle für GaAs um 0.17 eV günstiger ist als die symmetrische Konfiguration.

Diese Ergebnisse für V_{As} lassen sich mit existierenden Rechnungen auf GaAs vergleichen. Lengel *et al.* [195] berechneten die Leerstelle in einem *tight-binding* Schema und erhalten eine Gleichgewichtsgeometrie, die durch eine Auswärtsrelaxation der beiden Atome Ga_1 von $0.7 - 0.8$ Å gekennzeichnet ist. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit der hier berechneten Relaxation überein, bei der die Oberflächennachbarn in jedem stabilen Ladungszustand nach innen relaxieren. Dagegen besteht eine qualitative Übereinstimmung mit den drei verfügbaren Dichtefunktionalrechnungen in der Näherung der lokalen Dichte [90, 183, 194, 196], die alle eine Einwärtsrelaxation von Ga_1 erhalten. Offenbar sind die Näherungen in der von Lengel *et al.* gewählten Methode zu grob, um den Defekt zu beschreiben. Allerdings zeigt auch der Vergleich der Dichtefunktionalrechnungen Unterschiede in der berechneten Geometrie der Leerstelle: Yi *et al.* [183] geben bei der Berechnung

GaAs	Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
V_{As}^{-1}	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
Ga_1	0.39	0.01	-0.38	0.3	2.1	–	–	121.2
	–	–	-0.34 [90]	–	–	–	–	–
	0.40	-0.08	-0.37 [194]	–	–	–	–	–
Ga_2	-0.64	–	0.27	–	–	11.9	0.6	84.8
	–	–	0.24 [90]	–	–	–	–	–
	-0.55	–	0.21 [194]	–	–	–	–	–
As_1	0.08	0.02	-0.01	-0.6	0.7	–	–	–
As_{2a}	-0.07	-0.15	0.03	–	-0.2	0.2	0.7	–
As_{2b}	0.06	0.00	0.03	–	–	0.0	-0.2	–

Tabelle 4.8: Geometrie der einfach negativ geladenen Arsenleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaAs. Die Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 4.1.

GaAs		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
V_{As}^{+1}	Ga_1	0.23	0.02	-0.27	0.1	-0.1	–	–	126.6
sym.		–	–	-0.3 [90]	–	–	–	–	–
		0.26	-0.16	-0.25 [194, 196]	–	–	–	–	–
	Ga_2	-0.30	–	0.11	–	–	3.7	-0.5	98.8
		-0.26	–	0.13 [194, 196]	–	–	–	–	–
	As_1	0.11	-0.02	0.00	1.9	0.1	–	–	–
	As_{2a}	-0.07	-0.07	0.06	–	0.4	-0.2	2.0	–
	As_{2b}	0.03	-0.02	0.00	–	–	0.1	0.3	–
V_{As}^{+1}	Ga_1	0.44	-0.17	-0.31	0.9	2.4	–	–	116.3
asym.		–	–	-0.29 [90]	–	–	–	–	–
	Ga_1'	-0.36	-0.82	-0.16	-4.8	-3.3	–	–	159.5
		–	–	-0.16 [90]	–	–	–	–	–
	Ga_2	-0.21	0.22	0.07	–	–	0.5,4.1	-0.5	101.6
	As_1	0.11	-0.09	-0.02	0.1	-0.2	–	–	–
	As_1'	0.06	-0.20	0.08	2.5	3.3	–	–	–
	As_{2a}	0.04	0.03	-0.02	–	0.0	-1.5	-0.5	–
	As_{2a}'	-0.16	0.14	0.12	–	0.5	0.0	4.0	–
	As_{2b}	0.11	-0.03	0.08	–	–	-0.5	0.1	–
	As_{2b}'	-0.07	0.01	-0.11	–	–	1.8	0.9	–

Tabelle 4.9: Geometrie der einfach positiv geladenen Arsenleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaAs. Die Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 4.1, wobei für die asymmetrisch relaxierte Leerstelle zusätzlich die Nachbarn in $[\bar{1}10]$-Richtung aufgeführt sind (Abb. 4.9 b).

des Defekts in einer (2×2) Oberflächenzelle und unter Ausnutzung des $\overline{\Gamma}$-Punkts zur **k**-Punkt Integration eine im Vergleich zu den vorliegenden Ergebnissen geringe Relaxation von 0.2 Å an. Wie bereits am Beispiel der Galliumleerstelle im Unterabschnitt 4.1.1 gezeigt wurde, sollte die im Vergleich geringe Größe der Oberflächenzelle keine gravierenden Auswirkungen auf die Relaxation der nächsten Nachbarn haben. Daher spielt vermutlich die ungenaue **k**-Punkt Summation eine wesentliche Rolle für die Diskrepanz der Ergebnisse.

Die Ergebnisse von Kim und Chelikowsky [194, 196] für den neutralen und einfach negativ geladenen Defekt sowie von Zhang und Zunger [90] für V_{As}^{1-} stimmen dagegen sehr gut mit unseren Resultaten überein (Tab. 4.6–4.8). Sie wurden in einer (2×4) [194, 196] bzw. einer (2×3) [90] Oberflächenzelle mit speziellen **k**-Punkten berechnet. Die verbleibenden Differenzen sind im Bereich der numerischen Genauigkeit der Methode. Die einfach positiv geladene Leerstelle zeigt ein weniger einheitliches Bild. Da die beiden Autorengruppen eine unterschiedliche Konfiguration der einfach positiv geladenen Leerstelle angeben, wurde V_{As}^{1+} sowohl mit als auch ohne die Spiegelsymmetrie der Oberfläche berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 4.9 zusammen mit den Literaturwerten angeführt. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Relaxationen für beide Konfigurationen sehr gut mit den veröffentlichten Ergebnissen übereinstimmen. Auch die von Zhang und Zunger angegebene Energiedifferenz von 0.16 eV zwischen den beiden Konfigurationen stimmt gut mit den hier berechneten 0.17 eV überein. Der Widerspruch bei der Berechnung der ener-

GaP		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
V_{P}^{0}	Ga_1	0.30	-0.06	-0.29	0.9	1.3	–	–	120.3
	Ga_2	-0.30	–	0.14	–	–	4.6	-0.1	98.6
	P_1	0.05	-0.02	0.01	0.7	0.2	–	–	–
	P_{2a}	-0.05	-0.06	0.03	–	-0.1	0.0	2.3	–
	P_{2b}	0.04	-0.02	0.01	–	–	-0.2	-0.3	–
V_{P}^{-1}	Ga_1	0.38	-0.02	-0.35	0.7	2.4	–	–	119.3
	Ga_2	-0.47	–	0.24	–	–	9.7	-0.3	90.8
	P_1	0.05	0.02	0.00	-0.6	0.7	–	–	–
	P_{2a}	-0.05	-0.08	0.00	–	-0.7	0.1	1.1	–
	P_{2b}	0.05	0.00	0.02	–	–	0.0	-0.6	–
V_{P}^{+1} sym.	Ga_1	0.17	-0.02	-0.22	0.0	-3.2	–	–	124.6
	Ga_2	-0.17	–	0.05	–	–	1.9	-1.8	103.7
	P_1	0.08	-0.04	0.00	2.3	0.3	–	–	–
	P_{2a}	-0.04	-0.04	0.04	–	0.2	-0.2	2.6	–
	P_{2b}	0.01	-0.03	0.00	–	–	-0.1	-0.2	–
V_{P}^{+1} asym.	Ga_1	0.38	-0.19	-0.28	1.3	2.1	–	–	115.1
	Ga_1'	-0.25	-0.61	-0.12	-4.5	-4.0	–	–	152.0
	Ga_2	-0.17	0.15	0.07	–	–	0.7,3.5	-1.3	103.0
	P_1	0.08	-0.10	-0.03	0.5	-0.4	–	–	–
	P_1'	0.08	-0.14	0.08	3.2	3.4	–	–	–
	P_{2a}	0.01	0.01	0.00	–	0.0	-0.3	-0.4	–
	P_{2a}'	-0.11	0.10	0.08	–	0.0	-0.3	5.5	–
	P_{2b}	0.08	-0.03	0.05	–	–	-0.7	-0.1	–
	P_{2b}'	-0.07	-0.01	-0.05	–	–	1.4	-0.1	–

Tabelle 4.10: Geometrie der Phosphorleerstelle auf der (110)-Oberfläche von GaP. Die Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 4.6 – 4.9, wobei sinngemäß As durch P zu ersetzen ist.

getisch günstigeren Konfiguration kann hier allein mit der Analyse der Geometrie nicht aufgeklärt werden. Es wird daher in den folgenden Abschnitten zu untersuchen sein, inwieweit sich die Ergebnisse in Bezug auf die elektronische Struktur und die Bildungsenergien unterscheiden.

Zusätzlich zur Arsenleerstelle auf GaAs wurden auch die Phosphorleerstellen auf GaP und InP berechnet. Während die Gleichgewichtsgeometrie für GaP wie für GaAs mit 8 Ry *cutoff* berechnet wurde, wurde für InP zum besseren Vergleich mit den Arbeiten von Moll [82] 10 Ry gewählt. Hier finden sich ebenfalls die drei stabilen Ladungszustände 1−, 0 und 1+, deren Relaxationen in den Tab. 4.10 und 4.11 aufgeführt sind. Dabei erweist sich wie auf GaAs die asymmetrisch relaxierte Leerstelle als Grundzustand von V_{P}^{1+}, während für die beiden anderen Ladungszustände die symmetrische Konfiguration günstiger ist. Auch die Relaxationen der Nachbaratome zeigen eine große Ähnlichkeit der drei Defekte. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Materialien, ist festzustellen, daß die Nachbaratome Ga_1 auf GaP die stärkste relative Relaxation zeigen, während die Atome In_1 auf InP weniger weit in die Leerstelle relaxieren. Dieses Ergebnis ist kon-

InP		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
V_{P}^{0}	In_1	0.33	-0.02	-0.30	0.8	1.4	–	–	122.0
	In_2	-0.29	–	0.15	–	–	4.0	-0.5	98.0
	P_1	0.09	0.02	0.00	0.3	0.5	–	–	–
	P_{2a}	-0.05	-0.07	0.02	–	0.0	0.2	1.6	–
	P_{2b}	0.04	-0.01	0.03	–	–	0.0	6.7	–
V_{P}^{-1}	In_1	0.40	0.01	-0.33	0.8	2.6	–	–	120.8
	In_2	-0.42	–	0.23	–	–	6.9	0.1	92.3
	P_1	0.08	0.06	0.01	-1.0	0.9	–	–	–
	P_{2a}	-0.05	-0.11	-0.01	–	-0.3	0.3	1.0	–
	P_{2b}	0.05	0.00	0.04	–	–	0.0	0.0	–
V_{P}^{+1} sym.	In_1	0.20	0.03	-0.23	0.4	-0.1	–	–	124.2
	In_2	-0.17	–	0.07	–	–	1.6	-1.2	103.1
	P_1	0.10	-0.04	-0.01	1.9	0.5	–	–	–
	P_{2a}	-0.03	-0.05	0.04	–	0.4	0.0	2.0	–
	P_{2b}	0.02	-0.03	0.02	–	–	0.0	0.1	–
V_{P}^{+1} asym.	In_1	0.38	-0.19	-0.25	1.2	0.0	–	–	116.2
	In_1'	-0.26	-0.64	-0.14	-3.8	-3.4	–	–	151.6
	In_2	-0.16	0.13	0.07	–	–	0.7,2.6	-0.8	103.0
	P_1	0.09	-0.09	-0.02	0.3	0.0	–	–	–
	P_1'	0.10	-0.15	0.05	2.7	2.7	–	–	–
	P_{2a}	0.02	0.00	0.01	–	0.0	-0.1	-0.2	–
	P_{2a}'	-0.08	0.10	0.05	–	0.3	-0.2	3.9	–
	P_{2b}	0.08	-0.01	0.07	–	–	-0.7	0.2	–
	P_{2b}'	-0.09	0.02	-0.06	–	–	1.6	0.3	–

Tabelle 4.11: Geometrie der Phosphorleerstelle auf der (110)-Oberfläche von InP. Die Bezeichnungen entsprechen denen von Tab. 4.6 – 4.9, wobei sinngemäß Ga durch In und As durch P zu ersetzen ist.

sistent mit dem Vergleich der defektfreien Oberflächen im Unterabschnitt 3.3.1, bei dem ebenfalls InP die im Vergleich zur Gitterkonstanten geringste Relaxation aufweist.

4.2.2 Elektronische Struktur der Defektzustände

Analog zur Analyse der elektronischen Struktur der Kation-Oberflächenleerstellen im Unterabschnitt 4.1.2 können jetzt auch die Defektzustände der Anionleerstellen auf GaAs, GaP und InP diskutiert werden. Dabei ist zu beachten, daß die prinzipielle Struktur des Defekts bezüglich der Zahl der gebrochenen Bindungen sowie der Anzahl und Symmetrie der Defektzustände auf beiden Untergittern gleich ist. Es sind also wieder drei Niveaus zu erwarten, die symmetrisch und antisymmetrisch bezüglich der Symmetrie der defektfreien Oberfläche sein können. Die möglichen Ladungszustände der Anionleerstellen ergeben sich analog zu denen der Kationleerstellen durch Abzählen der Elektronen in den hängenden Bindungen der drei Leerstellennachbarn Ga_1 bzw. In_1 und Ga_2 bzw. In_2 (Abb. 4.9): Ein neutrales Anion, das aus der Oberfläche entfernt wird, besitzt 5 Elektronen und gibt daher 3/4 Elektronen aus seinem besetzten Oberflächenzustand ab. Es verbleiben damit für die

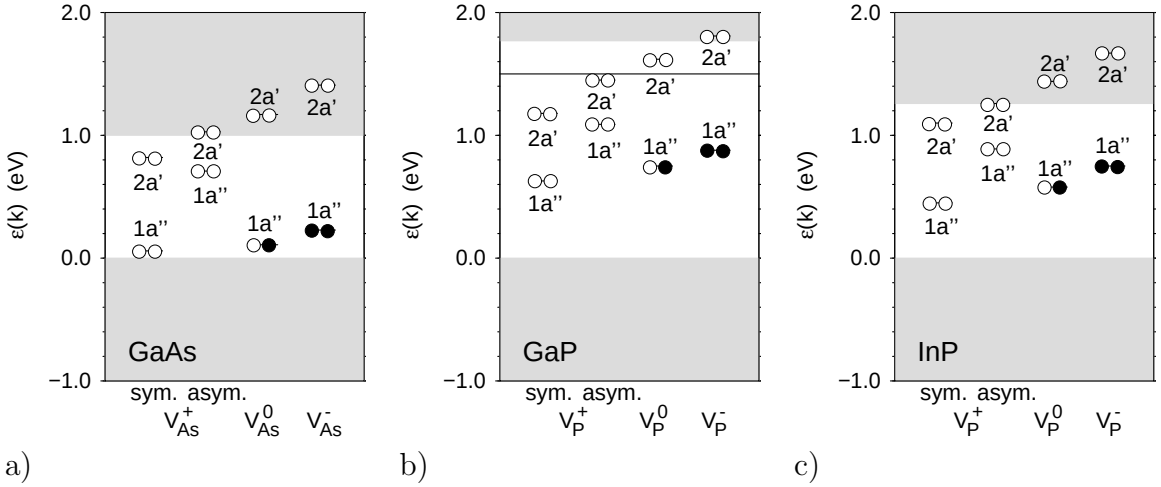


Abbildung 4.10: Defektniveaus der Anion-Oberflächenleerstellen auf GaAs (a), GaP (b) und InP (c). Die schematische Zeichnung zeigt die Valenz- und Leitungsbandkante sowie die beiden Defektniveaus $1a''$ und $2a'$ für die drei möglichen Ladungszustände. Dabei sind für die positiv geladenen Leerstellen die symmetrische und asymmetrische Konfiguration aufgeführt. Für GaP ist zusätzlich die Lage des C_3-Oberflächenbands angedeutet.

hängenden Bindungen der Nachbarn $3 \times 3/4 + 3/4 = 3$ Elektronen übrig. Falls die drei Defektniveaus nicht entartet sind, wird also im neutralen Ladungszustand das erste Niveau zweifach und das mittlere einfach besetzt sein. Damit sind wie bei der Kation-Oberflächenleerstelle zumindest die Ladungszustände $+1$, 0 und -1 zu erwarten. Tatsächlich ergibt sich aus den Rechnungen für die drei betrachteten Materialien, daß die Niveaus nicht entartet und daß alle weiteren Ladungszustände energetisch ungünstig sind.

Abb. 4.10 a zeigt die Lage der Defektniveaus relativ zur Valenzband-Oberkante für V_{As} auf GaAs. Das energetisch tiefste Niveau $1a'$ kann am unteren Ende des sp-Bandes identifiziert werden und liegt im neutralen Ladungszustand bei -7.0 eV. Aus der Isodichtefläche in Abb. 4.11 a kann man erkennen, daß der Zustand symmetrisch ist und eine Kombination von s- und p-Zuständen aller drei Nachbaratome darstellt. Im Bereich des sp-Bandes sind weitere Resonanzen zu finden, die einen ähnlichen Charakter zeigen.

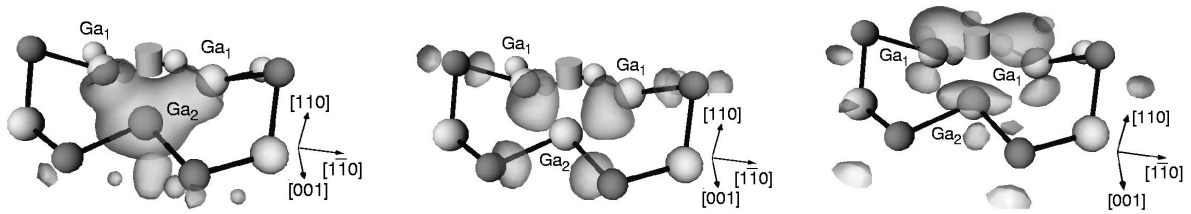
Der Defektzustand $1a''$ ist für GaAs im neutralen Ladungszustand in der Bandlücke bei 0.1 eV zu finden. Er ist wie im Fall der Kationleerstelle antisymmetrisch und durch die Kombination von p-Zuständen an den nächsten Nachbarn in der Oberflächenlage charakterisiert (Abb. 4.11 b). Weitere Anteile finden sich an übernächsten Nachbarn $\mathrm{As}_{2\mathrm{a}}$ in der zweiten Lage. Der Zustand $2a'$ findet sich oberhalb der Leitungsbandkante und mischt daher mit dem unbesetzten C_3-Oberflächenband. Aus der Abb. 4.11 c ist zu erkennen, daß er symmetrisch ist und sich hauptsächlich als π-artige Bindung der beiden Nachbarn Ga_1 darstellt. Aufgrund der Lage im Leitungsband ist seine Besetzung, die den Ladungszuständen -2 und -3 entsprechen würde, auch auf n-dotiertem Material nicht stabil.

Die energetische Lage der Defektniveaus ist abhängig vom Ladungszustand des Defekts und von der Symmetrie der Konfiguration des Grundzustands. Beschränkt man sich zunächst auf symmetrische Konfigurationen, so ist der Abb. 4.10 zu entnehmen, daß das Niveau $1a''$ mit zunehmender Besetzung in Richtung Leitungsbandkante wandert. Auch das Niveau $2a'$ folgt diesem Trend. Dabei ist aufgrund des Defektniveaus und der Variation der Geometrie der Leerstelle für die verschiedenen Ladungszahlen nicht eindeutig zu entscheiden, ob der Zustand $1a''$ bindenden oder antibindenden Charakter hat: Wie

man Tab. 4.7 entnehmen kann, variiert der Abstand $Ga_1 - Ga_1$ nur schwach mit der Besetzung, während der Abstand $Ga_1 - Ga_2$ mit zunehmender Besetzung kleiner wird. Allerdings ist das hauptsächlich auf die stärkere Relaxation des Nachbarn Ga_2 bei Besetzung von $1a''$ zurückzuführen. Das deutet darauf hin, daß die Anteile von $1a''$ an den beiden übernächsten Nachbarn die Rückbindungen von Ga_2 schwächen. Dagegen findet sich in der asymmetrischen Grundzustandskonfiguration der Leerstelle der Zustand $1a''$ im Vergleich zum neutralen Zustand deutlich nach oben verschoben. Offenbar zeigt die sich aufbauende Bindung $Ga_1 - Ga_2$ eine Wechselwirkung mit diesem Defektniveau. Diese Interpretation wird durch das Ergebnis gestützt, daß die asymmetrische Konfiguration nur im positiven Ladungszustand – also bei unbesetztem $1a''$ – energetisch günstiger als die symmetrische Konfiguration ist.

Der Vergleich der Defektniveaus von V_{As} auf GaAs mit den verfügbaren Literaturwerten zeigt ein uneinheitliches Bild. Die *tight binding* Rechnungen von Lengel *et al.* [195], die schon bei der Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie ein qualitativ anderes Ergebnis erhalten, stimmen auch in der elektronischen Struktur nicht überein. Sie berechnen zwei Defektniveaus in der oberen Hälfte der Bandlücke, die im neutralen Ladungszustand dreifach besetzt sind, und einen 2+ Ladungszustand als Grundzustand auf p-Material. Aufgrund der stark unterschiedlichen Geometrie ist dieses Ergebnis nicht mit der hier berechneten Struktur zu vergleichen. Yi *et al.* [183] finden ein einfach besetztes Niveau, das im neutralen Ladungszustand in der oberen Hälfte der Bandlücke sitzt und bei zweifacher Besetzung in die untere Hälfte relaxiert. Entsprechend geben sie an, daß die negativ geladene Leerstelle für alle Lage des Ferminiveaus günstiger sei als die neutrale. Eine bessere Übereinstimmung mit den hier vorliegenden Ergebnissen findet sich – wie schon bei der Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie – bei den besser konvergierten Rechnungen von Kim und Chelikowsky [194, 196] sowie Zhang und Zunger [90]. Kim und Chelikowsky geben für die symmetrisch relaxierte Leerstelle im positiven, neutralen und negativen Ladungszustand 0.06, 0.23 und 0.24 eV an. Diese Werte stimmen für die beiden geladenen Defekte sehr gut mit den hier berechneten Ergebnissen überein, während das Defektniveau der neutralen Leerstelle hier etwa 0.1 eV tiefer berechnet wird. Dennoch kann man die Übereinstimmung als gut bezeichnen. Der Vergleich der Ladungsdichten der Defektniveaus in den Ref. [194, 196] mit denen der Abb. 4.11 zeigt die Gleichartigkeit der Zustände in Bezug auf den Charakter und die Symmetrie. Zhang und Zunger geben das Defektniveau für die negativ geladenen Leerstelle mit 0.5 eV und für den symmetrisch relaxierten Defekt im positiven Ladungszustand mit 0.4 eV an. Ihre Werte liegen damit etwa 0.2 eV oberhalb der Ergebnisse dieser Arbeit und der von Kim und Chelikowsky. Die asymmetrisch relaxierte V_{As}^{1+} dagegen geben sie mit 0.7 eV in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit an. Bei dem Vergleich der Defektniveaus ist allerdings zu berücksichtigen, daß beide Autorengruppen keine Angaben über die von ihnen berechnete Bandlücke machen. Aus den Abb. in den Ref. [90, 194] ist zu entnehmen, daß für die Berechnung der Bildungsenergien jeweils die experimentelle Bandlücke angesetzt wurde. Eine entsprechende Skalierung der Defektniveaus in der Arbeit von Zhang und Zunger könnte die Unterschiede der Defektniveaus der symmetrisch relaxierten Defekte teilweise erklären.

Damit ergibt sich im Bezug auf die Geometrie und die elektronische Struktur für die neutrale und negativ geladene Leerstelle ein sehr einheitliches Bild aus dieser Arbeit und den beiden hinreichend konvergierten Dichtefunktionalrechnungen. Es bleibt allerdings zunächst noch der Widerspruch zwischen Kim und Chelikowsky einerseits und Zhang und Zunger und dieser Arbeit andererseits über die Symmetrie des Grundzustands im positi-



a) b) c)

Abbildung 4.11: Ladungsdichten der Defektzustände der neutralen Anionleerstelle auf GaAs. Die Isodichteflächen zeigen die Defektzustände $1a'$ (a), $1a''$ (b) und $2a'$ (c). Die Ladungsdichten sind $n = 0.5 \times 10^{-2}\,\text{Å}^{-3}$ (a,c) und $n = 1.0 \times 10^{-2}\,\text{Å}^{-3}$ (b). Die dunklen Kugeln stellen Arsen- und die hellen Galliumatome dar. Der Platz der Leerstelle ist mit einem kleinen grauen Zylinder markiert.

ven Ladungszustand. Kim und Chelikowsky [194] argumentieren, daß der asymmetrische Grundzustand bei Zhang und Zunger ein Artefakt der kleineren Einheitszelle und des kleineren *cutoffs* in [90] sei. Dieses Argument ist nicht schlüssig, da die Ergebnisse von Zhang und Zunger in dieser Arbeit mit der von Kim und Chelikowsky verwendeten (2×4) Zelle und bei einem höheren *cutoff* reproduziert werden können. Allerdings zeigt die Analyse der Potentialhyperfläche (PES) der Leerstelle, die im Zusammenhang mit der Simulation von STM-Bildern der Leerstelle im Abschnitt 5 am Beispiel von InP durchgeführt wird, daß die symmetrisch relaxierte Leerstelle metastabil ist. Tatsächlich gelingt es nicht, aus der symmetrischen Konfiguration heraus durch Aufheben der Symmetriebedingung den Grundzustand zu erreichen. Statt dessen ist es notwendig, den Abstand $\text{Ga}_1 - \text{Ga}_2$ bzw. $\text{In}_1 - \text{In}_2$ signifikant zu verringern, um die Metastabilität zu überwinden und den asymmetrischen Grundzustand zu erreichen. Die PES der positiv geladenen Anionleerstelle ist damit ein Beispiel für eine PES mit mehreren Minima. Insofern erscheint es plausibel, die unterschiedlichen Ergebnisse nicht der gewählten Methode und den numerischen Parametern anzulasten, sondern in einem nicht ausreichenden *mapping* des Konfigurationsraumes in Ref. [194, 196] zu vermuten.

Die Ergebnisse für GaP und InP sind analog zu denen für GaAs in den Abb. 4.10 b und c zusammengefaßt. Dabei ist zu beachten, daß für die Berechnung der Leerstelle auf InP ein *cutoff* von 15 Ry für die Berechnung der elektronischen Struktur des Defekts gewählt wurde. Die numerisch aufwendigere Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie erfolgt bei 10 Ry, die sich bei der Berechnung der Struktur der defektfreien Oberfläche als ausreichend erwiesen hatten. Der Grund für dieses Vorgehen liegt in der schlechten Konvergenz der Bandlücke mit dem *cutoff* bei diesem Material (Tab. 3.8). Bei 10 Ry liegt sie mit 1.63 eV noch oberhalb der experimentellen Bandlücke, während bei 15 Ry ein Wert berechnet wird, der mit den beiden anderen Materialien und dem bekannten Fehler der LDA konsistent ist. Daher kann man bei 15 Ry Ergebnisse erwarten, die mit denen auf GaAs und GaP vergleichbar sind.

Der Vergleich der Abb. 4.10 zeigt, daß die Lage der Defektniveaus auf den drei Materialien vergleichbar ist. Im Falle von GaP muß natürlich das Oberflächenband in der Bandlücke berücksichtigt werden, das die Identifikation von $2a'$ erschwert. Tatsächlich finden sich bei V_P auf GaP Mischzustände zwischen C_3 und $2a'$. Während für die Anionleerstelle auf InP keine Rechnungen publiziert wurden, wurde V_P auf GaP im Rahmen des *tight binding* berechnet: Daw und Smith [197] geben für die nicht relaxierte Leer-

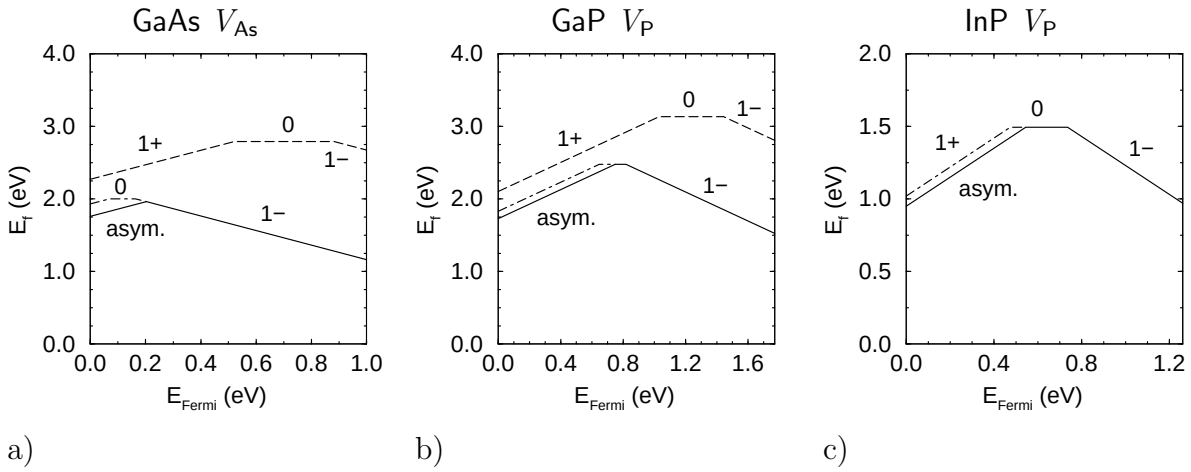


Abbildung 4.12: Bildungsenergie der Anion-Oberflächenleerstelle auf GaAs, GaP und InP als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter anionreichen Bedingungen. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die nicht-relaxierten und die durchgezogenen die für die relaxierten Leerstellen an. Die strichpunktierten Linien bezeichnen die Bildungsenergie der symmetrisch relaxierten Leerstellen. Die asymmetrisch relaxierten und positiv geladenen Defekte besitzen eine um 0.17 eV (GaAs), 0.10 eV (GaP) und 0.07 eV (InP) günstigere Bildungsenergie als die symmetrisch relaxierten Leerstellen. Die Rechnungen für GaAs und GaP wurden bei 8 Ry und die für InP bei 15 Ry *cutoff* durchgeführt.

stelle die Lage des höchsten besetzten Niveaus mit 1.0 eV an. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit für die nicht relaxierte Leerstelle, bei der 1.1 eV berechnet werden. Ein im Vergleich zu den *ab initio* Rechnungen qualitativ anderes Ergebnis berechnen Allen, Sankey und Dow [184], die drei tiefe Defektniveaus bei 1.1, 1.5 und 2.2 eV erhalten.

4.2.3 Bildungsenergie und Umladungsniveaus

Wie bei den Kationleerstellen der Oberfläche wurden auch für die Anionleerstellen die stabilen Ladungszustände in Abhängigkeit vom Ferminiveau und damit die Umladungsniveaus der Defekte berechnet. Die Abb. 4.12 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen für die drei Halbleiter. Die Rechnungen bestätigen, daß die Leerstellen nur bei Besetzung des $1a''$ Niveaus mit zwei, einem oder keinem Elektron und damit in den Ladungszuständen -1, 0 und $+1$ stabil sind. Alle anderen Ladungszustände besitzen eine höhere Bildungsenergie. Im Unterschied zur Kationleerstelle ändert sich die Lage der Umladungsniveaus stark, wenn man vom idealen zum relaxierten Defekt übergeht: So weist die ideale Leerstelle auf GaAs zwei Niveaus $E^{1+,0}_{\text{TL},V_{\text{Ga}}}$ und $E^{0,1-}_{\text{TL},V_{\text{Ga}}}$ in der oberen Hälfte der Bandlücke auf, während der strukturoptimierte Defekt ein einzelnes Niveau $E^{1+,1-}_{\text{TL},V_{\text{As}}}$ in der Nähe der Valenzbandkante zeigt. Die neutrale Störstelle ist hier nur stabil, wenn man die symmetriebrechende Relaxation des positiv geladenen Defekts nicht berücksichtigt. Auch bei der Anionleerstelle auf GaP wird diese Verschiebung der Umladungsniveaus in Richtung der Valenzbandkante berechnet. Allerdings hat sie wie auch die Leerstelle auf InP keinen negativen U Charakter, da der neutrale Defekt jeweils für einen kleinen Bereich des Ferminiveaus die geringste Bildungsenergie besitzt.

Die Lage der Umladungsniveaus der drei Halbleiter folgt dabei der Lage des $1a''$ Ni-

veaus relativ zu den Bandkanten, wie sie in Abb. 4.10 dargestellt ist: Auf GaAs liegt dieses Niveau nahe der Bandkante, während es bei GaP und InP etwa in der Bandmitte berechnet wird. Abb. 4.12 zeigt $E^{1+,1-}_{\mathrm{TL},V_{\mathrm{As}}}$ auf GaAs bei 0.25 eV in der unteren Hälfte der Bandlücke, während $E^{1+,0}_{\mathrm{TL},V_{\mathrm{P}}}$ auf GaP und InP ungefähr in der Mitte der Bandlücke zu finden ist. Alle drei Leerstellen sind damit wie die Kationleerstellen amphotere Defekte, die auf p- und n-dotiertem Material kompensierend wirken. Im Abschnitt 4.5 wird gezeigt, daß das berechnete Umladungsniveau der Phosphorleerstelle auf InP sehr gut mit experimentellen Daten übereinstimmt, die durch eine Kombination von STM-Untersuchungen und Photoelektronenspektroskopie gewonnen wurden [185].

Wie bei den Kationleerstellen besitzt die neutrale Leerstelle auf GaP eine höhere Bildungsenergie als der Defekt auf GaAs. Das ist konsistent mit der größeren Kohäsionsenergie von GaP (Tab. 3.3). Die analog zum Abschnitt 4.1.3 berechneten Quotienten $3/4\, E^{\mathrm{spin}}_{\mathrm{coh}}/E_{\mathrm{f}}$ betragen 1.12 (GaAs) und 1.10 (GaP) unter anionreichen bzw. 1.49 (GaAs) und 1.73 (GaP) unter kationreichen Bedingungen. Für die Anionleerstellen ist die Bildungsenergie daher deutlich geringer als die Energie, die zum Brechen von drei Bindungen im Volumen aufgewendet werden muß. Das gilt in noch deutlicherem Maße für die Leerstelle auf InP, bei der man für diese Quotienten 1.37 und 2.03 erhält.

4.2.4 Anionleerstellen im Volumen

Analog zum Vorgehen bei der Kationleerstelle wurde auch die Anionleerstelle in GaAs und GaP in einer einfach kubischen (sc) Superzelle mit 64 Atomen berechnet. Wie V_{Ga} besitzt auch der anionische Defekt vier nächste Nachbarn, die bei der idealen Leerstelle auf einem Tetraeder angeordnet sind. Daher sind auch hier ein symmetrisches a_1-Niveau und ein dreifach entartetes t_2-Niveau zu erwarten. Im Unterschied zur Galliumleerstelle liegt dieses Niveau allerdings nahe der Leitungsbandkante und kennzeichnet V_{As} und V_{P} als Donatoren. Im neutralen Ladungszustand tragen die hängenden Bindungen der vier Nachbaratome $4 \times 3/4 = 3$ Elektronen zur Besetzung der Defektzustände bei. Das tiefer liegende a_1-Niveau ist daher zweifach besetzt und die t_2-Zustände können jeweils ein Drittel Elektron aufnehmen. Analog zum Vorgehen bei V_{Ga} wurden die aufgrund der periodischen Randbedingungen aufgespaltenen t_2-Zustände gleichmäßig besetzt, um nach den Ergebnissen des Abschnitts 2.3 eine rasche Konvergenz der Bildungsenergie mit der Größe der Superzelle zu erreichen (Tab. 2.1). Tab. 4.12 zeigt die so ermittelten Ergebnisse zur Lage der a_1 und t_2-Zustände sowie die Bildungsenergie der Leerstelle zusammen mit einigen Werten aus Dichtefunktionalrechnungen, die mit Hilfe der Greensfunktion oder mit periodischen Randbedingungen durchgeführt wurden.

V_{As} im neutralen Ladungszustand besitzt ein a_1-Niveau deutlich unterhalb der Valenzbandkante, während das t_2-Niveau etwas oberhalb der Leitungsbandkante berechnet wird. Bei der optimierten Leerstelle, die durch eine deutliche Einwärtsrelaxation der Nachbaratome mit einen Gewinn an Bildungsenergie von 0.2 eV gekennzeichnet ist, findet sich der Zustand dann innerhalb der Bandlücke. Vergleicht man diese Werte mit den beiden Rechnungen der neutralen Leerstelle ohne periodische Randbedingungen, so erkennt man eine befriedigende Übereinstimmung für den idealen Defekt mit der Rechnung von Bachelet, Baraff und Schlüter [100]. Scheffler und Scherz [75] geben einen etwas höheren Wert an, allerdings für die auswärts relaxierte Leerstelle.

Der Vergleich der verschiedenen Literaturdaten zeigt, daß die Ergebnisse für die Gleichgewichtsstruktur der Arsenleerstelle qualitativ nicht übereinstimmen: Während Scheffler und Scherz [75] sowie Laasonen, Nieminen und Puska [189] eine leichte Auswärtsrelaxation

finden, geben Pöykkö, Puska und Nieminen [88] −3.7 % Einwärtsrelaxation an. In dieser Arbeit wird dagegen für die Anionleerstellen auf GaAs und GaP eine deutliche Einwärtsrelaxation berechnet. Tests für eine auswärts relaxierte Arsenleerstelle ergeben eine gegenüber dem idealen Defekt eine um 0.1 eV ungünstigere Bildungsenergie, wenn man analog zu dem Vorgehen in Ref. [75] nur die nächsten Nachbarn verschiebt und 3 % Relaxation annimmt. Für die Phosphorleerstelle existiert keine Barriere von einer nach außen relaxierten Konfiguration zur Gleichgewichtsgeometrie. Daher kann man darauf schließen, daß in Übereinstimmung mit Ref. [88] in einer 64-Atom Zelle eine Kontraktion der Nachbarn zu erwarten ist. Allerdings wären weitere Rechnungen in größeren Zellen notwendig, um die genaue Symmetrie und die Gleichgewichtslage des Defekts zu bestimmen.

Eine Besonderheit der Anionleerstellen ist der 3+ Ladungszustand, der erstmals von Northrup und Zhang [198] als stabil unter p-leitenden Bedingungen berechnet wurde. V_{As}^{3+} ist durch eine starke Auswärtsrelaxation der nächsten Nachbarn charakterisiert. Diese Verzerrung verschiebt den a_1-Zustand in die Bandlücke und ermöglicht eine günstige Bildungsenergie unter p-Dotierung. Die ideale Leerstelle ist dagegen im 1+ Zustand immer günstiger als der dreifach positiv geladene Defekt. In den hier durchgeführten Rechnungen in der 64-Atom Zelle kann das Ergebnis aus Ref. [198] reproduziert werden. Die Abb. 4.6 zeigt, daß das Umladungsniveau $E_{\mathrm{TL},V_{\mathrm{As}}}^{3+,1+}$ bei 0.4 eV berechnet wird, wobei das a_1-Niveau in der Mitte der Bandlücke zu finden ist. Darüber hinaus ist der Defekt auch in GaP stabil und zeigt in p-leitendem Material eine um 1.9 eV günstigere Bildungsenergie als

	Defekt	Zelle	Relax. (%)	a_1 (eV)	t_2 (eV)	E_{f} (eV)	Ref.
GaAs	V_{As}^{0}	64	ideal	-0.28	1.20	4.11	–
			-8.3	-0.81	0.91	3.93	–
	V_{As}^{3+}	64	23	0.51	1.60	1.91	–
	V_{As}^{0}	Greens.	ideal	-0.8	1.08	–	[100]
	V_{As}^{0}	Greens.	3.0	–	1.2	–	[75]
	V_{As}^{1+}	54	ideal	–	–	3.5	[21, 193]
	V_{As}^{0}	64	2.0	–	1.41	–	[189]
	V_{As}^{0}	64	-3.7	–	–	2.89	[88]
	V_{As}^{1+}	32	relax.	–	–	3.50	[191, 192]
	V_{As}^{3+}	32	ideal	–	–	3.3	[198]
	V_{As}^{3+}	32	23	1.1	–	1.8	[198, 199]
GaP	V_{P}^{0}	64	ideal	-0.09	1.71	4.66	–
			-6.1	-0.55	1.47	4.52	–
	V_{P}^{3+}	64	19.2	0.64	1.88	2.58	–

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Anion Volumenleerstellen in GaAs und GaP zusammen mit Vergleichswerten aus Dichtefunktionalrechnungen. Für Rechnungen mit periodischen Randbedingungen gibt die dritte Spalte die Zahl der Atome der Superzelle an. Rechnungen, die mit Hilfe der Greensfunktion durchgeführt wurden, sind markiert (Greens.). Für Rechnungen, bei denen die Relaxation des Gitters berücksichtigt wurde, gibt die Zahl in der vierten Spalte den symmetrieerhaltenden Anteil der Strukturoptimierung der nächsten Nachbarn in Prozent der Gitterkonstanten an. a_1 und t_2 sind die Positionen der Defektzustände relativ zur Valenzbandkante und E_{f} die Bildungsenergie unter anionreichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante.

die neutrale Leerstelle. Allerdings berücksichtigen diese Ergebnisse nicht den Fehler bei der Berechnung von E_f, der durch die Verwendung periodischer Randbedingungen bedingt ist. Nach den Ergebnissen des Abschnitts 2.4 wird die Bildungsenergie von V_P in der 64-Atom Zelle um etwa 0.1 eV im Vergleich zu einer unendlich großen Zelle unterschätzt (Tab. 2.2 und Abb. 2.5). Aus den Arbeiten von Makov und Payne [106] ist bekannt, daß für die Energie der Defekt-Defekt-Wechselwirkung eine quadratische Abhängigkeit vom Ladungszustand zu erwarten ist. Damit erhält man für die dreifach positiv geladenen Anionleerstelle eine Korrektur der Bildungsenergie von etwa 0.9 eV. Testrechnungen für V_P^{3+} in einer 256-Atom Zelle ergeben ein um 0.6 eV höheres E_f. Daher sollte das Umladungsniveau $E_{\mathrm{TL},V_\mathrm{P}}^{3+,1+}$ bei oder unterhalb der Valenzbandkante liegen. Im Fall von V_As liegt das Umladungsniveau $E_{\mathrm{TL},V_\mathrm{As}}^{3+,1+}$ tiefer in der Bandlücke. Dennoch ergibt eine analoge Abschätzung, daß der Stabilitätsbereich von V_As^{3+} zumindest sehr klein sein sollte und die Vorhersage aus Ref. [198] bezüglich der Stabilität der Leerstelle in Zweifel gezogen werden muß.

4.2.5 Anionleerstellen nahe der Oberfläche

Wie bei den Kationleerstellen im Unterabschnitt 4.1.5 wurden Anionleerstellen in verschiedenen Lagen der Oberflächen-Superzelle und damit der Übergang vom Oberflächen- zum Volumendefekt untersucht. Abb. 4.7 (S. 105) zeigt die Ergebnisse für die Bildungsenergie für die neutralen Defekte auf der Oberfläche und in der zweiten und dritten Lage des *slabs* zusammen mit Vergleichsdaten aus der 64-Atom Volumenzelle. Wie bei den Kationleerstellen zeigt sich dabei eine vergleichsweise geringe Abhängigkeit von E_f/N vom Abstand der Defekte zur Oberfläche für die idealen Leerstelle, während die strukturoptimierten Defekte in der Oberfläche und der zweiten Lage wesentlich günstiger sind als Anionleerstellen der dritten Lage oder im Volumen. Leerstellen beider Untergitter zeigen also eine anziehende Wechselwirkung mit der Oberfläche, wobei die Leerstellen in der dritten Lage sich bezüglich der Bildungsenergie und des Energiegewinns durch die Relaxation nicht mehr wesentlich von Volumenleerstellen unterscheiden.

Die Analyse der elektronischen Struktur und der atomaren Geometrie der Leerstellen in der dritten Lage bestätigt dieses Ergebnis: Bei beiden Materialien finden sich wie bei den Volumendefekten jeweils drei t_2-artige Defektzustände unterhalb der Leitungsbandkante. Die Berechnung der Gleichgewichtsstruktur ergibt, daß für die Nachbaratome in der dritten und vierten Lage eine etwa der Situation im Volumen entsprechende Verschiebung in Richtung der Leerstelle günstig ist. Das Nachbaratom in der zweiten Lage relaxiert im Unterschied dazu etwas in Richtung der Oberfläche. Trotz dieser etwas anderen Struktur entspricht der Gewinn an E_f mit 0.17 eV (GaAs) und 0.09 eV (GaP) sehr gut dem Wert aus der 64-Atom Zelle (0.19 eV und 0.14 eV).

Für die Leerstellen in der zweiten Lage ergeben dagegen die Rechnungen einen den Kationleerstellen ähnlichen Übergang zu einem Komplex aus Oberflächenleerstelle und Anion-Antistrukturdefekt in der zweiten Lage, $V_\mathrm{Ga} - \mathrm{As}_\mathrm{Ga}$ bzw. $V_\mathrm{Ga} - \mathrm{P}_\mathrm{Ga}$. Die Abb 4.8 (S. 107) zeigt wie für V_Ga die relative Bildungsenergie der Leerstelle als Funktion der Position des Anions am Beispiel von GaP. Der Abstand von der idealen Position auf der relaxierten Oberfläche zur Gleichgewichtslage etwas oberhalb der zweiten Lage beträgt 1.8 Å [138] und es findet wie bei V_Ga keine Barriere entlang der PES zwischen Leerstelle und Komplex. Der signifikante Gewinn an Bildungsenergie durch die Absenkung des Oberflächenkations wird begleitet von einer qualitativen Änderung der elektronischen Struktur der Defekte: Die nicht-relaxierten Leerstellen zeigen ähnlich den Volumendefekten drei t_2-

artige Niveaus unterhalb der Leitungsbandkante, die im neutralen Ladungszustand einfach besetzt sind. Dagegen weisen die Komplexe ein einfach besetztes, symmetrisches tiefes Niveau und einen nicht-besetzten, antisymmetrischen Zustand in der Nähe des C_3-Oberflächenbands auf. Im Unterschied zu den Volumenleerstellen und den Leerstellen in der dritten Lage sind diese Defekte also keine Donatoren mehr, sondern zeigen wie Leerstellen an der Oberfläche und der analoge Defekt des Kation-Untergitters einen amphoteren Charakter.

Insgesamt bestätigen die Rechnungen der Anionleerstellen unterhalb der Oberfläche das qualitative Bild, das im Unterabschnitt 4.1.5 gewonnen wurde: Die Bildungsenergie der Leerstellen wird im wesentlichen von der Zahl der gebrochenen Bindungen und von der Koordination der Nachbaratome bestimmt. Während die Leerstelle an der Oberfläche und in der zweiten Lage zwei bzw. einen Nachbarn in der Oberfläche besitzen, der nur zweifach koordiniert und damit sehr „beweglich“ ist, weisen Leerstellen ab der dritten Lage ausschließlich dreifach koordinierte Nachbarn auf und zeigen eine deutlich höhere Bildungsenergie sowie eine qualitativ andere elektronische Struktur. Der Übergang von Oberflächen- zum Volumendefekt ist bis auf kleine Differenzen also bereits in der dritten Lage abgeschlossen und die Rechnungen zeigen, daß ein Volumendefekt in der Nähe der Oberfläche in einer Superzelle typischer Größe mit guter Genauigkeit berechnet werden kann.

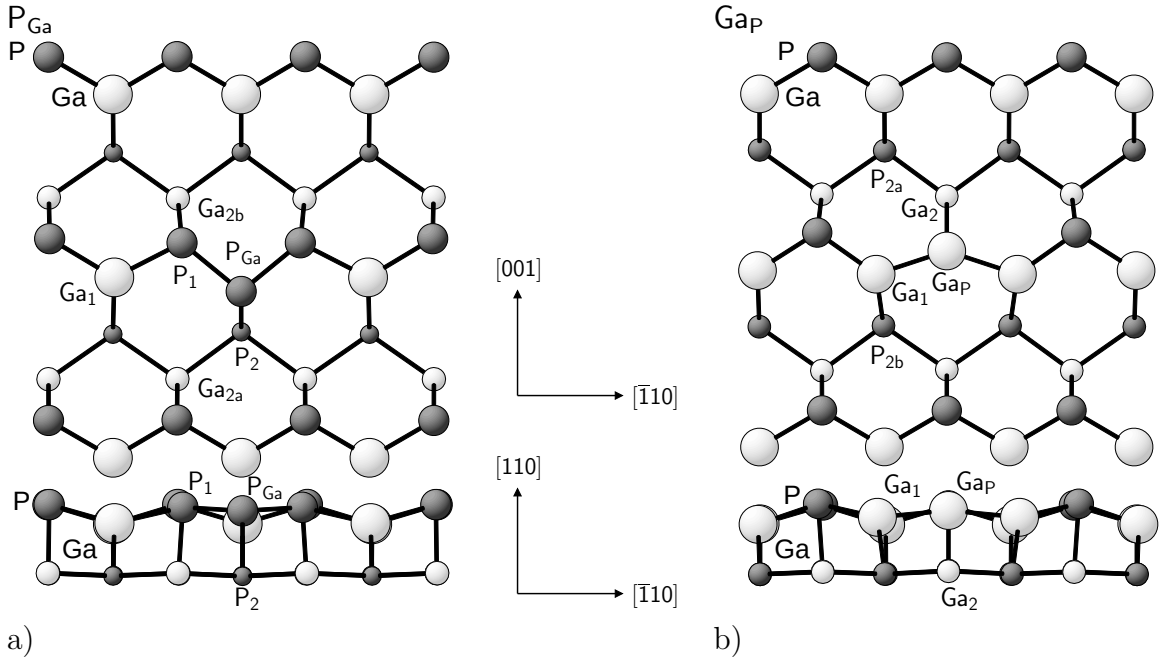


Abbildung 4.13: Atomare Relaxation der Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaP. (a) Phosphor- P_{Ga} (b) Gallium-Antistrukturdefekt Ga_P. Die Bezeichnungen der Nachbaratome entsprechen denen der Gallium- (P_{Ga}) und der Phosphorleerstelle (Ga_P) in den Abb. 4.1 (S. 92) und 4.9 (S. 108).

4.3 Antistrukturdefekte

Als zweite Gruppe von Punktdefekten an der Oberfläche wurden Antistrukturdefekte (*antisites*) auf beiden Untergittern berechnet. Antistrukturdefekte werden gebildet, wenn ein Atom eines Untergitters gegen eines des anderen Untergitters ausgetauscht wird. Die Situation ist für Defekte in der Oberflächenlage in Abb. 4.13 illustriert. Dabei ist zwischen dem kationischen Antistrukturdefekt Ga_{As} und dem anionischen Defekt As_{Ga} zu unterscheiden.

Anionen-Antistrukturdefekte werden beispielsweise in großer Zahl erzeugt, wenn Kristalle in der *molecular beam epitaxy* (MBE) bei niedrigen Temperaturen und unter Anionen-Überschuß gewachsen werden [200]. Dieses sogenannte *low temperature grown* (LTG) Material ist wegen seiner Eigenschaften (hoher elektrischer Widerstand und sehr kurze Lebensdauer von optisch angeregten Ladungsträgern) von technologischem Interesse beispielsweise als isolierende Schicht in Transistoren und für optoelektronische Bauelemente [201]. Aufgrund der hohen Konzentration von etwa $10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ *antisite*-artigen Defekten im Volumen sind diese Störstellen auch auf und nahe der Spaltfläche die dominierenden Punktdefekte. Sie können hier mit dem STM auf und unter der Oberfläche untersucht werden [202, 203, 204]. Im Unterabschnitt 5.4 werden diese Experimente im Vergleich zur Theorie diskutiert. Zuvor beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Aufklärung der atomaren und elektronischen Struktur von Antistrukturdefekten beider Untergitter auf und nahe der Oberfläche sowie dem Vergleich mit den bereits bekannten Eigenschaften der Antistrukturdefekte im Volumen.

4.3.1 Atomare Struktur der Oberflächen-Antistrukturdefekte

Analog zur Untersuchung der Leerstellen soll hier zunächst die atomare Struktur der Oberflächendefekte auf GaAs diskutiert werden. In Tab. 4.13 sind die Verschiebungen von As_{Ga} im neutralen Ladungszustand und seiner Nachbaratome As_1 und As_2 (Abb. 4.13 a) im Vergleich zur defektfreien Oberfläche aufgelistet. Da der Defekt formal durch Auffüllen einer Leerstelle mit einem Atom des komplementären Untergitters gebildet werden kann, folgen die Bezeichnungen der Nachbaratome denen der Kationleerstelle. Wie im Falle der Leerstellen ist die Relaxation des Defekts im wesentlichen auf die nächsten Nachbarn beschränkt. Die übernächsten Nachbarn Ga_1, Ga_{2a} und Ga_{2b} relaxieren weniger als 0.05 Å. Die Rechnungen geben keinen Hinweis auf einen Grundzustand, der nicht die C_{1h}-Symmetrie der Oberfläche zeigt. Der Antistrukturdefekt ist im Vergleich zu den Kationen der Oberfläche um 0.5 Å in $[00\bar{1}]$- und [001]-Richtung verschoben. Er liegt daher fast in der Ebene der Anionen und das *buckling* der Oberfläche ist lokal aufgehoben. Diese Relaxation führt zu einer deutlichen Streckung der Bindungen zu den Nachbaratomen und zu einem reduzierten Bindungswinkel im Vergleich zur Kationen-Anionen-Bindung der defektfreien Oberfläche. Der Abstand $As_{Ga} - As_1$ beträgt 2.46 Å im Vergleich zu 2.37 Å auf der relaxierten, defektfreien Oberfläche (Tab. 3.11) oder zu 2.49 Å in der Volumenstruktur von Arsen (Unterabschnitt 3.1.3). Die lokale Konfiguration des dreifach gebundenen Antistrukturdefekts ist mit derjenigen in der Volumenstruktur von Arsen vergleichbar (Abb. 3.2a), wobei der Bindungswinkel α_0 des Defekts mit 110.7° etwas größer ist als der in Arsen (97.7°). Damit folgt die Relaxation des Anion-Antistrukturdefekts den Tendenzen, die auch bei der defektfreien Oberfläche im Abschnitt 3.3 beobachtet wurden: Das Anion bevorzugt eine Konfiguration mit möglichst kleinem Bindungswinkel, bei der die *s*-artigen Anteile der Hybridisierung verstärkt werden können. Die Struktur von As_{Ga} wurde als Test noch einmal in der größeren (3×4) Oberflächenzelle berechnet. Die Position des Defektatoms und seiner nächsten Nachbarn unterscheiden sich dabei um weniger als 0.01 Å von den Ergebnissen der (2×4) Zelle. Dieser Test bestätigt das Ergebnis für die Konvergenz mit der Zellgröße, der im Abschnitt 4.1 für die Gallium-Oberflächenleerstelle durchgeführt wurde.

Tab. 4.14 faßt die wesentlichen Ergebnisse zur Charakterisierung des Gallium-Antistrukturdefekts Ga_{As} zusammen. Die Bezeichnungen der Nachbaratome wurden analog zu As_{Ga} denen der Anionleerstelle angeglichen. Während As_{Ga} nach außen relaxiert und deutlich gestreckte Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn bevorzugt, ergibt sich aus der Rechnung für Ga_{As} eine starke Relaxation von 0.64 Å in Richtung der Nachbarn Ga_1

GaAs	Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
As^0_{Ga}	-0.52	–	0.52	3.9	2.6	–	–	110.7
As_1	-0.07	-0.10	-0.06	0.6	-0.5	–	–	89.9
As_2	0.06	–	-0.04	–	–	0.5	-1.3	104.5

Tabelle 4.13: Geometrie des neutralen Arsen-Antistrukturdefekts As^0_{Ga} auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.13 a definiert und die der relativen Bindungslängen d_{ij} folgen denen der Notation der Leerstellen (Tab.4.1). α_a ist der Bindungswinkel von As_{Ga} mit As_1 und As_2, von As_1 mit Ga_1 und Ga_{2b} sowie von As_2 mit As_{Ga} und Ga_{2a}.

GaAs	Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	d_{22} (%)	d_{23} (%)	α_a (deg.)
Ga^0_{As}	-0.54	–	-0.34	-3.3	0.2	–	–	99.5
Ga_1	-0.06	0.22	0.18	-1.7	-8.5	–	–	125.6
Ga_2	-0.06	–	0.01	–	–	0.7	-0.1	115.6

Tabelle 4.14: Geometrie des neutralen Gallium-Antistrukturdefekts Ga^0_{As} auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.13 b definiert und die der relativen Bindungslängen d_{ij} folgen denen der Notation der Leerstellen (Tab.4.6). α_a ist der Bindungswinkel von Ga_{As} mit Ga_1 und Ga_2, von Ga_1 mit As_1 und As_{2b} sowie von Ga_2 mit Ga_{As} und As_{2a}.

und Ga_2. Dabei wird besonders die Bindung $Ga_{As} - Ga_1$ deutlich verkürzt. Sie beträgt 2.29 Å im Vergleich zu 2.37 Å auf der relaxierten, defektfreien Oberfläche (Tab. 3.11) und ist damit kürzer als der Abstand nächster Nachbarn in metallischem Gallium von 2.39 Å (Unterabschnitt 3.1.1). Der Tabelle ist weiter eine deutliche Verschiebung der Nachbarn Ga_1 in Richtung $[1\bar{1}0]$ und $[110]$ zu entnehmen, während das Nachbaratom in der zweiten Lage seine Position kaum ändert. Der Antistrukturdefekt nähert seine lokale Bindungskonfiguration also stärker als die Kationen der defektfreien Oberfläche der einer planaren sp^2-Hybridisierung an. Das zeigt sich auch in dem großen Bindungswinkel von 144.9° mit den beiden Nachbaratomen Ga_1 im Vergleich zu 118.5° des Arsenatoms auf der defektfreien Oberfläche (Tab. 3.11).

4.3.2 Elektronische Struktur der Defektzustände

Wie bei den Leerstellen lassen sich auch bei den Antistrukturdefekten mögliche Ladungszustände über das Abzählen der Elektronen in den Bindungen des Defekts abschätzen: Im Falle von As_{Ga} oder P_{Ga} tragen die drei Anionnachbarn jeweils 5/4 Elektronen zu den drei Bindungen des Defektatoms bei. Das Kation, das durch den Antistrukturdefekt ersetzt wurde, hat 3/4 Elektronen aus der hängenden Bindung eines Atoms As_1 mitgenommen. Für die hängende Bindung von As_{Ga} oder P_{Ga} bleiben also $5 - 3 \times 3/4 - 3/4 = 2$ Elektronen übrig. Folgt man dieser einfachen Überlegung, sollte ein voll besetzter Defektzustand zu erwarten sein. Falls sich die hängende Bindung energetisch oberhalb des A_5-Oberflächenbands liegt, ergeben sich die möglichen Ladungszustände zu +1 oder +2. Tatsächlich folgt aus der Analyse der DFT-Rechnungen, daß der Anion-Antistrukturdefekt auf beiden Materialien keine Defektzustände im Bereich der Bandlücke zeigt. Als Ergebnis der Analyse der Kohn-Sham-Eigenwerte von As_{Ga} erhält man den in Abb. 4.14 a im Ortsraum dargestellten Defektzustand, der im Vergleich zu den Defektzuständen der Leerstellen nur wenig lokalisiert ist: Er enthält Anteile der hängenden Bindung des Defektatoms und der p-artigen Oberflächenzustände der beiden Nachbaratome As_1. Dieser Mischzustand findet sich bei -0.6 eV und damit unterhalb des Oberflächenbands A_5. Weitere Defektzustände finden sich im Bereich von -8.4 eV in der Lücke zwischen s- und p-Band sowie im untersten Bereich des Valenzbands bei -12.3 eV. Sie zeigen einen s-artigen Charakter und sind am Defektatom und seinen Nachbarn lokalisiert.

Die Analyse der elektronischen Struktur des neutralen Defekts gibt also keinen Hinweis auf mögliche positive Ladungszustände des Arsen-Antistrukturdefekts. Tatsächlich zeigt die Berechnung der Bildungsenergie der Störstelle, daß der ein- oder zweifach po-

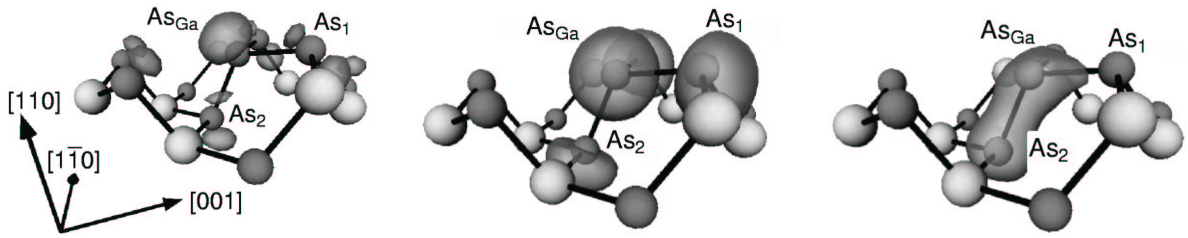


Abbildung 4.14: Ladungsdichten der Defektzustände des neutralen Anion-Antistrukturdefekts auf GaAs. (a) Defektzustand bei $-0.6\,\mathrm{eV}$; (b) $-8.4\,\mathrm{eV}$; (c) $-12.5\,\mathrm{eV}$. Die Ladungsdichten betragen jeweils $n = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{Å}^{-3}$. Die dunklen Kugeln stellen Arsen- und die hellen Galliumatome dar.

sitiv geladene Defekt für alle Werte von E_{Fermi} nicht stabil ist. $\mathrm{As_{Ga}}$ besitzt daher keine Umladungsniveaus in der Bandlücke. Anionische Antistrukturdefekte an der Oberfläche sind also keine elektrisch aktiven Defekte; sie haben keinen Einfluß auf die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche. Damit unterscheidet sich der Oberflächendefekt von den Antistrukturdefekten im Volumen und denen nahe der Oberfläche, die in den folgenden Unterabschnitten 4.3.4 und 4.3.5 als zweifache Donatoren berechnet werden.

Analog zu den Überlegungen für $\mathrm{As_{Ga}}$ kann man die Elektronen in den Bindungen von $\mathrm{Ga_{As}}$ an der Oberfläche abzählen: Das aus der Oberfläche entfernte Anion hinterläßt 3/4 Elektronen aus seinem A_5-Zustand. Damit stehen dem Antistrukturdefekt $3+3/4 = 15/4$ Elektronen zum Aufbau von drei Bindungen zu seinen Nachbarn mit je 5/4 Elektronen zur Verfügung. Die hängende Bindung sollte also im neutralen Ladungszustand leer bleiben und mögliche Ladungszustände des Defekts sind nach dieser Überlegung -1 und -2. In Abb. 4.15 ist dieser Defektzustand abgebildet. Er findet sich energetisch oberhalb des Oberflächenbandes C_3 bei 1.1 eV und ist wie die besetzte hängende Bindung von $\mathrm{As_{Ga}}$ nicht so stark lokalisiert wie die Defektzustände $1a''$ der Leerstellen. Die Analyse der elektronischen Struktur des Defekts ergibt weitere Resonanzen bei -0.5 und $-7.4\,\mathrm{eV}$. Wie bei dem anionischen Antistrukturdefekt $\mathrm{As_{Ga}}$ erweist sich die Besetzung der leeren hängenden Bindung als energetisch ungünstiger als der neutrale Ladungszustand. $\mathrm{Ga_{As}}$ besitzt ebenfalls keine Umladungsniveaus in der Bandlücke und bleibt für alle Positionen von E_{Fermi} elektrisch neutral.

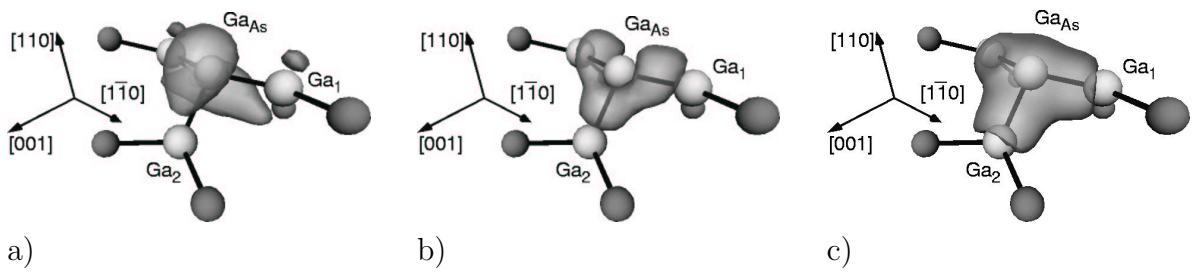


Abbildung 4.15: Ladungsdichten der Defektzustände des neutralen Kation-Antistrukturdefekts auf GaAs. (a) Defektzustand bei $+1.1\,\mathrm{eV}$; (b) $-0.5\,\mathrm{eV}$; (c) $-7.4\,\mathrm{eV}$. Die Ladungsdichten betragen jeweils $n = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{Å}^{-3}$. Die dunklen Kugeln stellen Arsen- und die hellen Galliumatome dar.

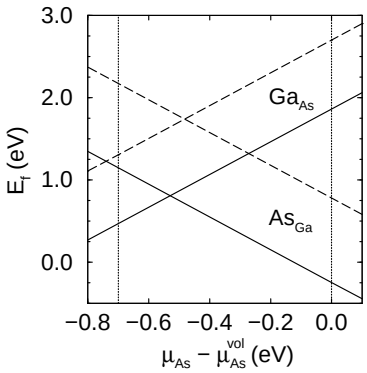


Abbildung 4.16: Bildungsenergie der Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaAs als Funktion des chemischen Potentials von Arsen μ_{As} für Ga- ($\mu_{\mathrm{As}} - \mu_{\mathrm{As}}^{\mathrm{vol}} = -0.7\,\mathrm{eV}$) und As-reiche ($\mu_{\mathrm{As}} - \mu_{\mathrm{As}}^{\mathrm{vol}} = 0.0\,\mathrm{eV}$) Bedingungen. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die idealen und die durchgezogenen die für die strukturoptimierten Defekte an.

Abb. 4.16 zeigt die Bildungsenergie der beiden Antistrukturdefekte bei Variation des chemischen Potentials von Arsen- zu Ga-reichen Bedingungen. Man erkennt bei beiden Defekten den deutlichen Energiegewinn durch die Strukturoptimierung von 1.03 eV ($\mathrm{As_{Ga}}$) und 0.84 eV ($\mathrm{Ga_{As}}$). Dabei ist über einen weiten Bereich des chemischen Potentials $\mathrm{As_{Ga}}$ günstiger als $\mathrm{Ga_{As}}$. Nur unter Ga-reichen Bedingungen besitzt der kationische Defekt eine geringere Bildungsenergie. Unter sehr As-reichen Bedingungen zeigt $\mathrm{As_{Ga}}$ ein negatives E_{f}. Die Oberfläche wird daher stabiler, wenn ein Kation durch ein Anion ausgetauscht wird. Testrechnungen einer (110)-Oberfläche, bei der alle Gallium- durch Arsenatome ausgetauscht werden, ergeben unter diesen Bedingungen in Übereinstimmung mit DFT-Ergebnissen von Moll *et al.* [83] eine um 0.19 eV günstigere Oberflächenenergie pro (1×1) Zelle als die im Unterabschnitt 3.3.3 berechneten 1.13 eV der nicht polaren Oberfläche. Dabei zeigt die Bandstruktur dieser Arsenbedeckten Oberfläche, daß die Oberflächenbänder außerhalb der Bandlücke liegen. Anionische Antistrukturdefekte sind daher auch in maximaler Konzentration an der Oberfläche elektrisch nicht aktiv.

4.3.3 Oberflächen-Antistrukturdefekte auf GaP und InP

Die Tab. 4.15 und 4.16 fassen die atomaren Strukturen der beiden Oberflächen-Antistrukturdefekte $\mathrm{P_{Ga}}$ und $\mathrm{Ga_P}$ auf GaP zusammen. Quantitativ und qualitativ zeigen die Defekte auf beiden Materialien sehr ähnliche Eigenschaften. $\mathrm{P_{Ga}}$ ist gegenüber den Kationen der Oberfläche um 0.2 Å weniger in [110]-Richtung verschoben als $\mathrm{As_{Ga}}$, während der Unterschied im *buckling* der defektfreien Oberfläche der beiden Materialien nur 0.1 Å ausmacht (Tab. 3.11 und 3.12). Auch nähert sich der kationische Defekt $\mathrm{Ga_P}$ seinen Nachbarn nicht so stark wie sein Pendant auf GaAs. Diese Differenzen sind etwas größer als die der neutralen Leerstellen, bei denen die Unterschiede in der Relaxation nächster Nachbarn kleiner als 0.1 Å sind (Tab. 4.1, 4.4, 4.6, 4.10).

Auf InP wurde der anionische Antistrukturdefekt berechnet, da zu diesem Defekt interessante experimentelle Daten vorliegen, die im Unterabschnitt 5.4 diskutiert werden. Wie bei den Leerstellen wurde der Defekt mit 15 Ry *cutoff* berechnet. Aus den Werten in Tab. 4.15 ist ersichtlich, daß die atomare Relaxation von $\mathrm{P_{In}}$ keine großen Differenzen zu den Ergebnissen auf GaAs und GaP zeigt. Der bemerkenswerteste Unterschied ist die geringere Relaxation in [110]-Richtung. Betrachtet man den Abstand des Defektatoms zu

		Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
		$\Delta[001]$	$\Delta[1\bar{1}0]$	$\Delta[110]$	d_{11}	d_{12}	d_{22}	d_{23}	α_a
		(Å)	(Å)	(Å)	(%)	(%)	(%)	(%)	(deg.)
GaP	P^0_{Ga}	-0.44	–	0.37	-0.2	-1.2	–	–	112.0
	P_1	-0.11	-0.15	-0.08	1.1	-0.4	–	–	92.1
	P_2	0.07	–	-0.02	–	–	1.2	-2.2	106.2
InP	P^0_{In}	-0.45	–	0.27	-9.2	-10.0	–	–	115.1
	P_1	-0.23	-0.34	-0.16	2.5	0.3	–	–	88.8
	P_2	0.19	–	0.04	–	–	1.5	-0.9	107.9

Tabelle 4.15: Geometrie des neutralen Phosphor-Antistrukturdefekts $P^0_{Ga,In}$ auf GaP und InP. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.13 a definiert und die der relativen Bindungslängen d_{ij} folgen denen der Notation der Leerstellen (Tab.4.4). α_a ist der Bindungswinkel von $P_{Ga,In}$ mit P_1 und P_2, von P_1 mit Ga_1, In_1 und Ga_{2b}, In_{2b} sowie von P_2 mit $P_{Ga,In}$ und Ga_{2a}, In_{2a}.

den Anionen der Oberfläche, $\Delta_{1t} - \Delta[110]$, erhält man 0.38 Å im Vergleich zu 0.19 Å auf GaP und 0.13 Å auf GaAs. Der anionische Antistrukturdefekt auf GaAs sitzt also wesentlich näher an der Oberfläche als die entsprechenden Defekte auf GaP und InP. Dieses Ergebnis ist interessant für die Interpretation der simulierten STM-Bilder im Unterabschnitt 5.4.

Analog zum Vorgehen auf GaAs wurden für die Defekte auf GaP und InP die elektronische Struktur analysiert. Die Rechnungen ergeben, daß die Bandlücke bei allen drei Antistrukturdefekten frei von Defektzuständen ist. Aus der Berechnung der Bildungsenergie der Defekte folgt weiter, daß P_{Ga}, P_{In} und Ga_P wie die Antistrukturdefekte auf GaAs nur im neutralen Ladungszustand stabil sind.

Von Allen und Dow [205] wurde 1982 vorgeschlagen, daß die Schottkybarriere von Kontakten der III-V-Halbleiter mit Metallen durch die Defektniveaus von Oberflächen-Antistrukturdefekten bestimmt sei. Ihre Analyse basiert auf einer empirischen *tight binding* Rechnung von kationischen und anionischen Antistrukturdefekten an der relaxierten Oberfläche ohne Metallbedeckung. Für beide Defekte finden die Autoren Niveaus in der Mitte der Bandlücke. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den hier vorgestellten Rechnungen überein, bei denen Ga_{As} und As_{Ga} keine Umladungsniveaus oder Kohn-Sham-Zustände in der Bandlücke zeigen. Die Berechnung der Antistrukturdefekte der freien Oberfläche mit

GaP	Verschiebungsvektoren			Bindungslängen				Winkel
	$\Delta[001]$	$\Delta[1\bar{1}0]$	$\Delta[110]$	d_{11}	d_{12}	d_{22}	d_{23}	α_a
	(Å)	(Å)	(Å)	(%)	(%)	(%)	(%)	(deg.)
Ga^0_P	-0.51	–	-0.16	0.0	4.9	–	–	98.2
Ga_1	-0.10	0.24	0.19	-1.7	2.0	–	–	126.3
Ga_2	-0.06	–	0.03	–	–	0.9	-0.5	115.5

Tabelle 4.16: Geometrie des neutralen Gallium-Antistrukturdefekts Ga^0_P auf GaP in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.13 b definiert und die der relativen Bindungslängen d_{ij} folgen denen der Notation der Leerstellen (Tab.4.10). α_a ist der Bindungswinkel von Ga_P mit Ga_1 und Ga_2, von Ga_1 mit P_1 und P_{2b} sowie von Ga_2 mit Ga_P und P_{2a}.

Hilfe der Dichtefunktionaltheorie liefert also keine Erklärung für die Bildung der Schottkybarrieren. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß sich die elektronische Struktur der Defekte bei der Bedeckung der Oberfläche mit Metallen stark ändern kann. Zur Analyse dieses Problems wären daher weitere Rechnungen erforderlich. Außerdem ist in diesem Zusammenhang zu beachten, daß das Ferminiveau von Metall-Halbleiter-Kontakten auch von Defekten in der Nähe der Oberfläche beeinflußt werden kann. Die elektronische Struktur von Antistrukturdefekten im Volumen und nahe der Oberfläche wird in den folgenden Unterabschnitten 4.3.4 und 4.3.5 diskutiert. Eine quantitative Analyse der Konzentration von Punktdefekten im thermodynamischen Gleichgewicht, die eine Abschätzung der Rolle von Punktdefekten bei der Einstellung der Oberflächen-Ferminiveaus erlaubt, wird im Abschnitt 4.5 vorgestellt.

4.3.4 Antistrukturdefekte im Volumen

Wie die Leerstellen wurden auch Antistrukturdefekte beider Untergitter von GaAs in der 64-Atom Volumenzelle berechnet, um Daten für den Vergleich mit den Oberflächendefekten und mit Antistrukturdefekten nahe der Oberfläche bereitzustellen. Analog zum Vorgehen in den Unterabschnitten 4.1.4 und 4.2.4 wurden dabei nur die symmetrieerhaltende Volumenkontraktion bzw. Expansion der Nachbarn des Defekts berücksichtigt, die wie bei den Leerstellen den überwiegenden Anteil der strukturellen Optimierung ausmacht. Aus der Modellrechnung im Anhang A.3 erhält man für die Antistrukturdefekte im Volumen zwei a_1 und zwei t_2-Zustände mit insgesamt 6 Elektronen für $\mathrm{Ga_{As}}$ und 10 Elektronen für $\mathrm{As_{Ga}}$. Die DFT-Rechnungen ergeben, daß das höchste besetzte Niveau des kationischen Defekts ein im neutralen Ladungszustand vierfach besetzter t_2-Zustand ist, während der anionische Antistrukturdefekt einen zweifach besetzten a_1-Zustand in der Bandlücke aufweist. Tabelle 4.17 enthält die Lage dieser Niveaus in der Bandlücke und die Bildungsenergien der neutralen Antistrukturdefekte unter As-reichen Bedingungen zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur. Das t_2-Niveau von $\mathrm{Ga}^0_{\mathrm{As}}$ findet sich bei 0.2 eV und damit etwas höher als bei der Greensfunktions-Rechnung von Scheffler und Scherz [75]. Die im Vergleich zur Arsenleerstelle kleine Relaxation der nächsten Nachbarn ändert die Lage dieses Niveaus kaum und resultiert in einem geringen Gewinn an Bildungsenergie von 0.01 eV. Scheffler und Scherz [75] geben eine leichte Auswärtsrelaxation als Gleichgewichtsgeometrie an. Dieses Ergebnis ist wie bei V_{As} qualitativ verschieden von den hier berechneten Werten, während die in derselben Gruppe mit periodischen Randbedingungen berechnete Bildungsenergie befriedigend übereinstimmt. Als dritten Vergleichswert führt die Tab. die Rechnung von Zhang und Northrup [191, 192] an, die wie bei der Galliumleerstelle in der vergleichsweise kleinen 32-Atom Zelle in einem recht hohen Wert resultiert.

Durch die Besetzung des t_2-Zustands mit maximal zwei zusätzlichen Elektronen erhält man die Ladungszustände $\mathrm{Ga}^{1-}_{\mathrm{As}}$ und $\mathrm{Ga}^{2-}_{\mathrm{As}}$, deren Bildungsenergie in Abb. 4.17 dargestellt ist. Für den relaxierten Defekt zeigt die Abb. zwei dicht beieinander liegende Umladungsniveaus im unteren Drittel der Bandlücke. Für den idealen Defekt geben Baraff und Schlüter [101] mit Hilfe der Greensfunktion diese Umladungsniveaus mit $E^{0,1-}_{\mathrm{TL,Ga_{As}}} = 0.3\,\mathrm{eV}$ und $E^{1-,2-}_{\mathrm{TL,Ga_{As}}} = 0.6\,\mathrm{eV}$ an. Diese Rechnungen korrigieren die zu kleine LDA-Bandlücke mit dem *scissor operator*, so daß diese Werte im Vergleich zu Abb. 4.17 etwa mit dem Faktor 2/3 multipliziert werden können. Pöykö, Puska und Nieminen [206] berechnen ebenfalls in guter Übereinstimmung das Umladungsniveau für den relaxierten und zweifach negativ geladenen Defekt bei 20 % der Bandlücke.

Die Nachbaranionen von As_{Ga} im neutralen Ladungszustand relaxieren in Übereinstimmung mit den verfügbaren DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen nach außen mit einem im Vergleich zu Ga_{As} großen Gewinn an Bildungsenergie von 0.3 eV (Tab. 4.17). E_f ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Zhang und Northrup [191, 192], Landman *et al.* [209, 210] sowie Schick, Morgan und Papoulias [94]. Dagegen geben Scherz und Scheffler [21, 193] wie bei der Galliumleerstelle einen wesentlich höheren Wert an, während Bonapasta und Gianozzi [190] für beide Defekte eine vergleichsweise kleine Bildungsenergie berechnen.

Der Ladungszustand des Defekts wird von einem a_1-Niveau in der Mitte der Bandlücke bestimmt. Im Unterschied zu Baraff und Schlüter [101], die für den idealen Defekt nur einen sehr kleinen Stabilitätsbereich an der Leitungsbandkante finden, zeigt die Abb. 4.17 das Umladungsniveau $E^{1+,0}_{TL,As_{Ga}}$ etwa in der Mitte der Bandlücke. Pöykö, Puska und Nieminen [206] berechnen das Umladungsniveau bei 60 % der Bandlücke in guter Übereinstimmung mit Abb. 4.17. Auch wenn die verschiedenen Rechnungen wie bei den Leerstellen nicht exakt die gleichen Ergebnisse zeigen, so stimmen sie doch qualitativ darin überein, daß Ga_{As} ein zweifacher Akzeptor und As_{Ga} ein zweifacher Donator ist. Das unterscheidet die Antistrukturdefekte im Volumen von den Defekten an der Oberfläche, die keine Umladungsniveaus in der Bandlücke aufweisen.

	Defekt	Zelle	Relax. (%)	a_1 (eV)	t_2 (eV)	E_f (eV)	Ref.
GaAs	Ga^0_{As}	64	ideal	–	0.21	3.41	–
			-1.2	–	0.17	3.40	–
	Ga^0_{As}	Greens.	1.0	–	0.1	–	[75]
	Ga^0_{As}	54	ideal	–	–	3.0	[21, 193]
	Ga^0_{As}	32	relax.	–	–	3.79	[191, 192]
	As^0_{Ga}	64	ideal	0.68	–	1.84	–
			5.6	0.58	–	1.53	–
	As^0_{Ga}	Greens.	-1.0	0.7	–	–	[75]
	As^0_{Ga}	54	ideal	0.63	–	–	[76, 207, 208]
	As^0_{Ga}	54	4	0.25	–	–	[207, 208]
	As^0_{Ga}	54	ideal	–	–	4.2	[21, 193]
	As^0_{Ga}	32	relax.	–	–	1.45	[191, 192]
	As^0_{Ga}	64	relax.	0.9	–	1.5	[209, 210]
	As^0_{Ga}	64	6.2	–	–	0.77	[190]

Tabelle 4.17: Ergebnisse der Antistrukturdefekte im Volumen von GaAs zusammen mit Vergleichswerten aus Dichtefunktionalrechnungen. Für Rechnungen mit periodischen Randbedingungen gibt die dritte Spalte die Zahl der Atome der Superzelle an. Rechnungen, die mit Hilfe der Greensfunktion durchgeführt wurden, sind markiert (Greens.). Für Rechnungen, bei denen die Relaxation des Gitters berücksichtigt wurde, gibt die Zahl in der vierten Spalte den symmetrieerhaltenden Anteil der Strukturoptimierung der nächsten Nachbarn in Prozent der Gitterkonstanten an. a_1 und t_2 sind die Positionen der Defektzustände relativ zur Valenzbandkante und E_f die Bildungsenergie unter anionreichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante.

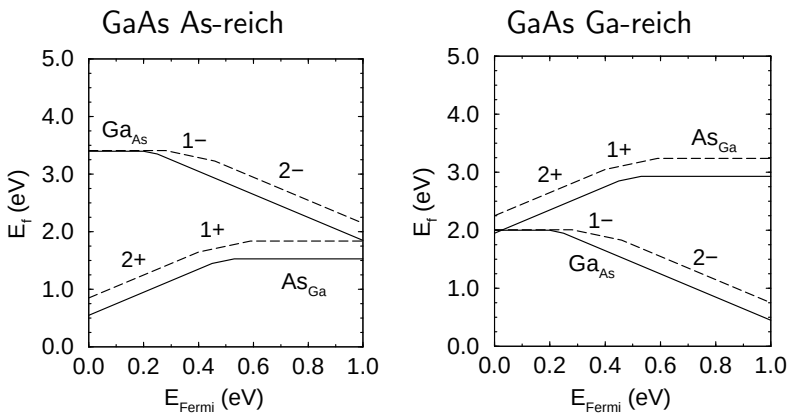


Abbildung 4.17: Bildungsenergie der Volumen-Antistrukturdefekte in GaAs als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter As- und Ga-reichen Bedingungen in der 64-Atom Zelle. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die nicht-relaxierten und die durchgezogenen die für die relaxierten Defekte an.

4.3.5 Antistrukturdefekte nahe der Oberfläche

Nachdem die wesentlichen Eigenschaften der Antistrukturdefekte auf der Oberfläche und im Volumen berechnet wurden, sollen jetzt die Antistrukturdefekte nahe der Oberfläche und damit der Übergang vom Oberflächen- zum Volumendefekt untersucht werden. Abb. 4.18 zeigt die Bildungsenergie pro Nachbar, E_{f}/N, für den kationischen und anionischen Defekt an der Oberfläche und in der zweiten und dritten Lage zusammen mit den Ergebnissen für die Volumendefekte aus dem vorherigen Unterabschnitt 4.3.4. Man erkennt wie bei den Leerstellen (Abb. 4.7) für die idealen Defekte eine vergleichsweise geringe Abhängigkeit dieser Größe vom Abstand der Defekte zur Oberfläche. Pro Nachbaratom ist $\mathrm{Ga_{As}}$ an der Oberfläche etwas ungünstiger als der Antistrukturdefekt im Volumen, während $\mathrm{As_{Ga}}$ ein geringeres E_{f}/N zeigt. Dabei ist die Bildungsenergie der Oberflächen-Antistrukturdefekte allerdings immer günstiger als die der Defekte nahe der Oberfläche oder im Volumen. Antistrukturdefekte unterhalb der Oberfläche sind wie die entsprechenden Leerstellen metastabile Störstellen.

Die Berechnung der Bildungsenergie unter Berücksichtigung der Relaxation zeigt, daß $\mathrm{Ga_{As}}$ nahe der Oberfläche wie der Defekt im Volumen nur einen sehr kleinen Energiegewinn aufweist. Die Nachbarkationen der Defekts in der dritten Lage relaxieren weniger als 0.04 Å (dritte Lage) und 0.06 Å (zweite Lage). Der anionische Antistrukturdefekt in der zweiten und dritten Lage gewinnt jeweils 0.37 eV durch die Strukturoptimierung im Vergleich zu 0.31 eV im Volumen. Erst der Defekt in der Oberfläche unterscheidet sich stark von Antistrukturdefekten nahe der Oberfläche. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung zu einer DFT-Rechnung von Capaz, Cho und Joannopoulos [211], die in einer (2×2) Zelle beim Übergang von der dritten zur zweiten Lage $\Delta E_{\mathrm{f}}/N = 0.02\,\mathrm{eV}$ und für den Oberflächendefekt $\Delta E_{\mathrm{f}}/N = 0.64\,\mathrm{eV}$ berechnen. Wie bei den Oberflächen-Antistrukturdefekten bereits diskutiert wurde, zeigt sich unter Arsenreichen Bedingungen die Instabilität der (110)-Oberfläche gegen eine komplette Arsenbedeckung. Die Bildungsenergie der Antistrukturdefekte der beiden Untergitter konvergiert also noch rascher als die der Leerstellen mit dem Abstand zur Oberfläche und unterscheidet sich bereits ab der zweiten Lage nicht mehr wesentlich von derjenigen der Volumendefekte.

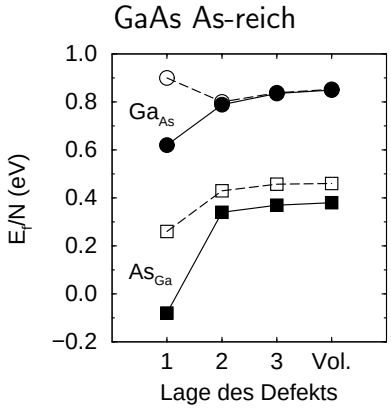


Abbildung 4.18: Bildungsenergie der oberflächennahen Antistrukturdefekte in GaAs. Dargestellt ist jeweils die Bildungsenergie E_f/N der neutralen Defekte unter anionreichen Bedingungen als Funktion der Koordinationszahl N für die Defekte an der Oberfläche ($N = 3$) sowie in der zweiten und dritten Lage und in der 64-Atom Volumenzelle (jeweils $N = 4$). Die Linien dienen zur Orientierung und verbinden die idealen (offene Symbole) und die strukturoptimierten Defekte (gefüllte Symbole).

Dabei zeigt auch die elektronische Struktur der oberflächennahen Störstellen eine gute Übereinstimmung mit der im Volumen: $\mathrm{As_{Ga}}$ in der zweiten und dritten Lage ist durch ein im neutralen Ladungszustand zweifach besetztes a_1-Niveau in der Bandlücke charakterisiert und $\mathrm{Ga_{As}}$ zeigt wie der Volumendefekt drei t_2-artige Zustände mit insgesamt 4 Elektronen oberhalb des besetzten A_5-Oberflächenbands. Daraus kann man schließen, daß die Defekte bereits ab der zweiten Lage die für die Volumendefekte charakteristischen Merkmale eines Donors bzw. Akzeptors aufweisen. Für $\mathrm{As_{Ga}}$ wurde das bereits durch die Rechnungen von Capaz, Cho und Joannopoulos [211] gezeigt.

Dieses Ergebnis ist für die Interpretation von zwei XSTM-Experimenten auf LTG-GaAs interessant, bei denen oberflächennahe Defekte auf Spaltflächen untersucht wurden. Feenstra, Woodall und Pettit [202] finden bei tunnelspektroskopischen Messungen auf p- und n-dotiertem GaAs ein relativ breites Maximum von Zuständen 0.5 eV oberhalb der Valenzbandkante. Grandidier *et al.* [203] messen in einem ähnlichen Experiment auf undotiertem LTG-InGaAs ein Maximum 0.15 eV unterhalb der Leitungsbandkante bei 0.75 eV. Die beiden Ergebnisse werden von den Autoren als das Donatorniveau eines volumenartigen Antistrukturdefekts in den ersten Lagen der Spaltfläche interpretiert. Beide Werte stimmen sehr gut mit hier berechneten Werten von $E^{2+,1+}_{\mathrm{TL,As_{Ga}}} = 0.45\,\mathrm{eV}$ und $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,As_{Ga}}} = 0.53\,\mathrm{eV}$ für den Volumendefekt überein (Abb. 4.17). Der geringe Abstand der beiden Umladungsniveaus sollte dabei in den vergleichsweise breiten STS-Spektren nicht aufgelöst werden können. Die Berechnung der Bildungsenergie und der elektronischen Struktur der oberflächennahen Defekte zeigt, daß mit dieser experimentellen Methode tatsächlich eine Eigenschaft des Volumendefekts gemessen wurde. Allerdings ist diese Interpretation nur möglich, wenn die XSTM-Messung mit einer DFT-Rechnung abgeglichen wird. So haben beispielsweise die Rechnungen zu oberflächennahen Leerstellen in den Unterabschnitten 4.1.5 und 4.2.5 gezeigt, daß sich Punktdefekte unterhalb der Oberfläche auch sehr stark von analogen Defekten im Volumen unterscheiden können. In diesen Fällen kann dann nicht ohne weiteres aus dem XSTM-Experiment auf die gesuchten Eigenschaften der Volumenstörstelle geschlossen werden.

4.4 Adatome und Zwischengitteratome

Neben den Leerstellen und den Antistrukturdefekten, die in den vorherigen Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 beschrieben wurden, bilden Zwischengitteratome (*interstitials*) die dritte Gruppe von intrinsischen Punktdefekten in Verbindungshalbleitern. Die Defekte werden gebildet, wenn ein zusätzliches Kation oder Anion in den Kristall eingebaut wird und einen Platz zwischen den Gitterpunkten des Zinkblendegitters einnimmt. Zwischengitteratome anderer Elemente, beispielsweise Dotieratome oder Verunreinigungen des Kristalls, sollen hier nicht betrachtet werden. Da die III-V-Halbleiter eine vergleichsweise offene Struktur bilden, bietet das Gitter eine Reihe von Möglichkeiten zum Einbau solcher Defekte. Im Volumen, das im Unterabschnitt 4.4.2 näher behandelt wird, sind das insbesondere die vierfach koordinierten Plätze im Kationen- oder Anionen-Untergitter. Im Unterabschnitt 4.4.3 wird gezeigt, daß Zwischengitteratome in der zweiten Lage des Kristalls nicht stabil gegenüber der Bildung eines Adatoms oder eines Komplexes aus Adatom und Antistrukturdefekt sind. An der Oberfläche (Unterabschnitt 4.4.1) erweisen sich die Gräben zwischen den Zickzack-Reihen der Oberflächenatome als bevorzugte Plätze für den Einbau zusätzlicher Kationen oder Anionen. Den Konventionen der Oberflächenphysik folgend werden sie als Adatome und nicht als Zwischengitteratome bezeichnet.

4.4.1 Adatome der beiden Untergitter

Im Falle der Leerstellen oder Antistrukturdefekte konnte der Defekt an der Oberfläche prinzipiell als Sonderfall des entsprechenden Volumendefekts beschrieben werden. So kann beispielsweise ein Oberflächen-Antistrukturdefekt durch Brechen des Kristalls in der Ebene des Defekts gebildet werden. Ausgehend von der defektfreien (110)-Oberfläche kann man eine nicht relaxierte oder ideale Geometrie des Defekts definieren, die sich nach den Ergebnissen aus dem Abschnitt 4.3 nicht prinzipiell von der Gleichgewichtsgeometrie der Störstelle unterscheidet. Im Falle von Adatomen auf der Oberfläche ist ein solches Vorgehen nicht möglich. Die Oberfläche selbst bietet im Vergleich zum Volumen eine viel größere Zahl von möglichen Plätzen für den Einbau von zusätzlichen Kationen oder Anionen. Dabei sind die im Volumen ausgezeichneten tetraedrisch koordinierten Plätze nicht ohne Rechnung als die bevorzugten Positionen von Adatomen zu identifizieren. Im Unterschied zu den Untersuchungen zu Leerstellen und Antistrukturdefekten muß die Behandlung von Adatomen also damit beginnen, die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde die Bildungsenergie der neutralen Gallium- und Arsen-Adatome auf GaAs (110) als Funktion der Position des Defekts in der Oberflächen-Einheitszelle berechnet. Für einen Punkt der in Abb. 4.19 dargestellten Potentialhyperflächen wurden dazu die lateralen Koordinaten des Adatoms in [001]- und $[1\bar{1}0]$-Richtung festgehalten und die Höhe des Adatoms sowie die Positionen der Oberflächenatome optimiert. Die Potentialhyperfläche beider Adatome zeigt zwei Minima im Graben zwischen den Zickzack-Reihen der Oberflächenatome, die durch eine vergleichsweise flache Barriere getrennt sind. Die Adsorption über einem Oberflächenatom ist dagegen energetisch ungünstig, wobei das Maximum jeweils durch die Position der Anionen gegeben ist. Die Rechnung in der (2×4) Oberflächenzelle ergibt, daß die Kationen bevorzugt an dem mit Ga_{I1} markierten Platz absorbieren. Sie sind dort dreifach koordiniert mit einem relativ großen Abstand zu zwei Oberflächenanionen As_1 und einem Oberflächenkation Ga_1 (Tab. 4.18, 4.19 und Abb. 4.20 a). Die Differenz in der Bildungsenergie zum zweiten Mi-

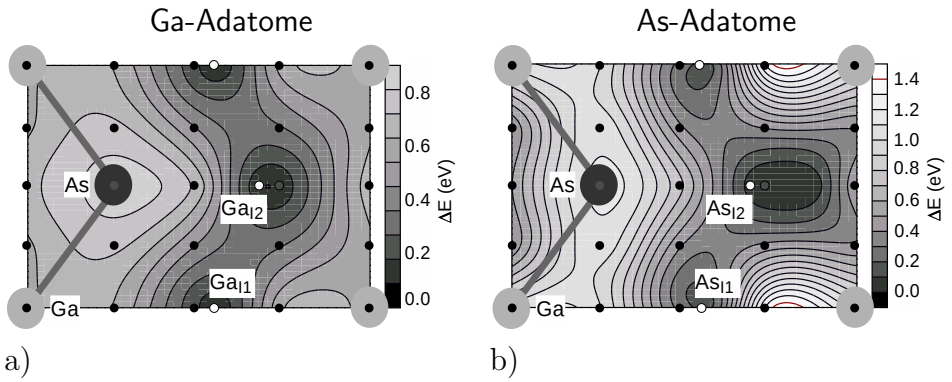


Abbildung 4.19: Potentialhyperflächen der ungeladenen Adatome auf GaAs (110). Es wurden jeweils die mit schwarzen Kreisen markierten zwölf äquidistanten Punkte berechnet. Mit Ausnahme der Koordinaten in [001]- und [1$\bar{1}$0]-Richtung wurden alle Freiheitsgrade des Adatoms und die der Atome der ersten drei Lagen optimiert. Die mit kubischen *splines* berechnete Interpolation enthält auch die beiden mit weißen Kreisen markierten Minima, bei denen zusätzlich der Freiheitsgrad in [001]-Richtung optimiert wurde. Die Sattelpunkte der Minima können mit Hilfe der Interpolation auf 0.25 eV für die Gallium- und 0.32 eV für die Arsen-Adatome abgeschätzt werden. Die Atome der Oberflächen-Einheitszelle sind als graue und schwarze Kreise angedeutet. Alle Rechnungen wurden in einer (2×2) Oberflächen-Superzelle mit einem speziellen **k**-Punkt durchgeführt. Die Bildungsenergien der beiden Minima unterscheiden sich dabei um weniger als 0.09 eV von denen in einer (2×4) Zelle berechneten.

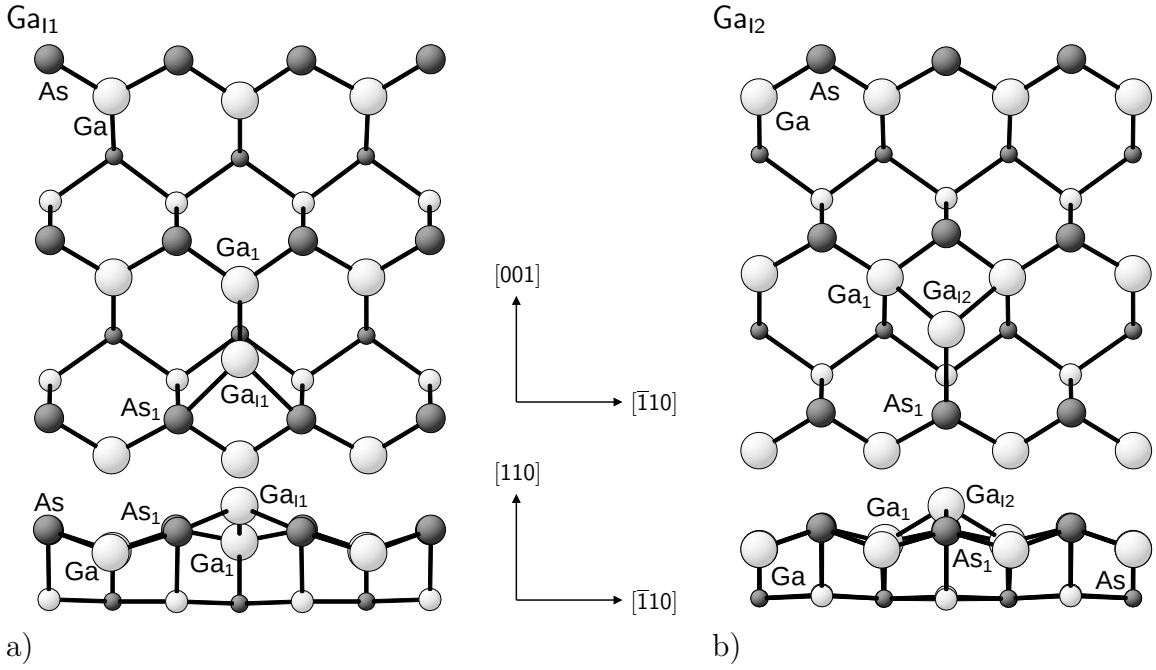


Abbildung 4.20: Atomare Relaxation der Gallium-Adatome auf GaAs. (a) Ga_{I1}; (b) Ga_{I2}.

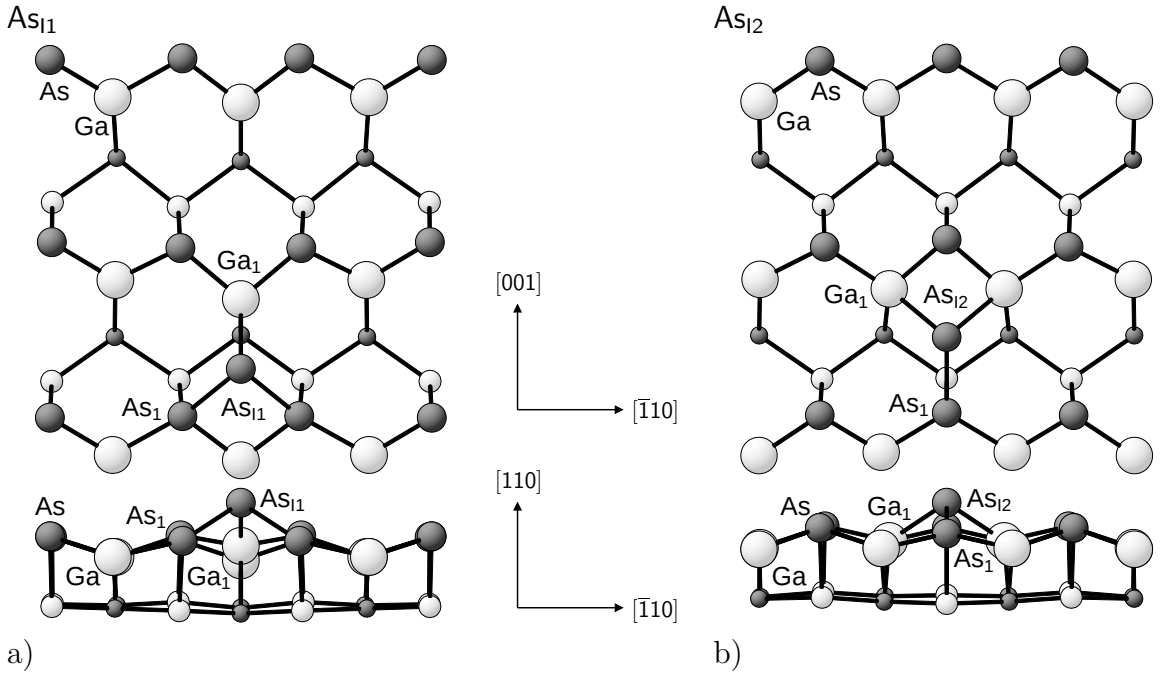


Abbildung 4.21: Atomare Relaxation der Arsen-Adatome auf GaAs. (a) As_{I1}; (b) As_{I2}.

nimum mit zwei Gallium- und einem Arsennachbar (Ga_{I2}) beträgt lediglich 0.06 eV [212]. Für die Arsen-Adatome ist die in Abb. 4.21 b und Tab. 4.20 definierte Position As_{I2} mit zwei Galliumnachbarn der energetisch günstigste Adsorptionsplatz. Er unterscheidet sich in der Rechnung mit einer (2×4) Oberflächenzelle um 0.23 eV von der Position As_{I1} mit zwei Arsennachbarn. Das globale Minimum der Potentialhyperfläche ist daher im Gegensatz zu den Gallium-Adatomen wesentlich tiefer als das zweite Minimum. Der Abstand der Adatome zu den nächsten Nachbarn ist wie bei den Gallium-Adatomen größer als der zwischen nächsten Nachbarn der defektfreien Oberfläche oder des Volumens (Tab. 4.19).

GaAs	Abstände			Bindungs-längen		Winkel
	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	α_a (deg.)
Ga^0_{I1}	1.86	-1.90	0.80	–	–	86.4
As_1	0.02	-0.06	-0.04	-0.4	1.3	–
Ga_1	-0.21	–	0.31	1.6	3.4	–
Ga^0_{I2}	-1.63	-1.92	1.15	–	–	87.9
Ga_1	-0.11	-0.04	0.20	1.3	1.9	–
As_1	-0.04	–	-0.09	0.8	1.5	–

Tabelle 4.18: Geometrie der neutralen Gallium-Adatome Ga^0_{I1} und Ga^0_{I2} auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.20 definiert. Die Abstände sind für das Adatom relativ zu den relaxierten Nachbaratomen angegeben. Für die Nachbarn As_1 und Ga_1 bezeichnen die Vektoren die Abstände zu den Positionen auf der defektfreien Oberfläche. d_{11} und d_{12} sind die Änderungen der Bindungslängen zu den Nachbaratomen in der ersten und zweiten Lage. Der Bindungswinkel α_a ist zwischen dem Adatom und den Nachbarn definiert.

Analog zur Vorgehensweise bei Leerstellen und Antistrukturdefekten erfordert die Identifizierung möglicher stabiler Ladungszustände der Adatome eine Analyse der elektronischen Struktur des Defekts. Mögliche Bindungspartner der Adatome sind die Kationen und Anionen der Oberfläche. Aufgrund der Ergebnisse zur atomaren Geometrie sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: In der mit Ga_{I1} und As_{I1} bezeichneten Konfiguration ist das Adatom von zwei Anionen und einem Kation umgeben, bei den Defekten Ga_{I2} und As_{I2} können Bindungen zu einem Anion und zwei Kationen aufgebaut werden. Falls die elektronischen Struktur der relaxierten Oberfläche durch die Adsorption nicht verändert wird, sind die hängenden Bindungen an den Anionen mit zwei Elektronen besetzt und die der Kationen unbesetzt. Der Aufbau einer Bindung zu den Anionen erfordert daher einen Ladungstransfer zum Adatom, während für eine Bindung zu den Kationen Ladung zur Oberfläche abgegeben werden muß. Dabei stehen dem neutralen Gallium-Adatom drei und dem neutralen Arsen-Adatom fünf Elektronen zur Verfügung. Es wird also im neutralen Ladungszustand des Defekts ein ungepaartes Elektron in einem lokalisierten Niveau in der Bandlücke zu finden sein. Falls dieses Niveau nicht entartet ist, ergeben sich die möglichen Ladungszustände wie bei den Leerstellen zu $+1$, 0 und -1.

Tatsächlich läßt sich bei der Analyse der Kohn-Sham-Bandstruktur der Adatome sowohl der Kationen wie der Anionen ein nicht entartetes, einfach besetztes Defektniveau in der Bandlücke identifizieren. Im Falle von Ga_{I1} liegt es bei 0.8 eV und für Ga_{I2} bei 0.3 eV, jeweils im neutralen Ladungszustand (Abb. 4.22 a). Für die Anionen findet es sich bei 0.5 eV (As_{I1}) und nahe der Valenzbandkante bei 0.1 eV (As_{I2}, Abb. 4.22 b). Die Defektzustände sind in Abb. 4.23 als Isodichteflächen im Ortsraum abgebildet. Man erkennt bei dem einfach zu den Kationen der Oberfläche koordinierten Defekt Ga_{I1} einen p-artigen Zustand mit einem Maximum der Elektronendichte zwischen dem Adatom und dem Kation. Auch der Defektzustand von Ga_{I2} ist hauptsächlich zwischen dem Adatom und den beiden Kationnachbarn der Oberfläche lokalisiert. Die Arsen-Adatome As_{I1} und As_{I2} zeigen jeweils einen p-artigen Zustand, der nicht Teil einer Bindung zu den Oberflächenatomen ist.

Aufgrund der Lage der Kohn-Sham-Defektniveaus in der Bandlücke ist zu erwarten, daß im Fall der Gallium-Adatome die beiden Ladungszustände $+1$ und -1 stabil sind.

GaAs		Adatom – Ga_1 (Å)	Adatom – As_1 (Å)
Ga_{I1}	$+1$	2.67	2.75
	0	2.54	2.78
	-1	2.52	2.78
Ga_{I2}	$+1$	3.15	2.57
	0	2.77	2.79
	-1	2.51	2.94
As_{I1}	$+1$	2.62	2.59
	0	2.54	2.61
	-1	2.50	2.61
As_{I2}	0	2.64	2.56
	-1	2.61	2.50

Tabelle 4.19: Abstände nächster Nachbarn der Adatome auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in den Abb. 4.20 und 4.21 definiert.

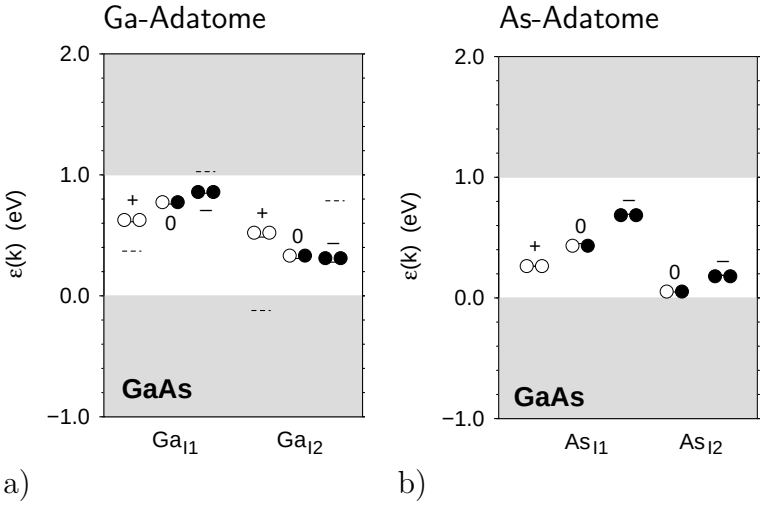


Abbildung 4.22: Defektniveaus der Adatome auf GaAs (110) in Abhängigkeit vom Ladungszustand. (a) Ga_{I1} und Ga_{I2}; (b) As_{I1} und As_{I2}. Die gestrichelten Linien geben die Lage des Niveaus der geladenen Defekte in einer Rechnung mit den Atompositionen des jeweiligen neutralen Defekts an.

Bei den Arsen-Adatomen sollten As_{I1} und As_{I2} auf n-dotiertem Material einfach negativ geladen sein. Auf p-dotiertem Material ist für As_{I1} der einfach positive Ladungszustand zu erwarten. As_{I2}, dessen Defektniveau nahe an der Valenzbandkante sitzt, könnte unter diesen Bedingungen neutral oder einfach positiv geladen sein. In der Abb. 4.24 sind die Bildungsenergien der Defekte nach den Gl. (2.26) und (2.27) sowie die daraus berechneten Umladungsniveaus zusammengefaßt. Tatsächlich sind die Gallium-Adatome unter p-Bedingungen einfach positiv und auf n-dotiertem Material einfach negativ geladen. Weitere Ladungszustände sind nicht stabil. Die Umladungsniveaus $E^{+,0}_{\mathrm{TL,Ga_{I1}}}$ und $E^{0,-}_{\mathrm{TL,Ga_{I1}}}$ befinden sich in der oberen Hälfte der Bandlücke. Ga_{I2} ergibt sich aus den Rechnungen als ein Defekt mit negativem U Charakter [21], d.h. das neutrale Adatom ist nicht stabil und der Defekt besitzt einen direkten Übergang $E^{+,-}_{\mathrm{TL,Ga_{I2}}}$ bei 0.24 eV. Es zeigt sich, daß die Relaxation des Defekts und seiner Nachbaratome stärker als bei Ga_{I1} oder den Arsen-Adatomen vom Ladungszustand abhängt (Tab. 4.19). Bei Besetzung des Defektzustands

GaAs	Abstände			Bindungs-längen		Winkel
	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	α_a (deg.)
As^0_{I1}	1.46	-1.81	1.18	–	–	88.0
As_1	0.15	-0.14	-0.11	-0.8	0.4	–
Ga_1	-0.60	–	0.39	4.5	0.4	–
As^0_{I2}	-1.51	-1.80	1.20	–	–	86.3
Ga_1	-0.31	-0.16	0.26	1.6	1.0	–
As_1	0.19	–	-0.16	3.0	0.7	–

Tabelle 4.20: Geometrie der neutralen Arsen-Adatome As^0_{I1} und As^0_{I2} auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Bezeichnungen der Nachbaratome sind in Abb. 4.21 definiert. Die Bezeichnungen folgen der Notation in Tab. 4.18.

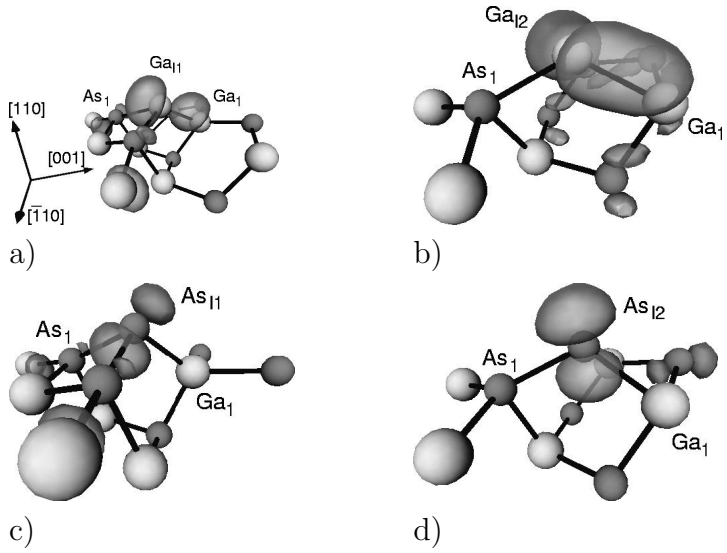
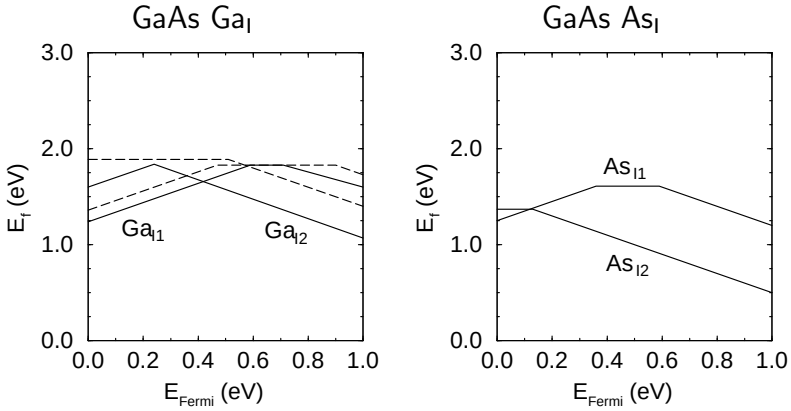


Abbildung 4.23: Ladungsdichten der Defektzustände der neutralen Adatome auf GaAs (110). Die Isodichteflächen zeigen jeweils den einfach besetzten Zustand in der Bandlücke. (a) Ga_{I1}; (b) Ga_{I2}; (c) As_{I1}; (d) As_{I2}. Die Ladungsdichten betragen $n = 2.0 \times 10^{-2}\,\text{Å}^{-3}$. Die dunklen Kugeln stellen Arsen- und die hellen Galliumatome dar.

mit einem oder zwei Elektronen reduziert sich der Abstand des Adatoms zu den Kationen der Oberfläche um 0.38 und 0.26 Å, was auf die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Adatom und den Atomen Ga_1 schließen läßt. Der in Abb. 4.23 a dargestellte Defektzustand hat bindenden Charakter. Um die Bedeutung der atomaren Relaxation auf die Lage der Defektniveaus des Adatoms abschätzen zu können, wurden die geladenen Defekte noch einmal mit den Atompositionen des neutralen Adatoms berechnet. Mit dieser Geometrie ist der neutrale Ladungszustand über ein Intervall von 0.51 eV stabil, während das Umladungsniveau $E^{+,0}_{\mathrm{TL,Ga_{I2}}}$ 0.10 eV unterhalb der Valenzbandkante berechnet wird. Der positive Ladungszustand wird also nicht mehr angenommen. Das Kohn-Sham-Defektniveau wird in diesen Rechnungen mit zunehmender Besetzung in Richtung Leitungsband verschoben, wie es für eine Rechnung ohne Relaxation der Atompositionen zu erwarten ist (Abb. 4.22 a). Insgesamt zeigt der Vergleich der in Abb. 4.24 zusammengefaßten Ergebnisse, daß unter p-Bedingungen das zweifach an Arsen koordinierte Adatom Ga_{I1} und unter n-Bedingungen das zweifach an Gallium koordinierte Adatom Ga_{I2} stabil ist.

Bei den Arsen-Adatomen ergeben die Rechnungen zwei Umladungsniveaus $E^{+,0}_{\mathrm{TL,As_{I1}}}$ und $E^{0,-}_{\mathrm{TL,As_{I1}}}$ und ein einzelnes Niveau $E^{0,-}_{\mathrm{TL,As_{I2}}}$ für den Defekt As_{I2} (Abb. 4.22 a). Das zweifach an Gallium koordinierte Adatom besitzt also keinen stabilen positiven Ladungszustand, was mit der Analyse der Kohn-Sham-Defektniveaus des Defekts in guter Übereinstimmung ist. Auf p-leitendem Material ist As_{I1} im einfach positiven Ladungszustand das Arsen-Adatom mit der kleinsten Bildungsenergie, wobei der Bereich von E_{Fermi}, in dem As_{I1} günstiger ist als As_{I2}, mit 0.1 eV sehr klein ist. Auf n-leitendem Material ist As_{I2} im einfach negativen Ladungszustand gegenüber As_{I1} bevorzugt. Die Differenz in der Bildungsenergien beträgt 0.70 eV.



a) b)

Abbildung 4.24: Bildungsenergie der Adatome auf GaAs (110) als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter anionreichen Bedingungen. (a) Gallium-Adatome Ga_{I1} und Ga_{I2}; (b) Arsen-Adatome As_{I1} und As_{I2}. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die Adatome mit den Atompositionen des jeweiligen neutralen Defekts an. Die durchgezogenen Linien sind die Bildungsenergien der relaxierten Defekte.

Diffusionsbarrieren der Adatome

In der bisherigen Diskussion der Adatome wurden die atomare und elektronische Struktur an den Minima der Potentialhyperflächen analysiert. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen sollen noch einige Aspekte der Dynamik von Adatomen diskutiert werden. Diese Rechnungen wurden durch experimentelle Beobachtungen im STM motiviert, die darauf hinweisen, daß Adatome im Vergleich zu anderen Punktdefekten an der Oberfläche eine hohe Mobilität zeigen [213, 214]. Dabei soll ausschließlich die thermisch angeregte Diffusion im Gleichgewicht betrachtet werden. Für ausreichend tiefe Temperaturen ist dafür eine Berechnung im Rahmen der *transition state theory* [215] gut geeignet, die im Zusammenhang mit der Oberflächendiffusion beispielsweise von Wahnström [216] erläutert wird. Sie beschreibt die Diffusion als Abfolge unkorrelierter Sprünge zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen. Die Sprungwahrscheinlichkeit $P_{A\to B}$ für einen Sprung von A nach B und damit die Diffusivität des Adatoms wird dabei durch die Barriere $E_{\text{barrier,A}\to\text{B}}$ zwischen den Adsorptionsplätzen und einen Vorfaktor $\Gamma_{A,B}$ bestimmt, der von der freien Energie des Defekts abhängt:

$$P_{\text{A}\to\text{B}} = \Gamma_{A,B}\, e^{-\frac{E_{\text{barrier}}}{k_{\text{B}}\,T}} \quad . \tag{4.1}$$

Die Berechnung des Vorfaktors $\Gamma_{A,B}$ erfordert die Kenntnis des Phononenspektrums der Oberfläche mit dem Adatom und soll hier nicht durchgeführt werden. Für die (001)- und die (111)-Oberfläche von GaAs gibt Kley [63, 217] Werte von einigen THz an. Eine Abschätzung von $\Gamma_{A,B}$ ist auch über das bekannte Phononenspektrum der defektfreien Oberfläche möglich. Fritsch, Pavone und Schröder [218] berechnen 7 THz für den optischen Phononenzweig von GaAs (110). Es ist nicht zu erwarten, daß sich die Vorfaktoren der beiden Adatome wesentlich unterscheiden. Für den Vergleich der Diffusivität der Adatome ist daher die Höhe der Barriere E_{barrier} entscheidend.

Für neutrale Gallium- und Arsen-Adatome beträgt diese Barriere 0.25 eV für die Gallium- und 0.32 eV für die Arsen-Adatome (Abb. 4.19). Man kann deshalb erwarten, daß Gallium auf der Oberfläche wesentlich mobiler ist als Arsen. Beide Adatome sollten

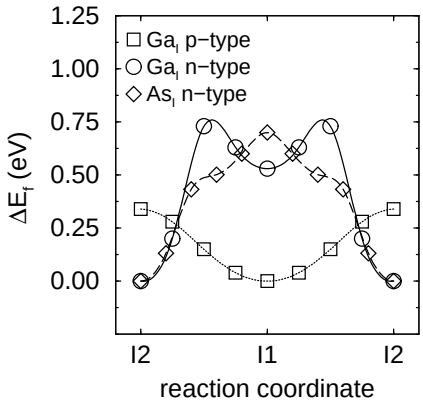


Abbildung 4.25: Diffusionsbarrieren der geladenen Adatome auf GaAs (110). I2 der Reaktionskoordinate entspricht dem zweifach an Gallium koordinierten Adatomen Ga_{I1} und As_{I1}, während I2 dem zweifach an Arsen koordinierten Defekten Ga_{I2} und As_{I2} entspricht (Abb. 4.20, 4.21). Zur Berechnung der Punkte zwischen diesen beiden Positionen wurde die Koordinate der Adatome in $[1\bar{1}0]$-Richtung festgehalten und alle anderen Freiheitsgrade des Defektatoms und der ersten drei Lagen der Oberfläche relaxiert. Alle Rechnungen wurden in einer (2×4) Oberflächen-Superzelle mit einem speziellen **k**-Punkt durchgeführt.

bevorzugt entlang des Grabens in $[1\bar{1}0]$-Richtung diffundieren, da die Barrieren in [001]-Richtung mit etwa 0.6 eV für die Kationen und 1.1 eV für die Anionen wesentlich höher sind.

Diese Ergebnisse für die neutralen Adatome zeigen ein qualitatives Bild der bevorzugten Diffusionsrichtung und der Barrieren. In einer realistischen Beschreibung muß noch die Lage des Ferminiveaus berücksichtigt werden, da sich die Adatome Ga_{I1} und Ga_{I2} bzw. As_{I1} und As_{I2} bezüglich der Umladungsniveaus unterscheiden und damit die Barrieren vom Ladungszustand abhängen müssen. Zur Abschätzung der Diffusionsbarrieren in Abhängigkeit von der Dotierung wurden für die positiv und negativ geladenen Adatome zusätzliche Punkte der Potentialhyperfläche zwischen den Konfigurationen Ga_{I1} und Ga_{I2} bzw. As_{I1} und As_{I2} berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.25 dargestellt. Man erkennt, daß das positiv geladene Gallium-Adatom im Gegensatz zu den in Abb. 4.19 a zusammengefaßten Rechnungen des neutralen Ladungszustands keinen Sattelpunkt zeigt. Die Diffusionsbarriere ist also durch die Differenzen der Bildungsenergien von Ga_{I1} und Ga_{I2} gegeben und beträgt 0.36 eV. Auf n-dotiertem Material ergibt die Rechnung ein Maximum von 0.76 eV zwischen den beiden Konfigurationen. Ga_{I1} ist unter diesen Bedingungen ein metastabiler Defekt. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß die Diffusion von Gallium auf der Oberfläche unter n-leitenden Bedingungen deutlich erschwert ist.

Arsen-Adatome auf n-leitendem Material zeigen keine Maxima zwischen den Konfigurationen As_{I1} und As_{I2} (Abb. 4.25). Die Differenz der Bildungsenergien von 0.70 eV ist daher die relevante Barriere für die Diffusion des Adatoms in $[1\bar{1}0]$-Richtung. Unter p-leitenden Bedingungen beträgt die Differenz in der Bildungsenergie zwischen dem einfach positiv geladenen Adatom As_{I1} und dem neutralen Defekt As_{I2} lediglich 0.12 eV. Da As_{I2} im positiven Ladungszustand nicht stabil ist, muß die Diffusion unter diesen Bedingungen mit einer Umladung des Defekts verbunden sein. Die maximale Barriere der Diffusion in $[1\bar{1}0]$-Richtung E_{barrier} läßt sich in diesem Fall mit Hilfe der Potentialhyperfläche der neutralen Adatome von 0.32 eV (Abb. 4.19 b) und der Differenz der Bildungsenergien der Adatome abschätzen:

$$E_{\text{barrier}} \leq 0.32\,\text{eV} + (E_{\text{f}}(\text{As}^0_{\text{I2}}) - E_{\text{f}}(\text{As}^+_{\text{I1}})) = 0.44\,\text{eV} \quad . \tag{4.2}$$

Auch Arsen-Adatome unter p-leitenden Bedingungen sind also wesentlich mobiler als unter n-leitenden Bedingungen. Der Vergleich mit den Rechnungen im neutralen Ladungszustand zeigt, daß auch bei Berücksichtigung des Ferminiveaus in der Berechnung der Diffusionsbarrieren positiv geladene Gallium-Adatome schneller diffundieren als Arsen-Adatome. Die Differenz unter p-leitenden Bedingungen beträgt 0.11 eV. Unter n-leitenden Bedingungen sind die Barrieren für beide Adatome sehr ähnlich und deutlich höher als im neutralen oder positiven Ladungszustand. Die Diffusion ist daher deutlich erschwert und beide Elemente sollten sich auf der Oberfläche etwa gleich schnell bewegen.

Neutrale Adatome von Elementen der Gruppen III und V auf GaAs wurden auch von Yi *et al.* [219] in einer Dichtefunktionalrechnung mit LDA und Pseudopotentialen untersucht. Unter Verwendung einer (2×2) Oberflächenzelle, 15 Ry *cutoff* und des Γ-Punkts zur Integration in der Brillouinzone geben sie die Konfigurationen Ga_{I1} und As_{I1} als stabil an. Dabei wird die Energiedifferenz zum zweiten Minima zu 0.4 eV für Gallium- und 0.1 eV für Arsen-Adatome bestimmt. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den hier vorgestellten Rechnungen überein, bei denen As_{I2} um 0.23 eV günstiger ist als As_{I1}, während die Gallium-Adatome eine fast identische Bildungsenergie zeigen. Die Rechnungen wurden deshalb für Arsen noch einmal mit den Parametern von Yi *et al.* wiederholt. Dabei können die Ergebnisse aus [219] nicht reproduziert werden. Mit diesen Parametern (höherer *cutoff* und schlechteres **k**-Punkt *sampling*) besitzt As_{I1} eine um lediglich 0.03 eV niedrigere Bildungsenergie als As_{I2}. Bereits bei der Diskussion der Leerstellen in den Abschnitten 4.1 und 4.2 wurde gezeigt, daß auch die Rechnungen dieser Arbeitsgruppe zu Leerstellen auf GaAs [183] nur schlecht mit den hier vorgestellten Ergebnissen und weiteren Dichtefunktionalrechnungen [90, 194, 196] übereinstimmen. Ihre Ergebnisse sollen daher hier nicht weiter betrachtet werden.

Vergleich mit der Adsorption von Metallen

Neben der hier vorgestellten Adsorption von Kationen und Anionen des Verbindungshalbleiters ist die Adsorption von Fremdatomen ein Problem, dem von theoretischer und experimenteller Seite großes Interesse entgegengebracht wird. Das betrifft insbesondere die Adsorption von Metallatomen, mit der die Bildung des Metall-Halbleiter-Kontakts und die Ausbildung von Schottkybarrieren studiert werden kann. Aus der umfangreichen Literatur zu diesem Thema sollen hier einige theoretische Arbeiten herausgegriffen werden, die sich zum Vergleich mit den Ergebnissen dieses Abschnitts eignen. Es zeigt sich, daß die bevorzugten Adsorptionsplätze und die Anisotropie der Diffusion in erster Linie durch die Geometrie und die elektronische Struktur der Oberfläche bestimmt und nur schwach von den Eigenschaften der Adsorbatatome abhängen.

Die Adsorption auf der (110)-Oberfläche von GaAs wurde von Hebenstreit und Scheffler [220] für Na berechnet. Die Potentialhyperfläche des Alkalimetalls ist qualitativ sehr ähnlich zu der von Gallium oder Arsen und durch eine starke Anisotropie mit bevorzugter Adsorption zwischen den Zickzack-Reihen der Oberflächenatome gekennzeichnet. Beim Vergleich dieser Arbeit mit den hier vorgestellten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, daß die chemische Natur der Bindung von Natrium sich stark von der der Elemente der Gruppen III und V unterscheidet: Während sie bei Gallium oder Arsen durch den Aufbau kovalenter Bindungen gekennzeichnet ist, binden die Alkalimetalle über den Transfer des

s-Elektrons der äußeren Schale. So charakterisieren Hebenstreit und Scheffler die Adsorption von Na mit einem Ladungstransfer vom Metall zu den leeren hängenden Bindungen der Kationen der Oberfläche.

Jing, Glassford und Chelikowsky [146] untersuchten in einer Dichtefunktionalrechnung die Adsorption von Germanium in Abhängigkeit von der Bedeckung. Ge sollte als Element der IV. Hauptgruppe im wesentlichen kovalente Bindungen aufbauen und in seinen Eigenschaften als Adsorbat mit Arsen und Gallium vergleichbar sein. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für As und Ga finden die Autoren, daß Ge unabhängig von der Bedeckung am Platz Ge_{I2} adsorbiert. In der Rechnung mit einem Adatom in einer (2×3) Oberflächenzelle beträgt die Differenz der Bildungsenergien von Ge_{I1} und Ge_{I2} etwa 0.4 eV und die Diffusionsbarriere wird zu 1.5 eV bestimmt.

Dagegen finden Ihm und Joannopoulos [221] für die Adsorption von Al auf GaAs (110) das Minimum der Potentialhyperfläche zwischen den Plätzen Al_{I1} und Al_{I2}. Diese Rechnung wurde allerdings für eine halbe Monolage Aluminium, also ein Al-Atom in der (1×1) Superzelle durchgeführt, und ist damit nicht direkt mit den Rechnungen bei niedrigen Bedeckungen oder für isolierte Adatome zu vergleichen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Adsorption von Ga, As und Ge berechnen sie den Diffusionspfad mit minimaler Barriere entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung. Die Rechnungen von Yi und Bernholc [222] für das gleiche System in einer (2×2) Superzelle ergeben eine minimale Bindungsenergie am Platz Al_{I1} und eine Diffusionsbarriere von 0.75 eV entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung.

Der Vergleich der verschiedenen Arbeiten zeigt, daß bei der Adsorption so unterschiedlicher Elemente wie Na, Al, Ga, Ge und As dieselben Adsorptionsplätze zwischen den Reihen der Oberflächenatome bevorzugt werden. Die Adsorption auf GaAs (110) wird damit im wesentlichen durch die Geometrie und die elektronische Struktur der Oberfläche und zu einem kleineren Teil von dem metallischen oder kovalent bindenden Charakter der Adsorbate bestimmt.

4.4.2 Zwischengitteratome im Volumen

Als dritte und letzte Gruppe von intrinsischen Punktdefekten im Volumen wurden Arsen Zwischengitteratome (*interstitials*) in GaAs untersucht. Wie bei den Leerstellen und den Antistrukturdefekten sind diese Rechnungen auf die einfach kubische 64-Atom Zelle und die atomaren Konfigurationen mit maximaler Symmetrie beschränkt. Im Zinkblendegitter stehen damit zwei mögliche Einbauplätze für zusätzliche Anionen zur Verfügung: zwischen vier Arsenatomen oder zwischen vier Galliumatomen. Analog zu den Adatomen werden sie hier mit As_{I1} und As_{I2} bezeichnet. Die nächsten Nachbarn der Defekte sind dabei jeweils auf einem Tetraeder angeordnet und die Zellen besitzen die volle Symmetrie des Gitters.

Tabelle 4.21 faßt die Ergebnisse der Rechnungen der neutralen Störstellen zusammen und enthält einige Literaturwerte aus DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen. Man erkennt, daß die Zwischengitteratome unter anionreichen Bedingungen wesentlich ungünstiger sind als der Antistrukturdefekt As_{Ga} (Tab. 4.17). Auch unter Ga-reichen Bedingungen, bei denen die Bildungsenergie des Antistrukturdefekts um $2\,\Delta H_f$ und die der Zwischengitteratome um ΔH_f zunimmt, besitzen As_{I1} und As_{I2} eine vergleichsweise hohes E_f. Das kann man anschaulich damit erklären, daß die Zwischengitteratome im Unterschied zu den Antistrukturdefekten nur schwache Bindungen zu den bereits vierfach koordinierten Nachbaratomen aufbauen können. Damit konsistent ist auch die im Vergleich zu den Arsenleerstellen und Antistrukturdefekten starke Auswärtsrelaxation der

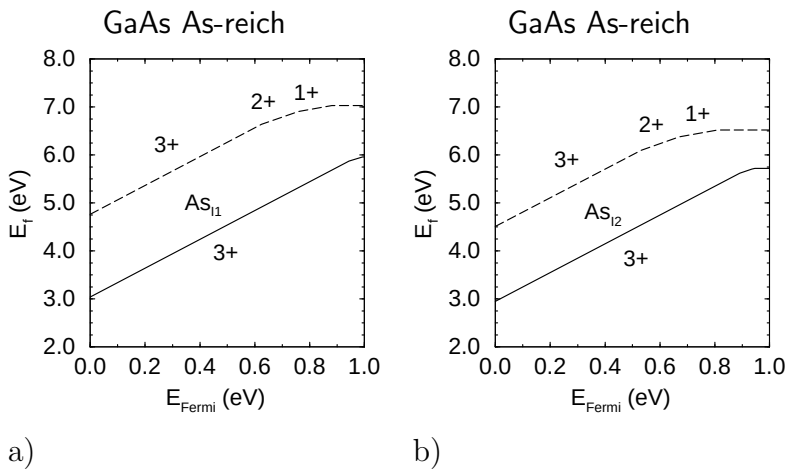


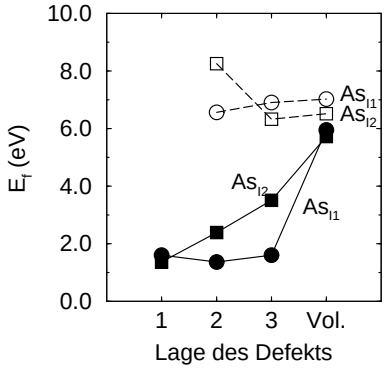
Abbildung 4.26: Bildungsenergie der Volumen Zwischengitteratome in GaAs als Funktion der Fermienergie E_{Fermi} unter anionreichen Bedingungen in der 64-Atom Zelle. Die gestrichelten Linien geben die Werte für die nicht-relaxierten und die durchgezogenen die für die relaxierten Defekte an.

Anionnachbarn von As_{I1}. Im Unterschied zu den Leerstellen und Antistrukturdefekten gewinnen die Zwischengitteratome deutlich an Energie, wenn die Zellen über die nächsten und übernächsten Nachbarn hinaus optimiert werden. Die Tab. enthält deshalb für die strukturoptimierten Defekte Werte, die bei Relaxation aller Atome der Zelle berechnet wurden. Für As_{I1} ist E_{f} etwas höher als die von Northrup und Zhang [191, 192], Landman *et al.* [210] sowie Schick, Morgan und Papoulias [94] berechneten Werte, während Scherz und Scheffler [21, 193] wie bei As_{Ga} einen deutlich höheren Wert angeben. Das gilt auch für den Defekt As_{I2}, für den keine weiteren Literaturwerte bekannt sind.

Die Analyse der elektronischen Struktur beider Defekte zeigt drei Niveaus im oberen Teil der Bandlücke, die im neutralem Zustand mit insgesamt drei Elektronen besetzt

	Defekt	Zelle	Relax. (%)	t_2 (eV)	E_{f} (eV)	Ref.
GaAs	As^0_{I1}	64	ideal	0.94	7.03	–
			9.1	0.98	5.96	–
	As^0_{I1}	54	ideal	–	9.3	[21, 193]
	As^0_{I1}	32	relax.	–	5.62	[191, 192]
	As^0_{I1}	64	ideal	–	5.5	[210]
	As^0_{I2}	64	ideal	0.89	6.52	–
			3.6	0.95	5.72	–
	As^0_{I2}	54	ideal	–	9.0	[21, 193]

Tabelle 4.21: Ergebnisse der vierfach koordinierten Zwischengitteratome As_{I1} (Arsen Nachbarn) und As_{I2} (Gallium Nachbarn) im Volumen von GaAs zusammen mit Vergleichswerten aus Dichtefunktionalrechnungen. Für Rechnungen, bei denen die Relaxation des Gitters berücksichtigt wurde, gibt die Zahl in der vierten Spalte den symmetrieerhaltenden Anteil der Strukturoptimierung der nächsten Nachbarn in Prozent der Gitterkonstanten an. t_2 ist die Positionen des Defektzuständs relativ zur Valenzbandkante und E_{f} die Bildungsenergie unter anionreichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante.



a)

b)

Defekt	2. Lage	3. Lage
As_{I1}	As_{I2}	As_{I1}
As_{I2}	Ga_{I1} + As_{Ga}	*split interst.*

Abbildung 4.27: (a) Bildungsenergie der neutralen anionischen Zwischengitteratome und Adatome in GaAs unter Arsenreichen Bedingungen. Die Linien dienen zur Orientierung und verbinden die idealen (offene Symbole) und die strukturoptimierten Defekte (gefüllte Symbole). (b) Gleichgewichtskonfigurationen der oberflächennahen Zwischengitteratome.

sind [21]. Analog zu den anderen Punktdefekten im Volumen wurden diese Niveaus mit je einem Elektron besetzt. Die Tab. 4.21 gibt den Mittelwert der Niveaus an, der bei As_{I1} und As_{I2} knapp unterhalb der Leitungsbandkante zu finden ist. Anion-Zwischengitteratome im Volumen können daher als dreifache Donatoren charakterisiert werden. Abb. 4.26 zeigt die Umladungsniveaus der Defekte: Über den größten Teil der Bandlücke besitzt der dreifach positiv geladene Defekt die geringste Bildungsenergie und nur unter stark n-leitenden Bedingungen ist der neutrale Defekt stabil. Wie bei den anderen Punktdefekten im Volumen enthalten die Rechnungen die anziehende Wechselwirkung der geladenen Störstellen, die im Abschnitt 2.4 am Beispiel der Phosphorleerstelle untersucht wurde. Die Umladungsniveaus in Abb. 4.26 sollten nach diesen Ergebnissen etwas zu hoch sein, so daß der Stabilitätsbereich der neutralen Defekte in einer Zelle ohne periodische Randbedingungen etwas größer ist als in der Abbildung. Diese Resultate stimmen befriedigend mit den Ergebnissen von Baraff und Schlüter [101] überein, die mit Hilfe der Greensfunktion und ohne Berücksichtigung atomarer Relaxation zwei Umladungsniveaus $E^{3+,2+}_{\mathrm{TL,As_{I1}}} = 0.8\,\mathrm{eV}$ und $E^{2+,1+}_{\mathrm{TL,As_{I1}}} = 1.1\,\mathrm{eV}$ für As_{I1} sowie drei Niveaus $E^{3+,2+}_{\mathrm{TL,As_{I2}}} = 0.6\,\mathrm{eV}$, $E^{2+,1+}_{\mathrm{TL,As_{I2}}} = 1.0\,\mathrm{eV}$ und $E^{1+,0}_{\mathrm{TL,As_{I2}}} = 1.3\,\mathrm{eV}$ für As_{I2} erhalten. In diesen Rechnungen beträgt die Bandlücke 1.5 eV, so daß die Lage der Umladungsniveaus relativ zur Leitungsbandkante für As_{I2} recht gut übereinstimmt, während auf n-leitendem Material As^0_{I1} im Unterschied zu Abb. 4.26 nicht stabil ist.

4.4.3 Zwischengitteratome nahe der Oberfläche

Analog zum Vorgehen bei den Leerstellen (Unterabschnitte 4.1.5 und 4.2.5) und Antistrukturdefekten (Unterabschnitt 4.3.5) wurden auch die Zwischengitteratome nahe der (110)-Oberfläche berechnet. Abbildung 4.27 a zeigt die Bildungsenergie der idealen (offene Symbole) und strukturoptimierten Defekte (gefüllte Symbole) in der 64-Atom Zelle (Vol.) und in der ersten bis dritten Lage der Oberfläche. Die Defekte der ersten Lage, also die Adatome, wurden nur in der optimierten Geometrie berechnet, da sich für sie keine dem Volumen entsprechende, ideale Konfiguration angeben läßt. Man erkennt für das ideale Zwischengitteratom As_{I1} eine nur geringe Abhängigkeit der Bildungsenergie vom Abstand zur Oberfläche bis zur einschließlich zweiten Lage. Dabei zeigen die beiden Störstellen unterhalb der Oberfläche eine geringfügig günstigere Bildungsenergie als der Volumen-

defekt. Dieses Ergebnis gilt auch für das von Kationen umgebene As_{I2} in der dritten Lage. Der Defekt in der zweiten Lage ist dagegen ungünstiger als die Volumenstörstelle. Das kann anschaulich damit erklärt werden, daß das benachbarte Kation an der Oberfläche auf der defektfreien Oberfläche nach unten relaxiert und damit dem Defekt ohne Strukturoptimierung ein geringeres Volumen zur Verfügung steht als As_{I2} in der dritten Lage oder im Volumen (vgl. Abb. 3.9 a, S. 79).

Diese Bild ändert sich stark, wenn man die relaxierten Strukturen der Defekte berechnet. Aufgrund der reduzierten Symmetrie der Oberflächenzelle im Vergleich zur sc-Volumenzelle läßt sich die Struktur mit T_d-Symmetrie hier nicht berechnen. Die Strukturoptimierung der ersten drei Lagen und der Defektnachbarn in der vierten Lage ergibt, daß das Zwischengitteratom As_{I1} in der dritten Lage nicht stabil ist. Es nimmt ohne Barriere den Platz seines Arsennachbarn in der zweiten Lage ein. Das Nachbaratom wandert dabei als ein an Arsen koordiniertes Adatom As_{I1} auf die Oberfläche (Abb. 4.21 a und Abb. 4.27 b). Die Abb. zeigt daher die Bildungsenergie von 1.6 eV des im Abschnitt 4.4.1 diskutierten Oberflächendefekts. Der gleiche Austauschprozeß mit dem Nachbarn in der Oberfläche wird auch für das Zwischengitteratom mit Arsennachbarn in der zweiten Lage berechnet. Hier geht das benachbarte Oberflächenatom als an Gallium koordiniertes Adatom As_{I2} auf die Oberfläche. Die Defekte As_{I1} nahe der Oberfläche sind also instabil gegenüber der Bildung von Adatomen.

Das Zwischengitteratom As_{I2} mit Galliumnachbarn in der dritten Lage ist ebenfalls in der vierfach koordinierten Position nicht stabil. Hier erweist sich eine *split interstitial* Konfiguration als günstig, bei der sich das Defektatom und sein Nachbarkation in der zweiten Lage einen Gitterplatz teilen [223]. Der Verbindungsvektor von As_{I2} und diesem Kation zeigt in Richtung $[1,1,0] - 2.35\,[0,0,1]$, also mit einem Winkel von 67° zur (110)-Oberfläche in $[0,0,\bar{1}]$-Richtung. Der Bindungsabstand beträgt 2.28 Å und ist damit 5 % kürzer als der Abstand nächster Nachbarn im Volumen. Eine solche *split interstitial* Konfiguration wurde von Chadi [223] in einer DFT-Rechnung zu Zwischengitteratomen im Volumen als energetisch günstig identifiziert.

Auch der Defekt As_{I2} in der zweiten Lage gewinnt an Bildungsenergie, wenn er in Richtung der Oberfläche verschoben wird. Das benachbarte Kation in der ersten Lage, das in der nicht strukturoptimierten Konfiguration oberhalb des Defekts liegt, wandert dabei als Adatom auf die Oberfläche. Abb. 4.28 zeigt den so gebildeten Komplex aus einem Adatom Ga_{I1} und einem Arsen-Antistrukturdefekt As_{Ga} in der ersten Lage. Tab. 4.22 enthält die strukturellen Daten des Komplexes. Der Komplex hat nach Abb. 4.27 eine

GaAs	Abstände			Bindungs-längen		Winkel
	$\Delta[001]$ (Å)	$\Delta[1\bar{1}0]$ (Å)	$\Delta[110]$ (Å)	d_{11} (%)	d_{12} (%)	α_a (deg.)
Ga_{I1}	2.38	-1.96	0.68	–	–	76.8
As_{Ga}	0.21	–	-0.21	4.9	8.2	110.9
As_1	0.04	0.00	0.00	1.1	0.0	–
As_2	0.09	0.09	0.07	-0.6	0.1	–

Tabelle 4.22: Geometrie des Komplexes aus dem Adatom Ga_{I1} und dem Antistrukturdefekt As_{Ga} auf GaAs in der (2×4) Zelle. Die Nachbaratome sind in Abb. 4.28 definiert. Die Bezeichnungen folgen der Notation in Tab. 4.18.

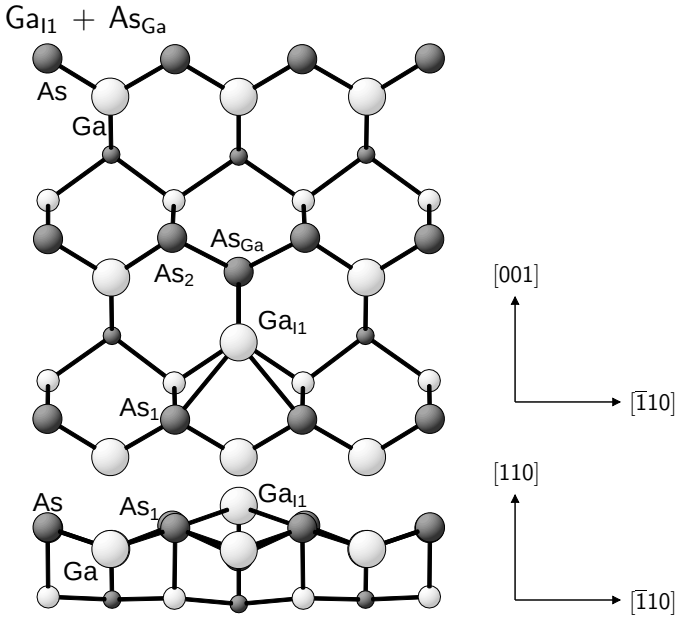


Abbildung 4.28: Atomare Relaxation des neutralen Zwischengitteratoms der zweiten Lage auf GaAs. Komplex aus Gallium-Adatom Ga_{I1} und Arsen-Antistrukturdefekt As_{Ga} in der zweiten Lage.

deutlich höhere Bildungsenergie als die Arsen-Adatome. Der Vergleich mit Abb. 4.24 a und Abb. 4.16 (S. 126) zeigt auch, daß er um 1 eV ungünstiger ist als ein entferntes Paar aus Gallium-Adatom und Arsen-Antistrukturdefekt. Man kann daher erwarten, daß das bewegliche Adatom sich von dem Antistrukturdefekt entfernt, falls ein solcher Komplex durch die Exposition einen Volumen-Zwischengitteratoms beim Spalten des Kristalls erzeugt wird. In diesem Fall erhöhen oberflächennahe Zwischengitteratome die Konzentration von Antistrukturdefekten an der Oberfläche.

4.5 Relative Stabilität der Punktdefekte

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die intrinsischen Punktdefekte der (110)-Oberfläche berechnet wurden, kann nun für die jeweilige chemische Umgebung der günstigste Defekt angegeben werden. Die Abb. 4.5 (V_{Ga}, S. 100), 4.12 (V_{As},V_{P}, S. 117), 4.16 ($\mathrm{Ga_{As}}$, $\mathrm{As_{Ga}}$, S. 126) und 4.24 (($\mathrm{Ga_I}$, $\mathrm{As_I}$, S. 138) zeigen die Bildungsenergie und Umladungsniveaus der Defekte unter anionreichen Bedingungen. Geht man zu kationreichen Bedingungen über, ändert sich die Bildungsenergie nach den Formeln 2.22 − 2.28 aus dem Unterabschnitt 2.2 wie folgt: $V_C : -\Delta H_{\mathrm{f}}$; $V_A : +\Delta H_{\mathrm{f}}$; $A_C : -2\,\Delta H_{\mathrm{f}}$; $C_A : +2\,\Delta H_{\mathrm{f}}$; $A_{\mathrm{I}} : -\Delta H_{\mathrm{f}}$. Die Ergebnisse lassen sich in den Phasendiagrammen der Abb. 4.29 zusammenfassen, in denen für die drei Gruppen von Punktdefekten auf GaAs der Phasenraum aus dem chemischen Potential von Arsen und dem Ferminiveau entsprechend der relativen Stabilität der Defekte unterteilt ist. So sind nach Abb. 4.29 a unter Ga-reichen Bedingungen Arsenleerstellen günstiger als Galliumleerstellen, und unter p-leitenden Bedingungen sind die positiv geladenen Leerstellen günstiger als die neutralen oder negativ geladenen Defekte. Neutrale Galliumleerstellen besitzen nur unter As-reichen Bedingungen im einem schmalen Bereich der Ferminiveaus eine geringere Bildungsenergie als die geladenen Defekte. Für die Antistrukturdefekte gilt nach Abb. 4.29 b, daß der anionische Defekt über einen weiten Bereich von μ_{As} günstiger ist als der kationische. Lediglich unter sehr Ga-reichen Bedingungen ist $\mathrm{Ga_{As}}$ der bevorzugte Antistrukturdefekt. Dagegen zeigt Abb. 4.29 c, daß bei den Adatomen nur unter As-reichen Bedingungen und in intrinsischem oder n-leitenden Material das Arsenadatom eine kleinere Bildungsenergie als ein Galliumadatom besitzt. Dabei ist das an zwei Galliumatome gebundene Adatom $\mathrm{As_{I2}}$ bevorzugt, während bei den kationischen Defekten beim Übergang von p- zu n-leitenden Bedingungen ein Wechsel vom dem am Anion koordinierten $\mathrm{Ga_{I1}}$ zu dem am Kation koordinierten $\mathrm{Ga_{I2}}$ berechnet wird.

Vergleicht man nun die drei Gruppen von Punktdefekten miteinander, so erhält man für die vier Eckpunkte der chemischen Potentiale folgendes Ergebnis:

- Unter Ga-reichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Valenzbandkante ist der neutrale Antistrukturdefekt $\mathrm{Ga_{As}}$ am günstigsten ($E_{\mathrm{f}} = 0.47\,\mathrm{eV}$).
- Dagegen besitzt unter Ga-reichen Bedingungen mit dem Ferminiveau an der Leitungsbandkante das Adatom $\mathrm{Ga_{I2}^{1-}}$ mit $E_{\mathrm{f}} = 0.37\,\mathrm{eV}$ die geringste Bildungsenergie.
- Unter As-reichen Bedingungen ist die Oberfläche unabhängig vom Ferminiveau instabil gegen die Bildung einer Arsenterminierten Oberfläche, da $\mathrm{As_{Ga}}$ eine negative Bildungsenergie aufweist.

Damit zeigen mit Ausnahme der Ga-reichen und n-leitenden Bedingungen, unter denen das Gallium-Adatom bevorzugt ist, die Antistrukturdefekte die kleinste Bildungsenergie der untersuchten Punktdefekte auf der (110)-Oberfläche. Sie sind deshalb die dominanten intrinsischen Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht.

Allerdings sind Antistrukturdefekte nach den Ergebnissen des Unterabschnitts 4.3.2 elektrisch nicht aktiv, da sie keine Umladungsniveaus in der Bandlücke besitzen. Sie kommen daher nicht als Kompensationszentren oder Akzeptoren bzw. Donatoren in Frage und beeinflussen deshalb auch nicht die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche. Die elektrisch aktiven Defekte mit der günstigsten Bildungsenergie an den vier Extrempunkten

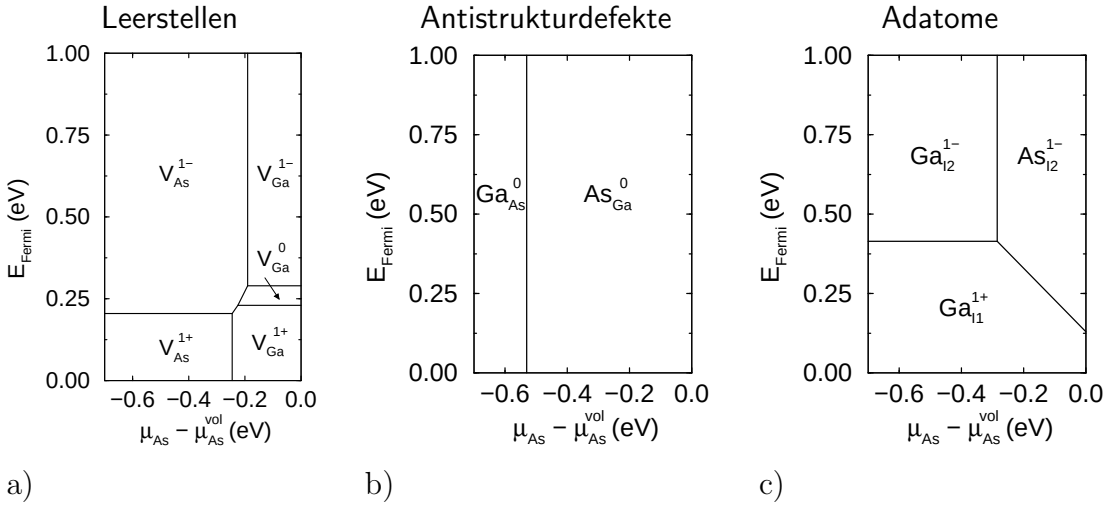


Abbildung 4.29: Phasendiagramme der Oberflächen-Punktdefekte auf GaAs.

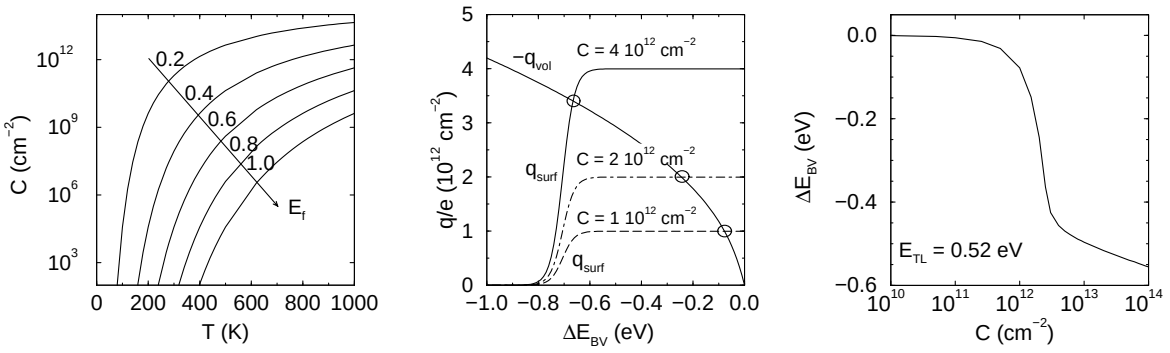
der chemischen Potentiale sind die Adatome $\mathrm{Ga}_{\mathrm{I1}}^{1+}$ unter p-leitenden Bedingungen sowie $\mathrm{Ga}_{\mathrm{I2}}^{1-}$ ($\mu_{\mathrm{As}} = -0.7\,\mathrm{eV}$) und $\mathrm{As}_{\mathrm{I2}}^{1-}$ ($\mu_{\mathrm{As}} = 0\,\mathrm{eV}$) unter n-leitenden Bedingungen. Für alle Positionen der chemischen Potentiale ist also ein Adatom der elektrisch aktive Defekt mit der kleinsten Bildungsenergie. Allerdings ist der Abstand der Leerstellen über weite Bereiche klein. So sind mit Ausnahme der Ga-reichen Bedingungen an der Valenzbandkante, unter denen das Gallium-Adatom wesentlich günstiger ist als die Arsenleerstelle, die Leerstellen maximal 0.3 eV ungünstiger als die Adatome. Unter Vernachlässigung kinetischer Effekte können daher Adatome und Leerstellen in ähnlicher Konzentration auf der Oberfläche zu finden sein.

Diese Gleichgewichtskonzentration C kann als Funktion der Temperatur T aus der Bildungsenergie berechnet werden [21]:

$$C(T) = C_0\, e^{-\frac{E_{\mathrm{f}}(\mu_{\mathrm{As}}, E_{\mathrm{Fermi}})}{k_{\mathrm{B}}\, T}} \quad . \tag{4.3}$$

Hier gibt C_0 die Zahl der möglichen Plätze des Defekts auf der Oberfläche an. Für die hier betrachteten Störstellen existiert jeweils ein Platz pro (1×1) Oberflächenzelle. Für GaAs mit $a_0 = 5.54\,\text{Å}$ ergibt sich $C_0 = 4.61 \times 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Abb. 4.30 a zeigt die so berechneten Konzentrationen für eine Bildungsenergie zwischen 0.2 eV und 1.0 eV. Man erkennt in der Abb. die starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von der Bildungsenergie: Für den elektrisch aktiven Oberflächendefekt mit der kleinsten Bildungsenergie ($\mathrm{Ga}_{\mathrm{I2}}$ unter Ga-reichen Bedingungen) beträgt sie weniger als $10^8\,\mathrm{cm}^{-2}$ unter n-leitenden Bedingungen bei Raumtemperatur. Fällt das Ferminiveau an der Oberfläche auf einen Wert in der Mitte der Bandlücke, so steigt die Bildungsenergie um 0.5 eV und die Gleichgewichtskonzentration des Defekts ist vernachlässigbar klein.

Aus der berechneten Lage der Umladungsniveaus und bei bekannter Konzentration eines Defekts läßt sich nun auf einfache Weise die Lage der Ferminiveaus an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen und damit die Oberflächen-Bandverbiegung berechnen [160, 185]. Die Ladungsdichte q_{surf} an der Oberfläche wird von der Konzentration der Defekte und dem Abstand des Ferminiveaus an der Oberfläche, $E_{\mathrm{Fermi}}^{\mathrm{surf}}$, vom Umladungsniveau E_{TL} des Defekts bestimmt. Für einen p-dotierten Kristall und einen einfach positiv geladenen Defekt mit einem Umladungsniveau oberhalb $E_{\mathrm{Fermi}}^{\mathrm{surf}}$ gilt[160]:



a) b) c)

Abbildung 4.30: (a) Gleichgewichtskonzentration C von Oberflächendefekten als Funktion der Temperatur T für Bildungsenergien E_f zwischen 0.2 eV und 1.0 eV nach Gl. 4.3. Der Vorfaktor C_0 für GaAs mit der Gitterkonstanten $a_0 = 5.54\,\text{Å}$ beträgt $4.61 \times 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$. (b) Ladungsdichte an der Oberfläche q_surf und in der Verarmungszone q_vol als Funktion der Bandverbiegung ΔE_BV für unterschiedliche Konzentrationen von Defekten. Die mit kleinen Kreisen markierten Schnittpunkte der Kurven geben dabei jeweils die Bandverbiegung im Gleichgewicht $q_\mathrm{surf} + q_\mathrm{vol} = 0$ an. Die Parameter entsprechen denen von V_P^{+1} auf p-dotiertem InP und wurden entsprechend dem Experiment [185] gewählt. (c) Defektkonzentration C und Oberflächen-Bandverbiegung ΔE_BV für V_P^{+1} auf InP. Die Kurve gibt die Lösung der Gleichung $q_\mathrm{surf} + q_\mathrm{vol} = 0$ für die jeweilige Nichtgleichgewichts-Konzentration der Leerstellen an. Das Umladungsniveau E_TL wurde dabei auf den theoretischen Wert festgesetzt. Alle anderen Parameter entsprechen den experimentellen Werten aus Ref. [185].

$$q_\mathrm{surf} = \frac{e\,C(T)}{e^{\frac{E_\mathrm{Fermi}^\mathrm{surf} - E_\mathrm{TL}}{k_\mathrm{B}\,T}} + 1} \quad . \tag{4.4}$$

Diese Ladung wird durch den Aufbau einer Raumladungszone im Volumen des Halbleiters kompensiert, deren Ladungsdichte q_vol von der Ladungsträgerkonzentration im Volumen, n_dop, und der Bandverbiegung $\Delta E_\mathrm{BV} = E_\mathrm{VB}^\mathrm{surf} - E_\mathrm{VB}^\mathrm{bulk}$ bestimmt wird:

$$q_\mathrm{vol} = \sqrt{2\,\epsilon_0\,\epsilon\,n_\mathrm{dop}\,k_\mathrm{B}\,T\left(e^{-\frac{|\Delta E_\mathrm{BV}|}{k_\mathrm{B}\,T}} + \frac{|\Delta E_\mathrm{BV}|}{k_\mathrm{B}\,T} - 1\right)} \quad . \tag{4.5}$$

Mit steigender Konzentration von Oberflächendefekten nimmt also auch die Ladung in der Raumladungszone und damit die Bandverbiegung zu. Damit rückt das Ferminiveau an der Oberfläche mit $E_\mathrm{Fermi}^\mathrm{surf} = E_\mathrm{Fermi} - \Delta E_\mathrm{BV}$ näher an E_TL heran, wodurch die Bildungsenergie der Störstelle steigt. Die stationäre Lösung der Gleichung $q_\mathrm{surf} = -q_\mathrm{vol}$ beschreibt eine Situation, in der ΔE_BV einen Wert zwischen 0 und E_TL annimmt, das Ferminiveau der Oberfläche also zwischen der Valenzbandkante und E_TL zu finden ist. Bei beliebig hoher Konzentration von Störstellen, wie sie beispielsweise bei der Bedeckung der Oberfläche mit Adatomen vorliegen kann, wird E_Fermi am Umladungsniveau gepinnt.

Im Experiment wurde dieser Zusammenhang genutzt, um aus der Messung der Defektkonzentration und der Bandverbiegung das Umladungsniveau der Phosphorleerstelle auf InP (110) zu bestimmen [185]. Die Autoren berechnen bei einer mit dem STM beobachte-

ten Konzentration von $4 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ einfach positiv geladener Leerstellen und einer mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmten Bandverbiegung von 0.65 eV ein Umladungsniveau von 0.75 ± 0.1 eV. Dieser Wert ist 0.2 eV höher als das hier für V_{P} berechnete Umladungsniveau. Die Differenz kann auf die LDA zurückgeführt werden, wenn man annimmt, daß in einer Rechnung mit einer dem Experiment entsprechenden Bandlücke auch die Lage des Defektniveaus und damit auch E_{TL} in Richtung der Leitungsbandkante verschoben werden. In einer neueren Rechnung im Rahmen der GW-Methode von Hedström, Schindlmayr und Scheffler [170] für die Arsenleerstelle auf GaAs (110) wurde die Lage des $1a''$ Defektniveaus in der Bandlücke um 0.6 eV gegenüber dem mit LDA berechneten Wert korrigiert. Die Korrektur für das Umladungsniveau sollte in der gleichen Größenordnung liegen. Vorläufige Resultate für die Phosphorleerstelle auf InP (110) [224] deuten ebenfalls auf eine deutliche Verschiebung des Umladungsniveaus in Richtung der Leitungsbandkante hin. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten und dem hier berechneten Wert wird daher als gut angesehen. Die Phosphorleerstelle auf InP (110) ist nach Wissen des Autors der einzige Punktdefekt auf einer Halbleiteroberfläche, dem eindeutig und mit guter Genauigkeit ein Defektniveau in der Bandlücke zugeordnet werden konnte. Diese Messungen sind daher auch ein wichtiger Test für die DFT-Rechnungen zu Defekten auf der Oberfläche.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen weiterhin, daß für einen dotierten Halbleiter und einen Oberflächen-Punktdefekt mit einem Umladungsniveau etwa in der Mitte der Bandlücke eine Konzentration im Bereich von $10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ nötig ist, um eine nennenswerte Bandverbiegung zu erreichen. Abb. 4.30 b illustriert diesen Zusammenhang mit den experimentellen Werten zur Dotierkonzentration und E_{TL} aus Ref. [185]. Für eine Konzentration von $1 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ wird die Oberflächenladung bereits mit einem ΔE_{BV} von weniger als -0.1 eV kompensiert. Erst ab einer Konzentration von $4 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ liegt das Ferminiveau an der Oberfläche knapp unterhalb von E_{TL}. In Abb. 4.30 c ist dieser Zusammenhang zwischen der Konzentration der Defekte und der Bandverbiegung noch einmal für das hier berechnete Umladungsniveau dargestellt. Man erkennt den starken Zuwachs oberhalb von $C = 1 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ und den Bereich der Sättigung bei etwa $1 \times 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$, in dem $E_{\mathrm{Fermi}}^{\mathrm{surf}}$ am Umladungsniveau gepinnt wird.

Geht man von den hier berechneten Bildungsenergien aus, so sind im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur bei keinem der untersuchten, elektrisch aktiven Punktdefekte Konzentration in dieser Größenordnung zu erwarten. Bei höheren Temperaturen bis etwa 1000 K ist eine Bildungsenergie von weniger als 0.5 eV erforderlich, um diese Konzentration eines Defekts zu erreichen. Dieses Ergebnis läßt die Schlußfolgerung zu, daß die (110)-Oberfläche im Gleichgewicht bei moderaten Temperaturen auch unter der Berücksichtigung intrinsischer Punktdefekte keine Bandverbiegung zeigt. Wie bereits im Unterabschnitt 3.3.2 zur elektronischen Struktur der defektfreien Oberfläche diskutiert wurde, ist das in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, die gut präpariertes GaAs (110) ebenfalls als *flat band system* charakterisieren.

Allerdings zeigt die statistische Auswertung von STM-Aufnahmen, daß die (110)-Oberfläche auch bei gemäßigten Temperaturen durchaus signifikante Konzentrationen von Oberflächendefekten aufweisen kann. So finden Ph. Ebert *et al.* in der bereits zitierten Arbeit [185] auf p-dotiertem InP, das zwei Stunden bei 160° C getempert wurde, $4 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ Anionleerstellen. Bei Raumtemperatur werden nach 100 h $0.8 - 1.0 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ Phosphorleerstellen gezählt, während auf p-dotiertem GaAs (110) unter den gleichen Bedingungen Arsenleerstellen in einer Konzentration von $0.2 - 0.9 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ auftreten [225]. Die Oberflächen sind dabei direkt nach dem Spalten weitgehend frei von Punktdefekten, während

die getemperten Proben eine höhere Konzentration von Leerstellen enthalten, als nach den hier berechneten Bildungsenergien im thermodynamischen Gleichgewicht zu erwarten wäre. Es müssen in diesen Experimenten offenbar kinetische Effekte berücksichtigt werden, die in der Abschätzung nach Gl. 4.3 nicht enthalten sind. Im Fall der Leerstellen kommen dafür beispielsweise folgende Mechanismen in Frage:

- Defekte an der Oberfläche können Volumendefekte sein, die durch das Spalten exponiert werden. In diesem Fall ist die Bildungsenergie des Volumendefekts und damit die chemische Umgebung während des Kristallwachstums maßgeblich für die Konzentration des Defekts an der Oberfläche. Untersuchungen an Si-dotiertem GaAs haben gezeigt, daß die Gesamtzahl der mit dem STM beobachteten Defekte, die Silizium enthalten, sehr gut mit der Dotierkonzentration des Volumenkristalls übereinstimmt [226]. Falls Anionleerstellen an der Oberfläche nur auf diesem Weg gebildet werden, ist mit einer sehr geringen Konzentration zu rechnen, da die Volumendefekte eine wesentlich höhere Bildungsenergie besitzen als die Defekte an der Oberfläche.

- Die Konzentration von Defekten an der Oberfläche kann durch die Diffusion von Volumendefekten an die Oberfläche bestimmt sein. Diffusion von Anionen an die Oberfläche ist ein möglicher Prozeß zur Verminderung der Leerstellenkonzentration, während die Diffusion von Vakanzen zur vermehrten Bildung von Leerstellen beitragen würde.

- Leerstellen können durch die Desorption von Oberflächenatomen gebildet werden. Umgekehrt kann eine Leerstelle durch Absorption eines Anions oder Kations verschwinden oder in einen Antistrukturdefekt umgewandelt werden. Die Häufigkeit dieser Prozesse wird durch die Bildungsenergie und die kinetischen Barrieren der Reaktionen bestimmt. So wird unter UHV-Bedingungen auch bei Raumtemperatur eine Sublimation von Anionen von p-dotierten GaAs und InP (110)-Oberflächen beobachtet, die zu einer Zunahme von Anionleerstellen führt [227]. Auf n-dotiertem GaAs (110) wird eine Erhöhung der Konzentration von Galliumleerstellen auf einen ähnlichen Prozeß zurückgeführt [226].

- Punktdefekte an der Oberfläche können auch beispielsweise durch Wechselwirkung einer STM-Spitze mit der Oberfläche oder durch photochemische Prozesse entstehen. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Leerstellen durch wiederholtes Abtasten im STM [228, 229].

Aus dem häufigen Auftreten eines Punktdefekts kann daher nicht ohne weiteres auf eine kleine Bildungsenergie geschlossen werden. Umgekehrt muß ein Defekt mit geringer Bildungsenergie nicht notwendigerweise im Experiment zu beobachten sein. Die zitierten Messungen zur Konzentration von Anionleerstellen [185, 225] sind also offenbar ein Beispiel für die Bildung von Punktdefekten fern des thermodynamischen Gleichgewichts. Aus den Messungen der Leerstellenkonzentration über die Zeit berechnen die Autoren die kinetische Barriere für die Bildung von Arsenleerstellen auf p-dotiertem GaAs mit $1.14 - 1.28\,\mathrm{eV}$. Da Barrieren immer größer sind als die Bildungsenergie im Gleichgewicht, ist dieser Wert konsistent mit der berechneten Bildungsenergie unter Ga-reichen Bedingungen. Arsenreiche Bedingungen sind in diesen Experimenten nicht maßgeblich, da der Arsen-Dampfdruck an der Oberfläche unter UHV-Bedingungen sehr gering ist.

Defekt	GaAs		GaP		InP	
	p	n	p	n	p	n
V_C		$-$[230]	0 [229]	0 [229]		
V_A	$+$ [195]	[214]	$+$ [213]	$0, -$ [231]	$+$ [231]	$-$ [232]
A_C	[202]	0 [204]		0 [204]		0 [204]
A_{I}		[214]	0 [213]		0 [233]	

Tabelle 4.23: Im STM identifizierte Punktdefekte auf GaAs, GaP und InP (110)-Oberflächen: Kationleerstellen (V_C), Anionleerstellen (V_A), anionische Antistrukturdefekte (A_C) und Anion-Adatome (A_{I}). Die experimentell bestimmte Ladung der Defekte $(+, 0, -)$ ist $-$ falls bekannt $-$ mit angegeben. Kationische Antistrukturdefekte konnten bisher im Experiment nicht nachgewiesen werden.

Auf n-leitendem GaAs werden in STM-Experimenten dagegen keine Arsenleerstellen beobachtet [230], obwohl die Bildungsenergie der negativ geladenen Arsenleerstelle unter n-Dotierung geringer ist als die von V_{As}^{+1} in p-dotiertem Material (Abb. 4.12 a). Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, daß die Barriere des nicht identifizierten Bildungsprozesses der Leerstellen mit höherem Ferminiveau steigt [225]. Der Vergleich der im Experiment bestimmten Konzentrationen mit den hier berechneten Bildungsenergien am Beispiel der Anionleerstellen zeigt also, daß die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts auf Spaltflächen bei Raumtemperatur nicht erfüllt ist. Dagegen stimmt die gemessene elektronische Struktur sehr gut mit der berechneten überein.

Die Tab. 4.23 gibt eine Übersicht der in STM-Experimenten identifizierten intrinsischen Punktdefekte auf III-V-Halbleitern. Neben den bereits diskutierten Anionleerstellen auf p-dotiertem Material werden die Defekte auch auf n-dotiertem GaP und InP beobachtet. Sie sind dabei bevorzugt negativ geladen, was gut mit der berechneten elektronischen Struktur der Leerstellen übereinstimmt, die für ein Ferminiveau im oberen Teil der Bandlücke einen negativen Ladungszustand bedingt. Auf n-dotiertem GaAs finden Gwo, Smith und Shih [214] im Unterschied zu Lengel *et al.* [230] ebenfalls die Arsenleerstelle. Allerdings zeigen die STM-Bilder in Ref. [214] eine sehr hohe Dichte von Stufen auf der Oberfläche, so daß in diesem Experiment nicht von der Volumendotierung auf die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche geschlossen werden kann.

Kationleerstellen auf GaAs wurden bisher nur auf n-dotiertem Material gefunden [230, 234]. Wie bei der Anionleerstelle läßt sich das nicht mit der Bildungsenergie des Defekts erklären, die unter p-Bedingungen am günstigsten ist. Dagegen stimmt die experimentell beobachtete negative Ladung wiederum gut mit der berechneten elektronischen Struktur überein. Das gilt nicht für die Galliumleerstelle auf GaP, die unabhängig von der Dotierung im neutralen Ladungszustand beobachtet wird [229]. Auf InP wurden bisher keine Kationleerstellen identifiziert.

In der Arbeit von Gwo, Smith und Shih [214] werden auch Arsen-Adatome auf der GaAs (110)-Oberfläche identifiziert. Die Adatome gruppieren sich dabei in Ketten entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung, was auf eine hohe Beweglichkeit der isolierten Adatome schließen läßt. Aufgrund der Ergebnisse des Abschnitts 4.4.1, nach denen die Barriere für neutrale und positiv geladene Defekte wesentlich kleiner als für negativ geladene Adatome ist, ist das wiederum ein Hinweis darauf, daß in den Experimenten das Ferminiveau der Oberfläche durch Stufen in der Mitte oder der unteren Hälfte der Bandlücke gepinnt war. Auch auf p-dotiertem GaP und InP wurden neutrale Adatome in geringer Konzentration

beobachtet [213, 233]. Auf GaP konnte dabei eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Spannung zwischen STM-Spitze und Probe gezeigt werden. Bei kleinen Spannungen tritt keine Diffusion auf, was auf eine höhere Barriere als im Fall von GaAs hindeutet.

Schließlich konnte auf n-dotierten GaAs, GaP und InP (110)-Oberflächen die Existenz von Antistrukturdefekten experimentell verifiziert werden [204]. Die Defekte sind auf allen untersuchten Proben ungeladen, wie es es nach der berechneten elektronischen Struktur zu erwarten ist. In den Experimenten wurden keine Antistrukturdefekte unterhalb der Oberfläche gefunden. Es ist daher anzunehmen, daß die beobachteten Defekte keine durch das Spalten exponierten Volumendefekte sind. Das ist auch konsistent mit der beobachteten geringen Konzentration, die bei einem Defekt der Oberfläche unter den As-armen Bedingungen des UHV aus der berechneten Bildungsenergie folgt (Abb. 4.16, S. 126). Dagegen zeigen die Untersuchungen von LTG-GaAs aus der Arbeitsgruppe von Feenstra [202, 203] eine hohe Zahl von Antistrukturdefekten auf und in der Nähe der Oberfläche. Dies entspricht den Wachstumsbedingungen dieser Kristalle, die bei niedriger Temperatur und unter Arsenüberschuß gezüchtet werden. Die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts der Proben ist dabei aber schon für die Volumenstruktur nicht mehr gerechtfertigt, die weitgehend kinetisch stabilisiert ist.

Kapitel 5

Vergleich mit Rastertunnelmikroskopbildern

Die bisherige Analyse der DFT-Simulationen wurde vorwiegend anhand der berechneten Geometrien und Gesamtenergien durchgeführt. Daneben erlaubte die Berechnung der Kohn-Sham-Eigenwerte und der Bandstrukturen die Aufklärung der prinzipiellen elektronischen Struktur sowie die Darstellung einzelner Defektwellenfunktionen im Ortsraum Einsichten in die chemischen Bindungen der Defektatome. Mit diesen wichtigen Informationen ist der *output* einer DFT-Rechnung allerdings noch nicht erschöpft. Schließlich liefert die Rechnung für jeden Punkt im Orts- oder reziproken Raum Informationen über die Amplitude der Wellenfunktion jedes Zustands φ_i des Systems. In diesem Kapitel sollen diese Daten genutzt werden, um mit Hilfe geeigneter Näherungen theoretische STM-Bilder zu generieren und diese mit experimentellen Daten zu vergleichen. Das STM bildete bereits bei der Analyse der einzelnen Defekte den Schwerpunkt des Vergleichs mit experimentellen Daten, da nur mit Rastersonden isolierte Punktdefekte direkt untersucht werden können. Die (integrale) Spektroskopie der Oberfläche liefert dagegen nur Informationen, wenn die Defekte in hinreichender Konzentration vorhanden sind, wie das beispielsweise bei der im vorherigen Abschnitt 4.5 diskutierten experimentellen Bestimmung des Umladungsniveaus von Phosphorleerstellen auf InP mit einem kombinierten Experiment aus Photoelektronenspektroskopie und STM möglich war. In diesem Beispiel diente das Tunnelmikroskop vor allem zur Bestimmung der Konzentration der Defekte durch statistische Auswertung wiederholt aufgenommener Bilder der Oberfläche.

Aber natürlich bieten diese atomar aufgelösten Bilder der Oberfläche noch wesentlich mehr Möglichkeiten der Analyse. Es stellt sich beim Betrachten beispielsweise einer Leerstelle sofort die Frage, inwieweit das Tunnelbild zur Aufklärung der atomaren und elektronischen Struktur des Defekts beitragen kann. Dabei muß beachtet werden, daß das STM kein von der Messung ungestörtes Abbild der Oberfläche im Sinne einer Photographie liefert. Insbesondere zeigt das STM keine Atome der Oberfläche, sondern Variationen des Tunnelstroms, die durch die elektronische Struktur der Oberfläche und der Spitze bestimmt sind. Die Aufklärung der atomaren Struktur einer Oberfläche oder eines Defekts ist daher aus dem Experiment allein in den meisten Fällen nicht möglich. Ziel dieses Kapitels ist es daher, die mit einer geeigneten Näherung berechneten STM-Simulationen von Punktdefekten mit zur Verfügung stehenden experimentellen Daten zu vergleichen und Hinweise darauf zu geben, inwieweit aus dem STM-Experiment die atomare und elektronische Struktur von Punktdefekten bestimmt werden kann. Gleichzeitig ermöglicht die Simulation von STM-Bildern eine weitere Möglichkeit, die Resultate aus dem vorherigen

Kapitel 4 mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Aus den Übereinstimmungen und Unterschieden ergibt sich ein Bild der Verläßlichkeit der gewählten Methode und ihrer numerischen Parameter.

5.1 Methodische Grundlagen – die Tersoff-Hamann-Näherung

Das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneln zwischen der Oberfläche eines Metalls oder eines dotierten Halbleiters und einer metallischen Spitze, die mit Hilfe einer piezokeramischen Steuerung in einigen Nanometern über der Probe bewegt werden kann [235, 236]. Nach Anlegen einer Spannung fließt ein Tunnelstrom über diesen Kontakt, dessen Stärke vom Abstand und der elektronischen Struktur der Oberfläche abhängt. Durch Abrastern der Probe mit der Spitze können Bilder der Oberfläche erzeugt werden, wobei entweder der Abstand konstant gehalten und die Änderung des Stroms gemessen wird oder der Strom über einen Regelkreis durch Nachführen des Abstands konstant gehalten wird. Dieses System aus Spitze und Probe ist vergleichsweise komplex und kann ohne Näherungen nicht dargestellt werden. Eine Theorie des STM wird insbesondere dadurch erschwert, daß die genaue atomare Struktur der Spitze und oft auch ihre chemische Zusammensetzung nicht bekannt sind. Auch ist der dynamische Prozeß des Tunnelns in einer DFT-Rechnung nicht nachzubilden, und selbst die Simulation der chemischen Wechselwirkung von Spitze und Probe erfordert sehr große Superzellen und wurde daher bisher nur selten durchgeführt.

Eine stark vereinfachte Theorie des STM, wie sie hier angewendet werden soll, kann mit Hilfe des *modified Bardeen approach* [237, 238] entwickelt werden. Dabei wird eine zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung für das System aus Tunnelspitze und Oberflächenzuständen durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß die Wellenfunktionen φ_i^{t} der Spitze und φ_j der Oberfläche einen hinreichend kleinen Überlapp haben, also bei ausreichendem Abstand von Spitze und Probe, gilt für den Tunnelstrom I die Beziehung [238]:

$$I(\mathbf{r}) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\epsilon - eU) - f(\epsilon)] n_{\mathrm{d}}^{\mathrm{t}}(\mathbf{r}, \epsilon - eU) n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad . \tag{5.1}$$

Dabei ist f die Fermiverteilung, U die angelegte Tunnelspannung und damit eU die Differenz der Fermienergien von Oberfläche und Spitze. $n_{\mathrm{d}}^{\mathrm{t}}(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_i |\varphi_i^{\mathrm{t}}(\mathbf{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i)$ sowie $n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_j)$ bezeichnen die lokalen Zustandsdichten der Spitzen- und Oberflächenzustände. Die Überlappmatrix M zwischen Spitze und Probe kann als Oberflächenintegral über eine Trennfläche zwischen Spitze und Probe berechnet werden [237]:

$$M_{i,j} = \frac{1}{2} \int (\varphi_i^{\mathrm{t}\,*} \nabla \varphi_j - \varphi_j \nabla \varphi_i^{\mathrm{t}\,*})\, dS \quad . \tag{5.2}$$

Für kleine Temperaturen können die Fermiverteilungen genähert werden. Falls E_{Fermi} die Fermienergie der Probe bezeichnet, erhält man ein Integral über das Energieintervall $[E_{\mathrm{Fermi}}, E_{\mathrm{Fermi}} + eU]$ (bzw. $[E_{\mathrm{Fermi}} + eU, E_{\mathrm{Fermi}}]$ bei negativer Tunnelspannung) für den Tunnelstrom:

$$I(\mathbf{r}) = 4\pi \int_{E_{\mathrm{Fermi}}}^{E_{\mathrm{Fermi}}+eU} n_{\mathrm{d}}^{\mathrm{t}}(\mathbf{r}, \epsilon - eU) n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad . \tag{5.3}$$

In der Theorie von Tersoff und Hamann [239] wird die Spitze durch eine s-Wellenfunktion als einfachste Näherung der unbekannten Spitzenzustände ersetzt. Außerdem soll $n_{\mathrm{d}}^{\mathrm{t}}$ im Vergleich zu n_{d} eine langsam variierende Funktion sein. Damit ergibt sich die Proportionalität des Tunnelstroms zum Integral über die lokale Zustandsdichte aller Zustände im Intervall $[E_{\mathrm{Fermi}}, E_{\mathrm{Fermi}} + eU]$:

$$I(\mathbf{r}, U) \propto \int_{E_{\mathrm{Fermi}}}^{E_{\mathrm{Fermi}}+eU} n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon \quad . \tag{5.4}$$

Im Fall einer positiven Probenspannung tragen alle unbesetzten Zustände zwischen E_{Fermi} und $E_{\mathrm{Fermi}} + eU$ zum Tunnelstrom bei, während bei Anlegen einer negativen Probenspannung die besetzten Zustände mit Energien oberhalb $E_{\mathrm{Fermi}} + eU$ gemessen werden. Durch Umpolen der Spannung kann man also die lokalen Zustandsdichten oberhalb und unterhalb der Bandlücke messen. Bei Variation der Spannung einer Polarität tragen unterschiedliche besetzte bzw. unbesetzte Zustände zum Strom bei. So ist beispielsweise ein bei 3 V gemessenes Bild einer Halbleiteroberfläche im Vergleich zu einem bei 2 V gemessenen als Überlagerung der Zustände unterhalb 2 V mit denen zwischen 2 und 3 V zu verstehen. Man erhält damit eine im Experiment beobachtete Abhängigkeit der Morphologie der Bilder von der Spannung.

Möchte man den Tunnelstrom mit den diskreten Zuständen einer Superzellenrechnung bestimmen, kann man das Integral (5.4) als Summe $N_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, U)$ über die Ladungsdichten der Kohn-Sham-Eigenfunktionen in dem betrachteten Energieintervall berechnen:

$$I(\mathbf{r}, U) \propto N_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, U) = \sum_{E_{\mathrm{Fermi}} \leq \epsilon_i \leq E_{\mathrm{Fermi}}+eU} n_{\mathrm{d}}(\mathbf{r}, \epsilon_i) = \sum_{E_{\mathrm{Fermi}} \leq \epsilon_i \leq E_{\mathrm{Fermi}}+eU} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad . \tag{5.5}$$

Um aus den Rechnungen die Simulationen der STM-Bilder zu entwickeln, wurde die Elektronendichte der besetzten bzw. unbesetzten Zustände entsprechend Gleichung (5.5) in verschiedenen Energieintervallen ΔE in einer Schnittebene im Abstand z oberhalb der Anionen der Oberfläche aufaddiert. Dabei wird die Wahl des Energieintervalls und der Höhe des Schnitts die Art der Zustände bestimmen, die abgebildet werden. So fallen Volumenzustände exponentiell ins Vakuum ab und sollten bei größerem z keinen Beitrag mehr liefern. Dagegen werden bei Variation von ΔE unterschiedliche Defektzustände und Oberflächenbänder die lokale Dichte bestimmen.

Die Gleichung (5.5) stellt eine erste Näherung dar. Sie ermöglicht die Simulation von STM-Bildern aus der berechneten, energie- und ortsaufgelösten Elektronendichte ohne zusätzliche selbstkonsistente Rechnungen. In den folgenden Abschnitten wird anhand der defektfreien Oberfläche und der betrachteten Punktdefekte gezeigt, daß sich mit diesem Ansatz eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreichen läßt.

5.2 Die defektfreie (110)-Oberfläche

Nach den Überlegungen des vorherigen Abschnitts 5.1 zeigt ein experimentelles STM-Bild im wesentlichen die integrierte lokale Zustandsdichte über der Oberfläche in einem Energiebereich, der durch die angelegte Spannung bestimmt wird. Unter negativer Probenspannung tunneln Elektronen von der Probe zur Spitze und erzeugen ein Abbild der besetzten Zustände, während unter positiver Probenspannung Elektronen von der Spitze in die unbesetzten Zustände wechseln. Auf der (110)-Oberfläche der untersuchten III-V-Halbleiter wird die elektronische Struktur im Bereich der Bandlücke von den beiden Oberflächenzuständen A_5 und C_3 bestimmt (Abb. 3.11, S. 83, Abb. 3.12, S. 87). Diese Bänder werden von den besetzten hängenden Bindungen am Anion und den unbesetzten hängenden Bindungen am Kation geformt. Es ist deshalb zu erwarten, daß ein STM-Bild unter negativer Probenspannung seine Strommaxima im Bereich der Anionen und unter positiver Probenspannung im Bereich der Kationen zeigt. Außerdem sollte es die Periodizität der relaxierten Oberfläche, also eine (1×1) Struktur, aufweisen.

Die ersten atomar aufgelösten STM-Untersuchungen der GaAs Spaltfläche [240, 241] bestätigen diese Erwartungen: In den Aufnahmen unter negativer und positiver Probenspannung erkennt man jeweils ein Muster von Bereichen mit hohem Tunnelstrom, die entsprechend der Einheitszelle der (110)-Oberfläche mit den Kantenlängen a_0 und $a_0/\sqrt{2}$ angeordnet sind. Die Überlagerung der beiden Bilder zeigt, daß die Maxima unter positiver Probenspannung so zwischen denen unter negativer Probenspannung angeordnet sind, daß sich die Zickzack-Reihen aus Anionen und Kationen der Oberfläche ergeben (Abb. 3.9 b, S. 79). Aus STS-Messungen folgt weiter, daß die Maxima der Emission ungefähr durch die Bandlücke des Halbleiters getrennt sind [241, 242]. Die Bereiche außerhalb der Bandlücke tragen dagegen weniger zum Tunnelstrom bei, was den Schluß zuläßt, daß die STM-Bilder in erster Linie durch die Oberflächenzustände und nicht durch die Volumenbänder des Halbleiters bestimmt sind. Die Interpretation der STM-Experimente als Abbildung der hängenden Bindungen der beiden Untergitter an der Oberfläche erweist sich als konsistent mit der aus LEED-Experimenten und theoretischen Arbeiten bekannten atomaren Geometrie und mit der elektronischen Struktur der (110)-Oberfläche.

Die STM-Simulation von defektfreien Oberflächen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen wurde bereits sehr ausführlich von Engels *et al.* [139, 140, 243] am Beispiel von InP durchgeführt. Wang *et al.* [244] berechneten Simulationen der GaAs (110)-Oberfläche. Hier sollen deshalb nur kurz die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen am Beispiel von GaAs nachvollzogen werden. Die Abb. 5.1 und 5.2 zeigen jeweils 20 Simulationen unter negativer und positiver Probenspannung. Dabei wurden die beiden Parameter bei der Simulation durchgetestet: Der Abstand von Probe und Spitze, d.h. der Abstand der Oberflächenanionen von der Simulationsebene, und das Integrationsintervall N_d aus Gl. 5.5 von den Kanten der Oberflächenbandlücke bis zur Unterkante des Valenzbandes für die besetzten Zustände und bis zu 2.4 eV oberhalb der Valenzbandkante für die Leitungsbandzustände. Die den Simulationen zugrunde liegenden Wellenfunktionen wurden in der (2×4) Oberflächenzelle mit sechs Lagen und einem speziellen **k**-Punkt berechnet, die auch für die Punktdefekte verwendet wird. Damit sind die Ergebnisse für die defektfreie Oberfläche direkt mit denen zu Punktdefekten vergleichbar [245].

Die oberste Zeile in Abb. 5.1 und die unterste in Abb. 5.2 zeigen ausschließlich die beiden Oberflächenzustände A_5 und C_3 (vgl. Abb. 3.11). Die weiteren Zeilen enthalten eine zunehmende Zahl von Resonanz- und Volumenzuständen bis hin zur gesamten Elektronendichte oberhalb der Oberfläche in Abb. 5.1 und bis zu 2.4 eV oberhalb der Valenzband-

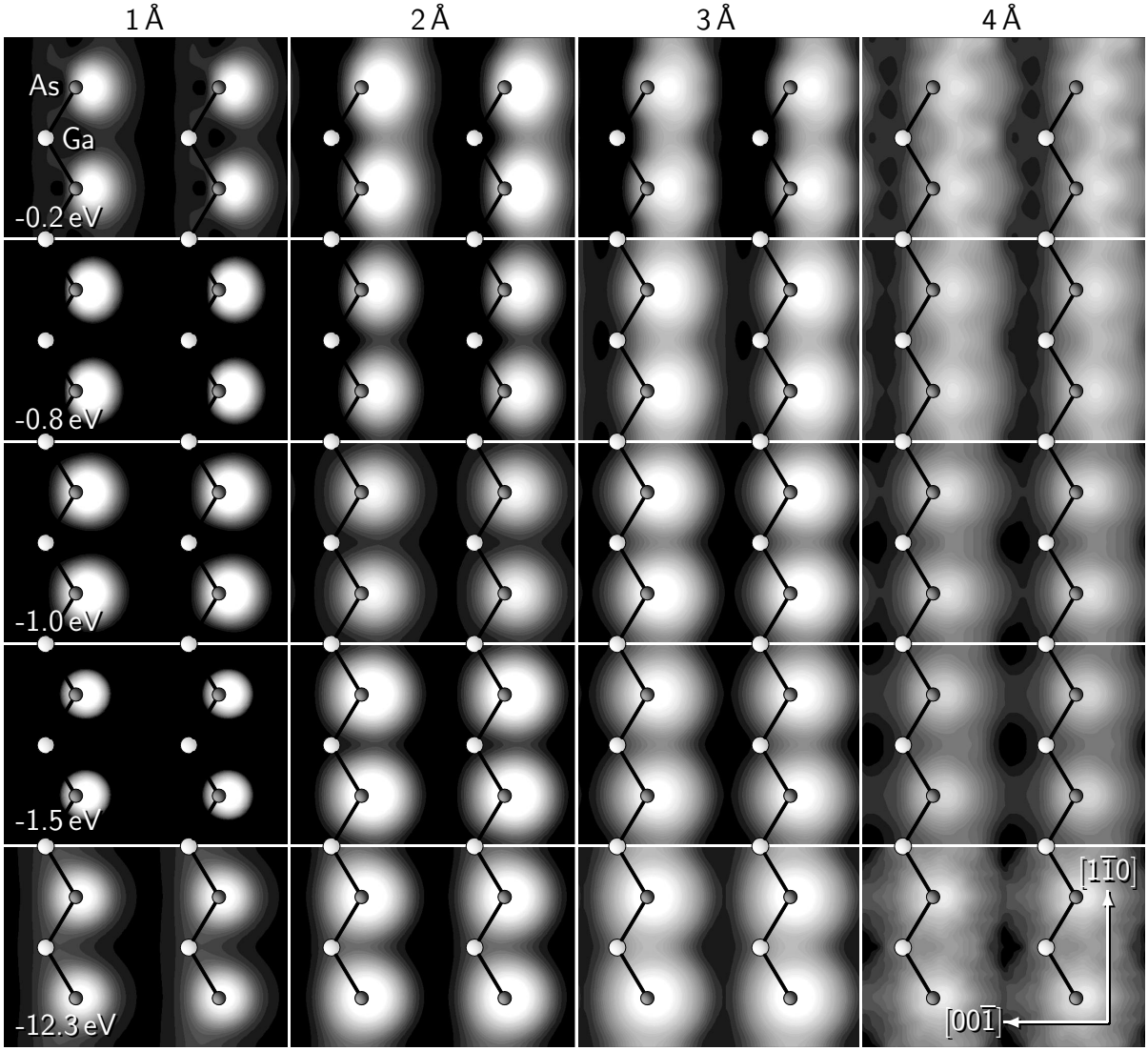


Abbildung 5.1: Simulierte STM-Bilder der defektfreien GaAs (110)-Oberfläche unter negativer Probenspannung bei Änderung des Abstands von Spitze und Probe von 1 Å bis 4 Å und des Integrationsintervalls aus Gl. 5.5 von $E_{\mathrm{VB}}-0.2\,\mathrm{eV}$ bis $E_{\mathrm{VB}}-12.3\,\mathrm{eV}$. Die Ladungsdichte variiert von $1\times10^{-3}-5\times10^{-2}\,\mathrm{Å}^{-3}$ (untere linke Ecke) bis zu $1\times10^{-8}-2.5\times10^{-7}\,\mathrm{Å}^{-3}$ (obere rechte Ecke).

kante in Abb. 5.2. Der A_5-Zustand in der Ebene 1 Å oberhalb der Anionen, der in Abb. 5.1 links oben dargestellt ist, zeigt ein Maximum, das oberhalb der Anionen lokalisiert ist. Es ist dabei deutlich in [001]-Richtung verschoben; die hängende Bindung zeigt also in einem Winkel kleiner als 90° nach oben, wie es für einen p-artigen Zustand, der orthogonal zu den p-artigen Bindungen der Oberfläche und der Rückbindung ausgerichtet ist, zu erwarten ist (vgl. Abb. 3.9 a, S. 79). Die Maxima sind entlang der Zickzack-Reihen der Oberfläche orientiert, was besonders bei den Simulationen im Abstand von 2 und 3 Å deutlich wird. Ansonsten zeigen die Simulationen in den verschiedenen Ebenen, deren maximale Dichte sich aufgrund des näherungsweise exponentiellen Abfalls der Ladungsdichte in Vakuum um jeweils ungefähr eine Größenordnung unterscheidet, kaum qualitative Unterschiede. Lediglich in der Simulation im Abstand von 4 Å erkennt man erste numerische Arte-

fakte, die auf die unzureichende Darstellung der sehr geringen Ladungsdichte aufgrund des beschränkten Basissatzes von ebenen Wellen mit einer Abschneideenergie von 8 Ry zurückzuführen sind. Eine Simulation mit größerem Abstand wäre auch nur in einer Zelle mit einem erweiterten Vakuumbereich sinnvoll, da die Ebene im Abstand von 4 Å sich fast in der Mitte zwischen zwei *slabs* befindet. Allerdings zeigt der Vergleich der Simulationen des A_5-Zustands wie auch die weiteren Simulationen besetzter und unbesetzter Zustände, daß sich zwischen 3 und 4 Å keine qualitativen Unterschiede mehr ausmachen lassen und der hier berechnete maximale Abstand daher als ausreichend anzusehen ist. Im Experiment kann der Abstand von Probe und Spitze nicht exakt bestimmt werden; typischerweise wird er auf etwa $5 - 10$ Å abgeschätzt [246]. Das ist etwas mehr als der maximale Abstand in der Simulation, was aber aufgrund des gleichmäßig exponentiellen Abfalls der Ladungsdichte im Vakuum, wie sie die Simulationen bei 3 und 4 Å zeigen, keine Einschränkung darstellt.

In den Simulationen bei -0.8, -1.0 und -1.5 eV tragen neben dem A_5-Zustand zunehmend Rückbindungen, Oberflächenresonanzen und Volumenzustände zur lokalen Zustandsdichte über der Oberfläche bei. Man erkennt aus der Abb. 5.1, daß dabei das Maximum in Richtung der Anionen wandert. Gleichzeitig zeigen die Maxima eine zunehmend runde Form, so daß die beim A_5-Zustand berechnete Orientierung entlang der Zickzack-Reihen verschwindet. Beide Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen zur InP Oberfläche [139, 140, 243]. Für InP und GaP zeigen auch experimentelle STM-Aufnahmen diese leichte Verschiebung und Änderung der Korrugation bei zunehmender negativer Probenspannung [140, 243]. Das ist auch im Vergleich der Bilder der Galliumleerstelle auf GaP in Abb. 5.5 a–c zu erkennen [229]. Schließlich weisen die Simulationen bei -1.5 eV und -12.3 eV nur noch geringe Unterschiede auf. In den Simulationen mit 3 Å Abstand zur Oberfläche variiert die dargestellte Ladungsdichte zwischen $7.5 \times 10^{-6} - 7.5 \times 10^{-5}$Å^{-3} in der vorletzten Zeile und $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-4}$Å^{-3} in der Simulation der gesamten Ladungsdichte. Auch die Form und Position der Maxima zeigt keine wesentlichen Unterschiede mehr. Offenbar tragen also die energetisch tiefliegenden Volumenzustände des Valenzbands kaum zur Ladungsdichte in diesem Bereich bei. Die STM-Simulation wird durch den Oberflächenzustand A_5 und Resonanzen in der Nähe der Valenzbandkante bestimmt.

Dieses Ergebnis ist interessant für einen Vergleich mit Experimenten, die mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) [247] durchgeführt wurden. Bei dieser Sondentechnik wird eine Spitze ohne Anlegen einer Spannung vertikal oszillierend über die Probe geführt und der mechanische Widerstand über eine Frequenzverschiebung zwischen Spitze und Anregung bestimmt [248]. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist dabei komplex, kann aber in einer ersten Näherung und bei nicht zu kleinem Abstand von Spitze und Probe als durch die gesamte elektronische Ladungsdichte über der Oberfläche bestimmt genähert werden [249]. Damit ist die untere Zeile in Abb. 5.1 eine einfache Simulation eines AFM-Bildes der GaAs (110)-Oberfläche. Tatsächlich zeigen atomar aufgelöste AFM-Experimente von InP [250] und InAs [249, 251] (110)-Oberflächen eine gute Übereinstimmung mit der Simulation: Das Experiment bildet ähnlich einer STM-Aufnahme bei negativer Probenspannung das (1×1) Muster eines Untergitters ab, das aufgrund der berechneten Ladungsdichte mit dem Anionengitter identifiziert werden kann. Allerdings zeigen Experimente mit reduziertem Abstand von Spitze und Probe ein wesentlich verändertes Bild, bei dem beide Untergitter zum Kontrast beitragen [251]. In der Simulation kann dieses Ergebnis nicht nachvollzogen werden, da auch bei einem Abstand von 1 Å nur oberhalb des Anionengitters elektronische Ladungsdichte lokalisiert

ist. Bei geringem Abstand von Probe und Spitze ist die einfache Simulation offenbar nicht mehr ausreichend, da hier die Wechselwirkung von der Spitze mit den Atomen der Oberfläche explizit berücksichtigt werden muß. Das gilt auch für STM-Messungen von Jäger *et al.* [252] und Heinrich *et al.* [253] auf *p*-dotiertem GaAs (110) mit geringstmöglicher Probenspannung. In diesen Experimenten, bei denen der Abstand von Spitze und Probe stark reduziert ist, beobachten beide Arbeitsgruppen eine simultane Abbildung beider Untergitter, die bei höheren Spannungen und in der Simulation nicht auftritt. Jäger *et al.* [252] erklären den Kontrast mit Zuständen an der Valenzbandkante, die bei kleinen Spannungen exklusiv zum Tunnelstrom beitragen und Anteile an Anionen und Kationen besitzen. Heinrich *et al.* [253] betonen, daß bei stark verringertem Abstand von Probe und Spitze die Tersoff-Hamann-Näherung nicht mehr erfüllt ist und die Wechselwirkung der metallischen Spitze mit der Probe zur Ausbildung von Grenzflächenzuständen führt. Bei Experimenten mit kleiner Spannung muß auch die durch die Spitze induzierte Bandverbiegung an der Oberfläche berücksichtigt werden, die zur Besetzung von Zuständen an der Leitungsbandkante führen kann [254, 255]. In diesem Fall können die experimentellen Ergebnisse als eine Mischung aus Valenz- und Leitungsbandzuständen interpretiert werden. Zur genaueren Analyse dieser Experimente könnten DFT-Rechnungen des Systems aus Oberfläche und STM-Spitze beitragen, wie sie beispielsweise von Pérez, Payne, Štich und Terakura [256] für die Si (111)-Oberfläche durchgeführt wurden.

Ein weiteres Ergebnis der Analyse von Engels [139, 140] ist, daß in einer Rechnung mit periodischen Randbedingungen die Unterscheidung von Volumenzuständen und Oberflächenresonanzen nicht ohne Schwierigkeiten möglich ist, da letztere nur langsam im Volumen abklingen. Bei der Berechnung der InP Oberfläche verwenden die Autoren daher Zellen mit 17 Lagen im Vergleich zu 6 Lagen in dieser Arbeit. Da *slabs* dieser Dicke bei der Berechnung von Punktdefekten mit einem numerisch recht hohen Aufwand verbunden sind, der durch die Genauigkeit bei der Bestimmung der Grundzustandsgeometrie und der Bildungsenergien nicht gerechtfertigt ist, wird hier mit Ausnahme der Oberflächen- und Defektzustände in der Bandlücke auf die Unterscheidung von Volumenzuständen und mit der Oberfläche verbundenen Zuständen verzichtet. Die gute Übereinstimmung der Simulation der GaAs Oberfläche mit den Ergebnissen zu InP [139, 140, 243] ist aber ein starker Hinweis darauf, daß die wesentlichen Eigenschaften des Oberfläche in der Simulation auch mit einem vergleichsweise dünnen *slab* zuverlässig berechnet werden können.

Die Simulationen der unbesetzten Zustände variieren wesentlich stärker bei Änderung des Integrationsintervalls und des Abstand als die Valenzbandzustände. Die unterste Zeile von Abb. 5.2 zeigt den Oberflächenzustand C_3. Man erkennt ein Maximum der Ladungsdichte direkt oberhalb der Kationen und lediglich in der Simulation mit 1 Å Abstand einen kleinen Beitrag oberhalb der Anionen. Mit zunehmendem Abstand zeigen die hängenden Bindungen eine sehr deutliche Orientierung quer zu den Zickzack-Reihen der Oberfläche. Dieses Merkmal, das man auch bei der Simulation bei 1.5 eV noch gut erkennen kann, ist auch von Engels bei der Analyse von InP (110) berechnet worden [139, 140, 243]. Experimentelle Untersuchungen bei geringer positiver Probenspannung zeigen ebenfalls diese Orientierung in [001]-Richtung, beispielsweise in Abb. 5.5 d auf GaP [229], in übereinstimmender Weise auf GaP, InP und GaAs [243] und auf GaAs [255]. Mit zunehmender Probenspannung im Experiment (Abb. 5.5 e) und bei bei Berücksichtigung weiterer Zustände in der Simulation in der ersten bis dritten Zeile von Abb. 5.2 drehen sich die Reihen der Maxima um und die Bilder zeigen eine bevorzugte Orientierung entlang der Zickzack-Reihen der Oberfläche. Gleichzeitig ist in der Simulation zu erkennen, daß die Punkte größter Dichte etwas in $[00\bar{1}]$-Richtung wandern. In den Simulationen von 1.7 eV

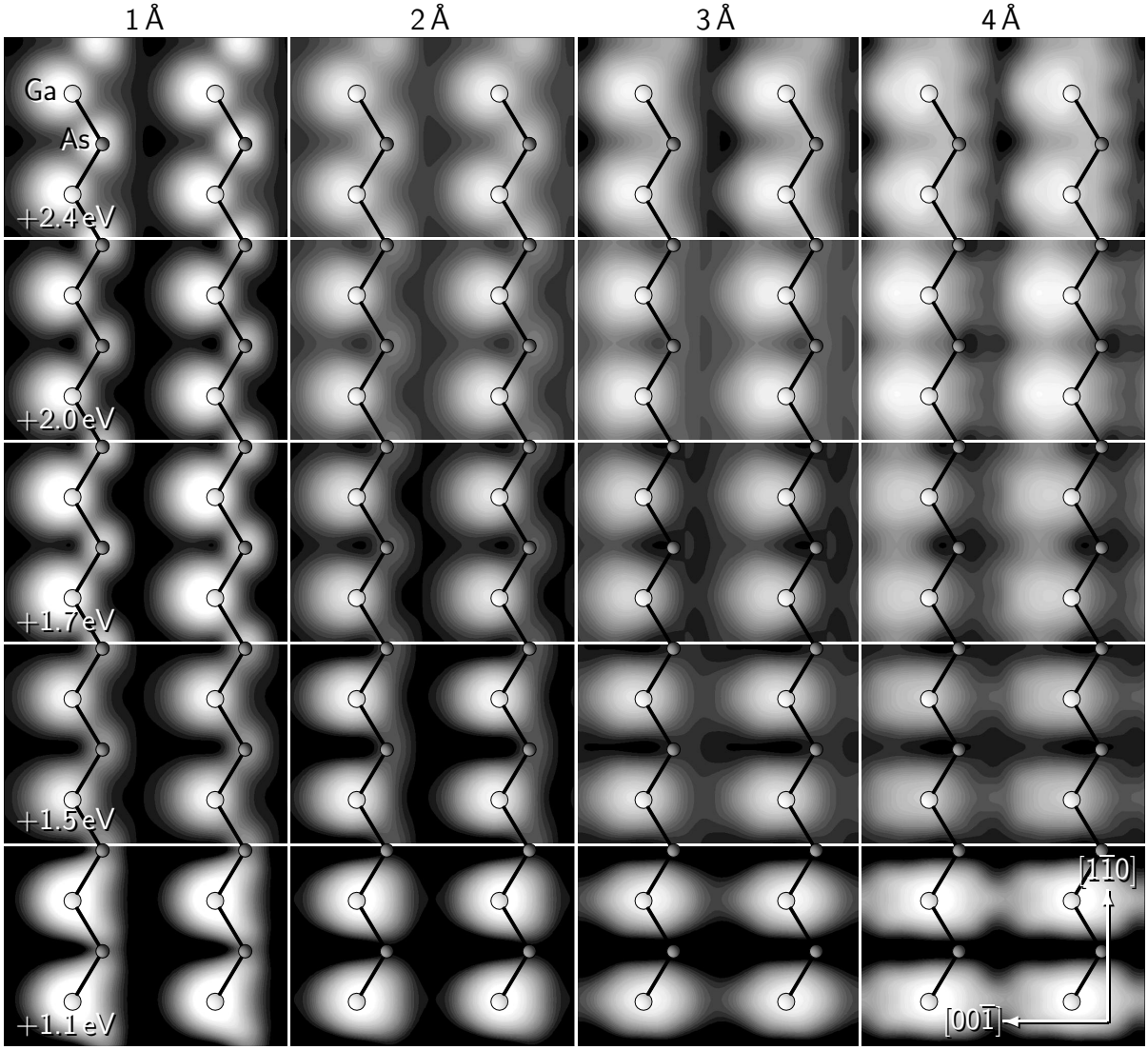


Abbildung 5.2: Simulierte STM-Bilder der defektfreien GaAs (110)-Oberfläche unter positiver Probenspannung bei Änderung des Abstands von Spitze und Probe von 1 Å bis 4 Å und des Integrationsintervalls aus Gl. 5.5 von $E_{\mathrm{VB}} + 1.1\,\mathrm{eV}$ bis $E_{\mathrm{VB}} + 2.4\,\mathrm{eV}$. Die Ladungsdichte variiert von $5\times10^{-8} - 5\times10^{-7}\,\mathrm{Å}^{-3}$ (untere rechte Ecke) bis zu $5\times10^{-4} - 5\times10^{-3}\,\mathrm{Å}^{-3}$ (obere linke Ecke).

bis 2.4 eV bestimmt also nicht mehr der C_3-Zustand das Bild. Vielmehr tragen nach der Analyse von Engels [139, 140] eine Reihe von Oberflächenresonanzen wesentlich zum Kontrast im STM bei. Diese Zustände sind auch nicht mehr ausschließlich an den Kationen lokalisiert, sondern zeigen auch einen Anteil oberhalb der Anionen. In den Simulationen bei 1 Å und 2 Å Abstand bilden sich daher zunehmend Zickzack-Reihen entlang der beiden Untergitter aus. Allerdings fallen die Anteile oberhalb der Anionen rascher ins Vakuum ab die oberhalb der Kationen. In der Simulation bei 2.0 eV ist gut zu erkennen, wie das Zickzack-Muster bei 1 Å Abstand in das rechteckige Muster des Kationen-Untergitters bei 3 Å und 4 Å Abstand übergeht. In dem Abstand, der für das STM unter „normalen“ Bedingungen relevant ist, trägt also in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten praktisch nur das Kationen-Untergitter zum Kontrast bei.

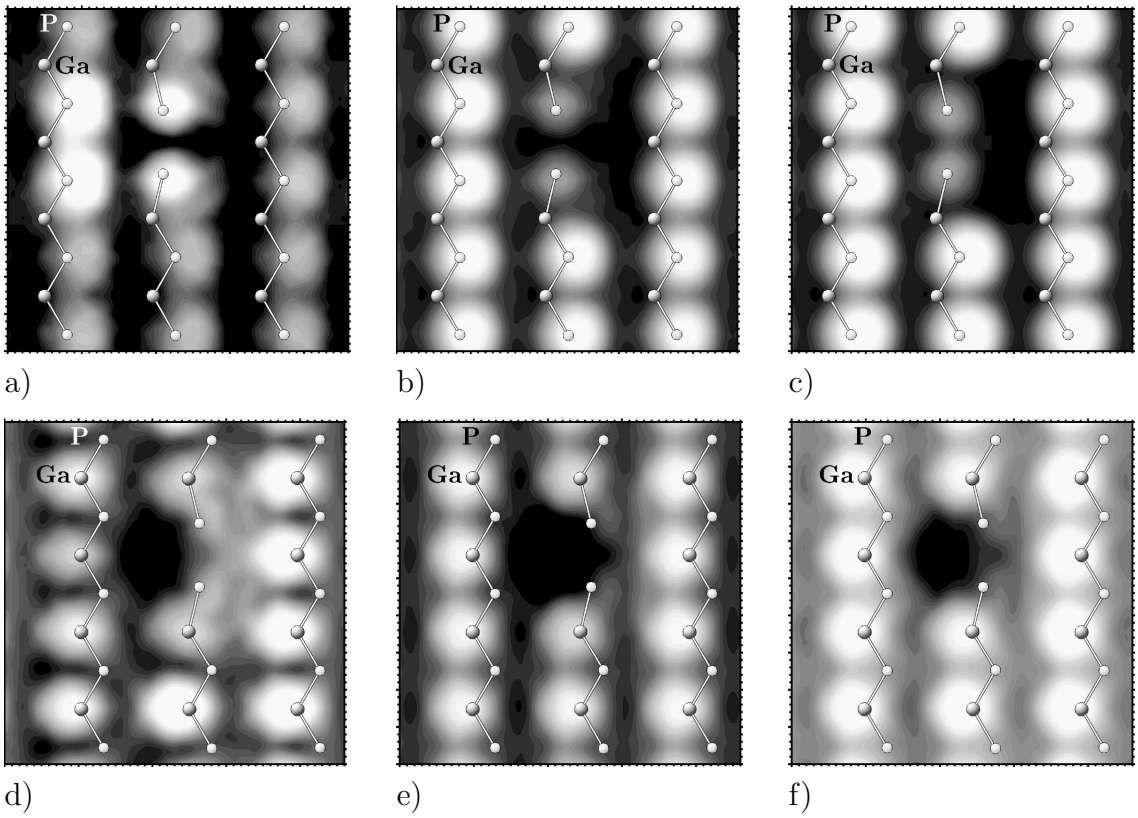


Abbildung 5.3: Simulierte STM-Bilder der besetzten (a−c) und unbesetzten (e−f) Zustände der Galliumleerstelle auf der Oberfläche von GaP. (a) $E_{\mathrm{VB}} - 0.3\,\mathrm{eV}$; (b) $E_{\mathrm{VB}} - 0.6\,\mathrm{eV}$; (c) $E_{\mathrm{VB}} - 1.4\,\mathrm{eV}$; (d) $E_{\mathrm{VB}} + 2.2\,\mathrm{eV}$; (e) $E_{\mathrm{VB}} + 2.7\,\mathrm{eV}$; (f) $E_{\mathrm{VB}} + 3.1\,\mathrm{eV}$. Der Abstand von Spitze und Probe beträgt 3 Å.

5.3 Leerstellen

Für die defektfreie (110)-Oberfläche hat sich also gezeigt, daß die STM-Simulation innerhalb der Näherungen von Tersoff und Hamann gut mit experimentellen Resultaten übereinstimmt. Es stellt sich nun die Frage, wie sich ein Punktdefekt im Experiment und der Simulation darstellt. Als erste Gruppe von Defekten sollen hier Leerstellen behandelt werden. Entfernt man ein Anion aus der Oberfläche, so weist die Oberfläche auch eine besetzte hängende Bindung weniger auf, die im STM-Bild unter negativer Probenspannung nachweisbar sein sollte. Umgekehrt erzeugt eine Kationleerstelle eine Lücke in den unbesetzten hängenden Bindungen der Kationen, die unter positiver Probenspannung abgebildet werden. Leerstellen als Lücken im Muster der Oberflächenbänder erweisen sich damit im STM als die am einfachsten zu identifizierenden Defekte und wurden auch als erste Punktdefekte auf der (110)-Oberfläche experimentell nachgewiesen [234].

5.3.1 Kationleerstellen

Die Abb. 5.3 a−c zeigen das simulierte STM-Bild einer neutralen Galliumleerstelle auf GaP (110) unter negativer Probenspannung. Die Simulation enthält den Defektzustand $1a''$ der Leerstelle bei 0.5 eV sowie alle besetzten Zustände der Zelle bis zu 0.3, 0.6 und 1.4 eV unterhalb der Valenzbandoberkante. Die Leerstelle befindet sich, wie in der überlagerten atomaren Struktur der Oberflächenlage zu sehen ist, in der mittleren Zickzack-

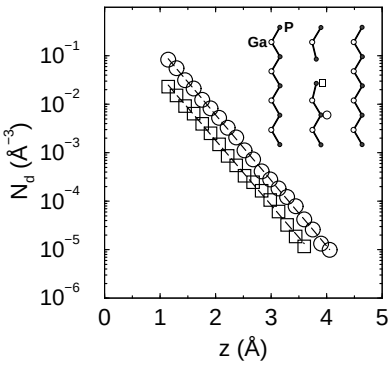


Abbildung 5.4: Die integrierte lokale Zustandsdichte N_d als Funktion des Abstands von Probe und Spitze in der STM-Simulation der Galliumleerstelle auf GaP (110). Wie in der Skizze der Oberfläche eingezeichnet, bezeichnen die Quadrate die Dichte oberhalb der hängenden Bindung des Nachbaratoms der Leerstelle, während die Kreise N_d oberhalb der hängenden Bindung eines vom Defekt entfernten Anions angeben. Die aus einer Interpolation der Datenpunkte berechnete Konstante für den exponentiellen Abfall der Dichte beträgt für beide Graphen 3.1 Å^{-1} und die Höhendifferenz für Bereiche gleicher Dichte beträgt 0.42 Å. Wie in Abb. 5.9 a enthält n_d alle besetzten Zustände bis zu 1.4 eV unterhalb der Valenzbandkante. $z = 0$ Å bezeichnet die Position der Oberflächenanionen der relaxierten und defektfreien Oberfläche.

Reihe (vgl. Abb 4.1 a, S. 92). Den Simulationen liegt eine vergrößerte (3 × 4) Oberflächenzelle zugrunde, in der die Leerstellen durch zwei Reihen von Oberflächenatomen getrennt sind. Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.2 erhält man damit keine genaueren Werte für die atomare Geometrie oder die Bildungsenergie des Defekts. Die Zelle erlaubt aber die Simulation eines größeren Ausschnitts der Oberfläche und damit eine bessere Darstellung der isolierten Leerstellen. Da der Defekt zum Kationuntergitter gehört, das im Bild der besetzten Zustände nicht zu sehen ist, sind alle Maxima oberhalb der Anionen der Oberfläche zu erkennen. Im Vergleich mit den Simulationen der defektfreien Oberfläche (Abb. 5.1) zeigt sich, daß die Störung durch die Leerstelle auf den Bereich der nächsten Nachbarn P_1 und der Anionen in $[00\bar{1}]$-Richtung beschränkt ist. Die Maxima oberhalb der übernächsten Nachbarn und weiter entfernter Oberflächenanionen unterscheiden sich nicht von denen der defektfreien Oberfläche. In der Simulation bei sehr kleiner negativer Probenspannung (Abb. 5.3 a) wird der Kontrast durch den Defektzustand $1a''$ und die den A_5-Oberflächenzustand bestimmt. Der Defektzustand ist nach Abb. 4.3 a (S. 97) hauptsächlich oberhalb der Nachbaratome P_1 lokalisiert. Diese Maxima sind wie die Nachbaratome in $[00\bar{1}]$-Richtung verschoben. In dem für die STM-Simulation maßgeblichen Bereich geringer Dichte finden sich aber auch Anteile oberhalb der übernächsten Nachbarn in $[00\bar{1}]$-Richtung. Erhöht man das Integrationsintervall in der Simulation, so verringert sich der Anteil des Defektzustands an der integrierten Zustandsdichte, und die Oberflächenzustände dominieren die Simulation (Abb. 5.3 b, c). Die Leerstelle erscheint dann als eine weitgehend lokalisierte Störung, die durch die schwächeren und in $[00\bar{1}]$-Richtung verschobenen Maxima oberhalb der Nachbarn P_1 charakterisiert werden kann.

Für die Interpretation experimenteller STM-Aufnahmen ist es von besonderem Interesse, diese Merkmale der Simulation mit der atomaren Geometrie der Leerstelle zu vergleichen. Zu diesem Zweck wird in Abb. 5.4 die Zustandsdichte oberhalb der Leerstellennachbarn mit einem von Leerstelle entfernten Anion verglichen. Man erkennt für beide

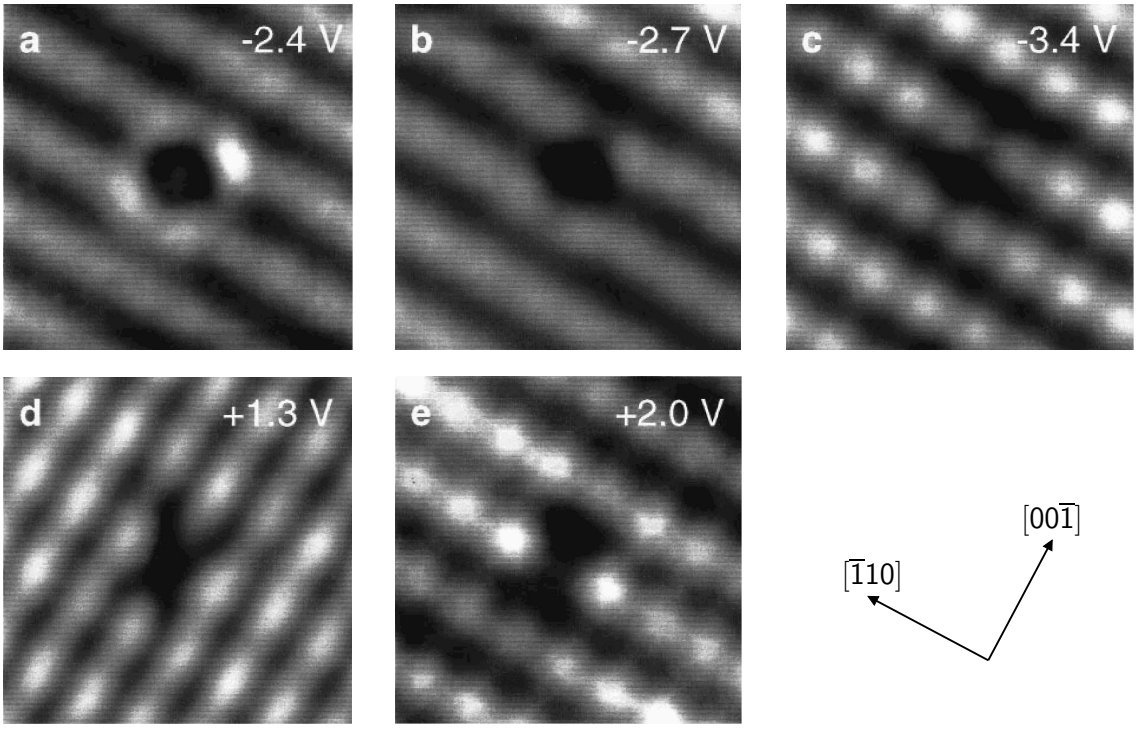


Abbildung 5.5: Experimentelle STM-Bilder der besetzten (a − c) und unbesetzten (d,e) Zustände der Galliumleerstelle auf der Oberfläche von n-dotiertem GaP. Die Abb. wurden Ref. [229] entnommen.

Positionen im Bereich zwischen 1 Å und 4 Å oberhalb der äußeren Anionen einen weitgehend exponentiellen Zusammenhang zwischen dem Abstand und der integrierten Dichte N_d, wie es für einen Oberflächenzustand zu erwarten ist. Die Konstante der linearen Interpolation der Punkte ist dabei an beiden Positionen identisch, so daß das Verhältnis der Dichten unabhängig von dem für die STM-Simulation gewählten Abstand der Bildebene von der Oberfläche ist. Das Ergebnis der Simulation ist also nur schwach vom Abstand von Spitze und Probe abhängig, der im Experiment nicht bekannt, aber vermutlich etwas größer ist als die für die Simulation gewählten 3 Å. Aus den beiden Graphen erhält man daher für eine feste Dichte N_d in einem weiten Variationsbereich von $10^{-2} - 10^{-5}$ Å^{-3} sofort die experimentell bestimmbare Höhendifferenz im Konstantstrom-STM von 0.42 Å. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Höhendifferenz der Anionen von 0.44 Å überein (Tab. 4.1, S. 93). Da auch die laterale Verschiebung der Maxima der Relaxation der Nachbaratome P_1 folgt, kann man schließen, daß die STM-Simulation in den Abb. 5.3 b, c im wesentlichen durch die atomare Relaxation der Leerstelle bestimmt ist. Umgekehrt erlaubt die Auswertung des STM-Bilds die Bestimmung der Position der Nachbaratome des Defekts.

Ebert und Urban [229] messen auf n-dotiertem GaP (110) einen Defekt, den sie als ungeladene Galliumleerstelle identifizieren (Abb. 5.5). In den Bildern unter negativer Probenspannung sind wie in der Simulation alle Maxima oberhalb der Anionen zu erkennen. Allerdings zeigen die Bereiche um den Defekt charakteristische Änderungen des Tunnelstroms, die von der angelegten Spannung abhängen. Bei vergleichsweise hoher Spannung (Abb. 5.5 c) wird das Bild durch die Oberflächenzustände dominiert. Im Bereich des Defekts ist der Tunnelstrom kleiner und die Maxima sind wie in der Simulation weniger stark

ausgeprägt. Eine Auswertung des Höhenprofils entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung ergibt eine Differenz von 0.2 Å. Aus dem Vergleich dieses Resultats mit den Ergebnissen der Simulation läßt sich folgern, daß das experimentelle Höhenprofil auf die atomare Relaxation der Leerstelle zurückgeführt werden kann. Die geringere Differenz im Experiment ist dabei eine Konsequenz der begrenzten Auflösung der Tunnelspitze, die in der Simulation als beliebig klein angenommen wird. Neben der Höhendifferenz ist in dem STM-Bild auch eine leichte Verschiebung der Maxima neben der Leerstelle orthogonal zu den Zickzack-Reihen der Oberfläche zu erkennen [229], die ebenfalls gut mit der Simulation und der atomaren Struktur des Defekts übereinstimmt.

Reduziert man die Probenspannung, so steigt der Anteil der Defektzustände am Tunnelstrom. Die Abb. 5.5 a, b zeigen denselben Defekt bei −2.4 V und −2.7 V. Man erkennt eine ausgeprägte Lücke zwischen den Nachbarn der Leerstelle und im Bild mit minimaler Spannung eine Erhöhung der Nachbarn im Vergleich zur defektfreien Oberfläche. Innerhalb dieses Rings aus vier Maxima erkennen die Autoren ein weiteres, schwach ausgeprägtes Maximum, das in der hier verwendeten Reproduktion nicht wiedergegeben wird (vgl. Abb. 37 aus Ref. [257]). In der Simulation ist der verstärkte Beitrag der Nachbarn zum Tunnelstrom unter kleiner Probenspannung deutlich zu erkennen (Abb. 5.3 a). Dagegen kann die Verschiebung nach außen ebenso wie das kleine zusätzliche Maximum im Zentrum nicht reproduziert werden. Im Experiment wie in der Simulation wird unter kleiner negativer Probenspannung der Kontrast im Bereich der Leerstelle von der Zustandsdichte des Defektzustands $1a''$ in der Bandlücke bestimmt. Bei größerer Spannung dominieren dagegen die Oberflächenzustände und die lokale Relaxation der Leerstellennachbarn.

Unter positiver Probenspannung zeigt das experimentelle Bild Abb. 5.5 e das Muster der hängenden Bindungen oberhalb der Kationen, die in $[1\bar{1}0]$-Richtung orientiert sind. Das fehlende Maximum in der Mitte führt zur Identifikation des Defekts als Kationleerstelle [229]. In Übereinstimmung mit der Simulation sind die restlichen hängenden Bindungen kaum gestört und der Defekt erweist sich als sehr lokalisiert. Bei reduzierter Spannung (Abb. 5.5 d) dreht sich die Korrugation der hängenden Bindungen um 90°, wie es von der defektfreien Oberfläche bekannt ist. Gleichzeitig trägt der unbesetzte Defektzustand $2a'$ (Abb 4.3 d, S. 97), der an den Nachbaranionen P_1 lokalisiert ist, verstärkt zum Tunnelstrom bei. Im experimentellen Bild ist zu erkennen, daß drei der vier benachbarten hängenden Bindungen etwas in die Leerstelle hineinreichen. In der Simulation (Abb. 5.3 d) erkennt man übereinstimmend eine erhöhte Dichte in diesem Bereich, die von dem Defektzustand herrührt. Wie im Bild unter negativer Probenspannungen tragen auch bei den unbesetzten Zuständen die lokalisierten Defektzustände in der Bandlücke signifikant zum Kontrast bei, wenn im Experiment eine kleine Spannung gewählt wird bzw. in der Simulation nur Zustände nahe an der Bandkante berücksichtigt werden. Allerdings werden andere Details des experimentellen Tunnelbilds wie die prägnante X-Form der Leerstelle bei +1.3 V oder das zusätzliche Maximum im Zentrum des Defekts bei der Messung der besetzten Zuständen in der Simulation nicht reproduziert. Der Vergleich der Galliumleerstelle in Experiment und Theorie zeigt dennoch, daß im Rahmen der Theorie von Tersoff und Hamann für einen Punktdefekt eine grundsätzliche Übereinstimmung der wesentlichen Eigenschaften und wichtiger Details erreicht werden kann. Damit unterstützt die Rechnung die Interpretation der experimentellen Ergebnisse als Galliumleerstellen. Die Simulation erlaubt die Messung der atomaren Relaxation der Leerstellennachbarn, während das Experiment die Resultate der Rechnung, insbesondere die Relaxation der Leerstellennachbarn in die Oberfläche und die Existenz der beiden Defektniveaus $1a''$ in der Bandlücke und $2a'$ nahe der Leitungsbandkante, bestätigt.

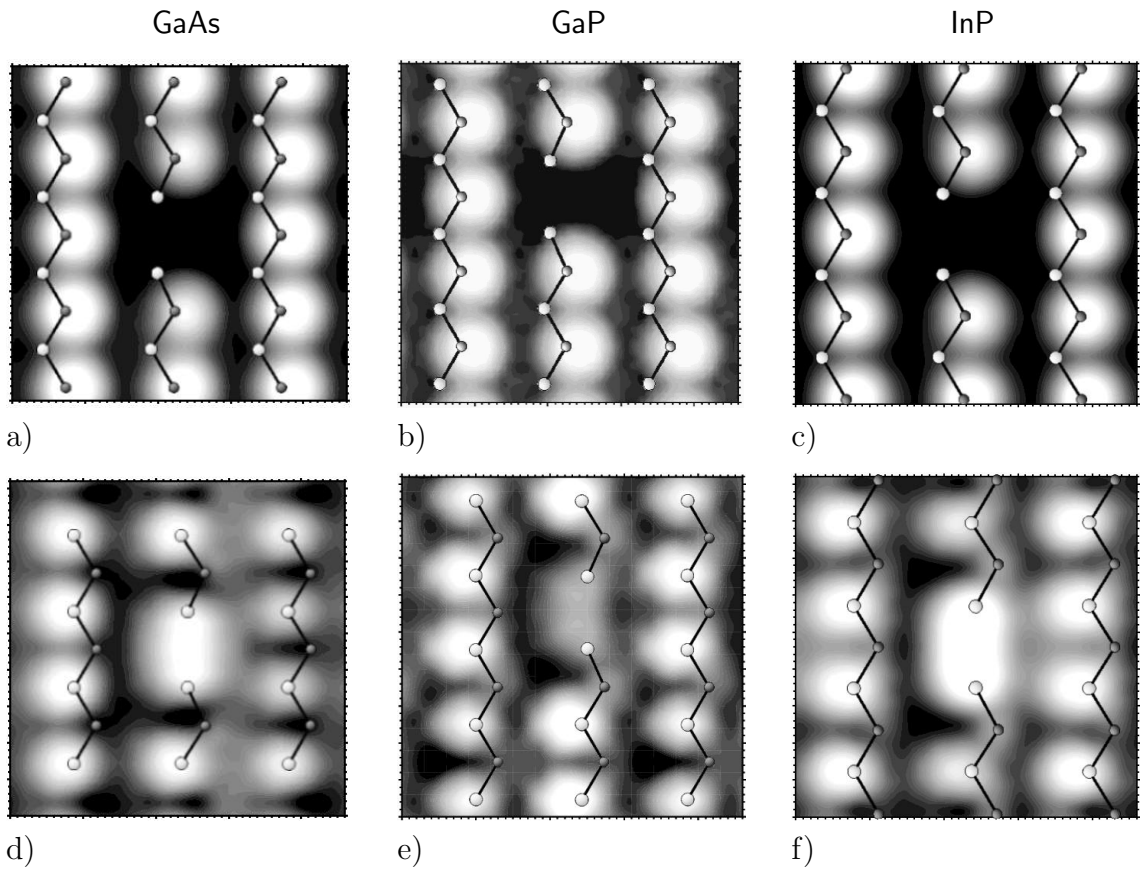


Abbildung 5.6: Simulierte STM-Bilder der besetzten (a−c) und unbesetzten (e−f) Zustände der Anionleerstelle auf der Oberfläche von GaAs, GaP und InP. (a) GaAs $E_{\mathrm{VB}} - 1.0\,\mathrm{eV}$; (b) GaP $E_{\mathrm{VB}} - 1.4\,\mathrm{eV}$; (c) InP $E_{\mathrm{VB}} - 1.0\,\mathrm{eV}$; (d) GaAs $E_{\mathrm{VB}} + 1.5\,\mathrm{eV}$; (e) GaP $E_{\mathrm{VB}} + 2.2\,\mathrm{eV}$; (f) InP $E_{\mathrm{VB}} + 2.1\,\mathrm{eV}$. Der Abstand von Spitze und Probe beträgt jeweils 3 Å.

5.3.2 Anionleerstellen

Die wichtigste Eigenschaft der Anionleerstelle in der Tunnelmikroskopie ist die fehlende hängende Bindung am Platz des Defekts. Die Abb. 5.6 a−c zeigen die STM-Simulation der besetzten Zustände des neutralen Defekts auf GaAs, GaP und InP (110). Das Muster der hängenden Bindungen oberhalb der Kationen ist dabei am Platz der Leerstelle unterbrochen, während die benachbarten Maxima sich fast nicht von denen der defektfreien Oberfläche unterscheiden. Die Störung ist also sehr deutlich und gleichzeitig sehr lokalisiert. In Übereinstimmung mit der berechneten atomaren Geometrie weisen die Bilder die Symmetrie der defektfreien Oberfläche auf. Im Vergleich der drei Materialien zeigen sich nur sehr leichte Unterschiede: Auf GaAs sind die benachbarten hängenden Bindungen entlang der Zickzack-Reihen etwas schwächer und leicht von der Leerstelle weg verschoben. Auf InP dagegen kann man eine leichte Verschiebung in [001]-Richtung erkennen, während auf GaP kein Unterschied zur defektfreien Oberfläche auszumachen ist.

In der Simulation unter positiver Probenspannung in den Abb. 5.6 d−f ist eine deutliche Modifikation des Musters der hängenden Bindungen oberhalb der Kationen auszumachen: An den in Abb. 4.9 a (S. 108) definierten Nachbarkationen Ga_1 bzw. In_1 der Leerstelle rücken die Maxima deutlich zusammen, und sie sind nicht mehr wie die übrigen Maxima durch einen Bereich geringer Dichte getrennt. Gleichzeitig ist dieses gemeinsa-

me, längliche Maximum etwas in [001]-Richtung verschoben und man erkennt an den übernächsten Nachbaranionen P_1 bzw. As_1 eine gegenüber der defektfreien Oberfläche etwas erhöhte Dichte. Diese Charakteristik der Anionleerstellen ist eine Konsequenz der Struktur des Defektzustands $2a'$ der Defekte und der Modifikation der hängenden Bindungen der Oberflächenkationen an der Leerstelle. In der Abb. 4.11 c (S. 116) ist gut zu erkennen, daß der unbesetzte Defektzustand eine π-artige Bindungen zwischen den Kationen Ga_1 bildet und seine Ladungsdichte oberhalb des Kristalls im Bereich zwischen den beiden Kationen konzentriert ist. Er trägt damit zum Tunnelstrom im Bereich der Leerstelle bei. Diese Merkmale der Anionleerstelle in der Simulation sind allen drei untersuchten Leerstellen gemein. Allerdings ist der simulierte Tunnelstrom oberhalb der Leerstelle auf GaP schwächer als auf der übrigen Oberfläche, während er bei GaAs etwas und im Fall von InP deutlich stärker ist. Diese Unterschiede sind rein elektronischer Natur und nicht mit der atomaren Relaxation der Defekte verknüpft: Die Nachbarkationen relaxieren auf GaAs *weiter* in die Oberfläche hinein als auf GaP und InP (Tab. 4.6, S. 109, Tab. 4.10, S. 112 und Tab. 4.11, S. 113). Das unterscheidet die Simulation von den Bildern der Kationleerstelle unter negativer Probenspannung, bei der die schwächeren Maxima oberhalb der Nachbarn der Leerstelle mit der atomaren Relaxation konsistent sind. Die Stärke des Tunnelstroms ist daher für die Anionleerstellen kein Maß für die Relaxation der Leerstellen-Nachbarn in Richtung der Oberflächennormalen.

Lengel *et al.* [195, 230] postulieren in einer der ersten Publikationen zu Anionleerstellen auf GaAs aufgrund des experimentell beobachteten stärkeren Tunnelstroms im Bereich der Leerstelle und einer *tight binding* Rechnung eine Relaxation der Nachbarkationen nach außen. Die im Abschnitt 4.2 diskutierten Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen [90, 194, 196] und die hier berechneten Resultate zeigen, daß diese Interpretation nicht korrekt ist. Allerdings weisen die Autoren in zwei *comments* [258, 259] zu Recht darauf hin, daß die Simulationen unter positiver Probenspannung, wie sie in den Publikationen von Zhang und Zunger [90] sowie Kim und Chelikowsky [194, 196] durchgeführt werden, nicht gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Experimentell gibt es keine Hinweise darauf, daß die Maxima oberhalb der Nachbarn der Leerstelle auf GaAs in Richtung des Defekts verschoben sind [195, 230]. Das gilt auch für Leerstellen auf GaP [231] und InP [185, 231, 260]. Dagegen werden die Ergebnisse der beiden DFT-Rechnungen in der hier durchgeführten Simulation sehr gut reproduziert (Abb. 5.6 d), und auch die Simulationen von Leerstellen auf GaP und InP (Abb. 5.6 e, f) zeigen die Verschiebung in Richtung des Defekts. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist daher zunächst nicht so gut wie bei der Kationleerstelle.

Die Klärung dieser Fragen erfordert eine Analyse der experimentellen Bedingungen und ihrer Implikationen für die Simulation der Leerstelle [185]. Anionleerstellen auf GaAs werden auf p-dotiertem Material beobachtet [195, 230, 240] und sind dort nach der experimentellen Analyse [261, 262, 263] positiv geladen. Das gilt auch für die Anionleerstelle auf GaP [213, 231] und InP [185, 231, 232]. Experimentell gibt es keine Hinweise darauf, daß die Leerstelle nicht die Symmetrie der Oberfläche zeigt. Die DFT-Rechnungen dieser Arbeit und der von Zhang und Zunger [90] ergeben, daß auf p-dotiertem Material die positiv geladene Leerstelle mit einer reduzierten Symmetrie stabil ist. Der STM-Simulation in Ref. [90] liegt nicht der Grundzustand unter p-Dotierung, sondern eine symmetrisch relaxierte Leerstelle zugrunde, die wie die neutralen Defekte in der diskutierten Weise nicht gut mit dem experimentellen Befund für V_{As}^{1+} übereinstimmt.

Die Abb. 5.7 a1, a2 zeigen die STM-Simulation des positiv geladenen Defekts auf InP im Grundzustand. Die Simulation ist dabei durch eine deutlich Asymmetrie gekenn-

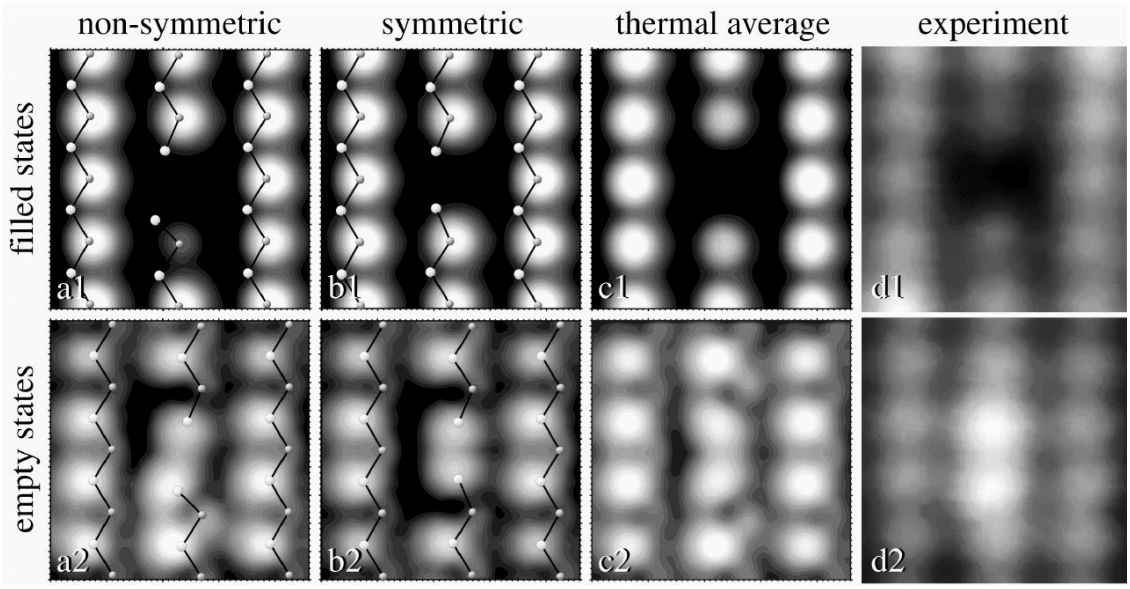


Abbildung 5.7: Simulierte und experimentelle STM-Bilder der einfach positiv geladenen Anionleerstelle auf InP (110). Die Simulationen zeigen die besetzten (a1, b1, c1) und unbesetzten (a2, b2, c2) Zustände in einem Intervall von E_{VB} bis $E_{\mathrm{VB}} - 1\,\mathrm{eV}$ und E_{VB} bis $E_{\mathrm{VB}} + 2\,\mathrm{eV}$, jeweils 3 Å über der Oberfläche. (a1, a2) zeigt den asymmetrischen Grundzustand der Leerstelle, (b1, b2) die symmetrische atomare Geometrie und (c1, c2) das im Text diskutierte, thermische Mittel der zwei äquivalenten asymmetrischen Konfigurationen. Die experimentellen Bilder wurden mit einer Probenspannung von $-2.9\,\mathrm{V}$ (d1) und $+2.0\,\mathrm{V}$ (d2) erzeugt. Die Abb. wurde Ref. [185] entnommen.

zeichnet: Das in Abb. 4.9 b definierte übernächste Nachbaranion P_1 besitzt eine deutlich stärkere hängende Bindung als das gegenüberliegende Anion P_1'. In der Simulation unter positiver Probenspannung zeigt das Nachbarkation In_1' ein helleres Maximum als das in die zweite Lage gebundene Kation In_1. Dessen hängende Bindung ist auch deutlich in [001]-Richtung verschoben. Diese Unterschiede in der Stärke der Maxima sind wie bei der Simulation der neutralen Leerstelle nicht mit der atomaren Relaxation verknüpft, da der Höhenunterschied von In_1 und In_1' nur 0.11 Å beträgt und P_1 und P_1' sich nur um 0.07 Å unterscheiden (Tab. 4.11). Diese Simulation stimmt nur schlecht mit den experimentellen STM-Bildern der Leerstelle überein, die in Abb. 5.7 d1 und d2 unter negativer und positiver Probenspannung dargestellt sind: Im Bild der besetzten Zustände ist keine Asymmetrie zu erkennen, und auch die Verschiebung in [001]-Richtung im Bild der unbesetzten Zustände entspricht nicht dem Experiment. Deshalb wurde die Simulation mit der symmetrisch relaxierten Leerstelle wiederholt (Abb. 5.7 b1,b2): In der Simulation der besetzten Zustände zeigt die Leerstelle dann praktisch keinen Unterschied mehr zum neutralen Defekt. Die Maxima oberhalb der übernächsten Nachbarn P_1 sind weitgehend identisch zu den weiter vom Defekt entfernten hängenden Bindungen. Die im Experiment zu erkennende Abschwächung im Bereich der Leerstelle ist zum Teil auf die lokale Bandverbiegung durch die Ladung im Defekt zurückzuführen [261, 262, 263], die in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Die Abb. 5.7 b1 stimmt daher gut mit dem experimentellen Bild 5.7 d1 überein. Dagegen kann man in der Simulation unter positiver Probenspannung in Abb.5.7 b2 erkennen, daß die unbesetzten hängenden Bindungen wie

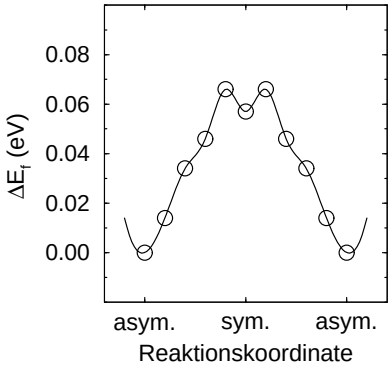


Abbildung 5.8: Potentialhyperfläche der Anionleerstelle auf InP für den Übergang zwischen den beiden äquivalenten asymmetrischen Konfigurationen der Leerstelle (vgl. Abb. 4.9 b, S. 108). Die relative Bildungsenergie ΔE_{f} des Defekts wurde im Bezug auf den Grundzustand der Leerstelle (asym.) für vier Punkte zwischen dem asymmetrisch und dem symmetrisch relaxierten Defekt (sym.) berechnet. Dabei ist die Reaktionskoordinate durch die fixierte Position des Nachbaratoms Ga_1 definiert, die linear zwischen dem Grundzustand und der symmetrisch relaxierten Position interpoliert wurde. Alle anderen Atome der ersten Lagen wurden wie bei der Berechnung des Grundzustands frei optimiert. Der *cutoff* in den Rechnungen beträgt 10 Ry.

beim neutralen Defekt deutlich in Richtung der Leerstelle verschoben sind. Da das experimentelle Bild 5.7 d2 sowohl in $[1\bar{1}0]$- wie in [001]-Richtung keine erkennbare Verschiebung zeigt, ist die Übereinstimmung der simulierten, symmetrisch relaxierten Leerstellen mit dem Experiment nicht besser als bei dem neutralen Defekt. Weder der Grundzustand der Leerstelle noch der symmetrisch relaxierte Defekt reproduzieren daher in befriedigender Weise das experimentelle Resultat.

Dieser Widerspruch zwischen Experiment und Simulation kann aufgelöst werden, wenn man berücksichtigt, daß die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und daher thermische Anregungen die Messung beeinflussen können. Ausgehend vom Grundzustand wurde deshalb die Potentialhyperfläche (PES) der Leerstelle in der Nähe des Minimums untersucht. Die Rechnungen zeigen, daß die beiden äquivalenten Relaxationen der asymmetrisch relaxierten Leerstelle, die man durch Vertauschen der beiden Nachbarkationen Ga_1 und Ga_1' erhält, nur durch eine kleine Barriere getrennt sind. Abb. 5.8 zeigt den relevanten Ausschnitt der PES mit den beiden asymmetrischen Konfigurationen und der symmetrisch relaxierten Leerstelle in der Mitte. Die Kurve gibt eine obere Schranke für die Barriere E_{barrier} zwischen den asymmetrischen Konfigurationen, die konservativ mit 0.08 eV abgeschätzt wird. Im Rahmen der *transition state theory* [215, 216] kann wie bei der Bestimmung der Diffusionsraten von Adatomen im Unterabschnitt 4.4.1 mit diesem Wert die Frequenz ν für Sprünge zwischen den beiden Minima als Funktion der Temperatur T bestimmt werden:

$$\nu(T) = \nu_0\, e^{-\frac{E_{\mathrm{barrier}}}{k_{\mathrm{B}}\,T}} \quad . \tag{5.6}$$

Dabei ist die *attempt frequency* ν_0 der Leerstelle nicht bekannt. Optische Phononen der Oberfläche können aber als Richtwert für diese Größe dienen. Mit dem Wert von Schröder, Fritsch und Pavone [78], die mit Hilfe der Dichtefunktional-Störungstheorie 2×10^{12} Hz berechnen, erhält man eine Sprungfrequenz im Bereich von 1×10^{9} Hz bei Raumtemperatur.

Auch wenn man annimmt, daß die im Unterschied zu den Atomen der defektfreien Oberfläche nur zweifach gebundenen Nachbarn der Leerstelle ein kleineres ν_0 zeigen, ist dieser Wert um einige Größenordnungen höher als die zeitliche Auflösung des STM, die ungefähr $1-10$ Hz beträgt. Das Experiment bei Raumtemperatur zeigt deshalb nicht den Grundzustand der Leerstelle, sondern das zeitliche Mittel zwischen den beiden äquivalenten Konfigurationen. Um die Leerstelle „einzufrieren“, müßten die Experimente bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden. STM-Aufnahmen von Leerstellen bei 4.2 K wurden von Depuydt *et al.* [264] auf InAs (110) erstellt. Allerdings erfolgten diese Experimente auf n-dotiertem Material, auf dem die asymmetrische Leerstelle nicht stabil ist. Erwartungsgemäß zeigen die Bilder auch die Symmetrie der Oberfläche.

Die Abb. 5.7 c1, c2 berücksichtigen die thermische Anregung der Leerstelle, die zwischen den beiden Konfigurationen hin- und herspringt. Sie zeigen das Mittel der Ladungsdichte der asymmetrisch relaxierten Leerstelle, wie es im STM bei Raumtemperatur gemessen wird. Die Bilder stimmen wesentlich besser mit dem Experiment überein als die der Leerstelle im Grundzustand oder in der symmetrischen Konfiguration: Unter negativer Probenspannung sind die Maxima P_1/P_1' nicht verschoben und etwas schwächer als die übrigen hängenden Bindungen. Im Bild unter positiver Probenspannung erscheinen die hängenden Bindungen der Nachbarkationen Ga_1/Ga_1' entlang und quer zu den Zickzack-Reihen der Oberfläche in Reihe mit den übrigen Maxima der Oberfläche. Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ist noch zu berücksichtigen, daß der verstärkte Tunnelstrom im Bereich der Leerstelle unter positiver Probenspannung und der schwächere unter negativer Tunnelspannung teilweise durch die lokale Bandverbiegung aufgrund der Ladung der Leerstelle bedingt ist. Die Anteile oberhalb der Anionen in der Simulation in Abb. 5.7 c2 fallen nach den Ergebnissen zur defektfreien Oberfläche (Abb. 5.2 im Abschnitt 5.2) rasch im Vakuum ab und tragen im Experiment nicht zum Tunnelstrom bei. Damit wird die Simulation der Anionleerstelle durch die experimentellen Ergebnisse in befriedigender Weise bestätigt. Gleichzeitig zeigt der Vergleich von Theorie und Experiment, daß die Anionleerstelle auf p-dotiertem Material einfach positiv geladen ist und keine Spiegelsymmetrie in [001]-Richtung aufweist. Zusammen mit den experimentellen Ergebnissen zur Lage des Umladungsniveaus [185], die im Abschnitt 4.5 diskutiert wurden, ergibt sich eine detaillierte Übereinstimmung der atomaren und elektronischen Eigenschaften des Defekts aus DFT-Rechnungen, Photoelektronenspektroskopie und STM-Messungen.

5.3.3 Leerstellen nahe der Oberfläche

Als dritte Gruppe von Punktdefekten wurden die Leerstellen nahe der GaP (110)-Oberfläche simuliert. In den Abschnitten 4.1.5 und 4.2.5 wurde gezeigt, daß die Leerstellen der zweiten Lage auf beiden Untergittern instabil gegenüber der Bildung eines Komplexes aus Oberflächenleerstelle und Antistrukturdefekt in der zweiten Lage sind. Leerstellen ab der dritten Lage zeigen dagegen die wesentlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Volumendefekte. In den Abb. 5.9 b und e sind die STM-Simulationen der Defekte in der zweiten und in den Abb. 5.9 c und f die der dritten Lage der GaP (110)-Oberfläche dargestellt [138]. Aufgrund der starken Relaxation des Nachbaranions in der Oberfläche weist die Galliumleerstelle der zweiten Lage ähnliche Eigenschaften wie die Phosphorleerstelle an der Oberfläche auf: Die hängende Bindung des Anions trägt in der Simulationsebene nicht zum Tunnelstrom bei und das Muster der besetzten hängenden Bindungen wird oberhalb der Defektkomplexes unterbrochen. Wie bei der Anionleerstelle ist der Defekt sehr lokalisiert, so daß die weiteren Maxima nicht beeinflußt werden. Diese

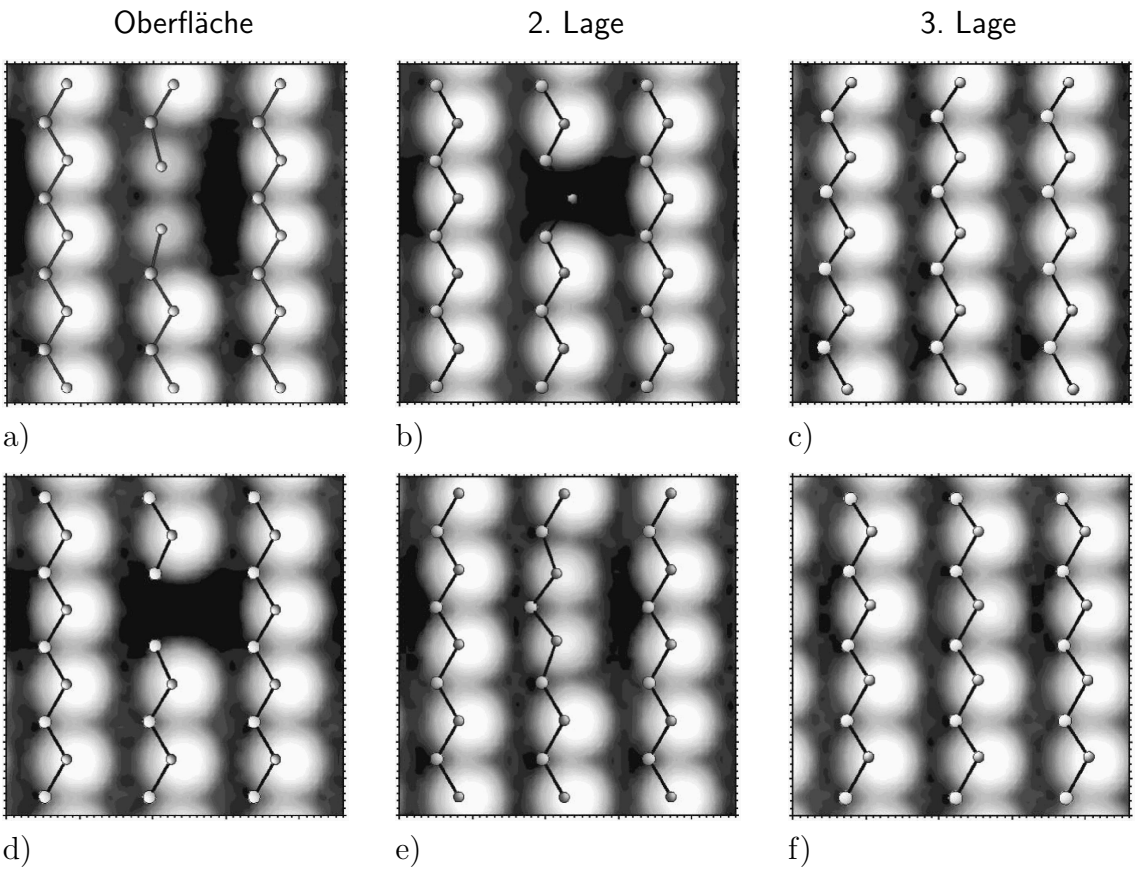


Abbildung 5.9: Simulierte STM-Bilder der besetzten Zustände von Leerstellen auf und nahe der Oberfläche von GaP. (a) V_{Ga} an der Oberfläche; (b) V_{Ga} in der zweiten und (c) V_{Ga} in der dritten Lage; (d) V_{P} an der Oberfläche; (e) V_{P} in der zweiten und (f) V_{P} in der dritten Lage. Der Abstand von Spitze und Probe beträgt 3 Å und die Zustandsdichte in der Abb. variiert von $0.4 - 4.0 \times 10^{-7}\,\text{Å}^{-3}$. Die Abb. wurden Ref. [138] entnommen.

Eigenschaft des Defekts kann vollständig mit dem Eintauchen des Oberflächenatoms in die Leerstelle erklärt werden.

Bei der Phosphorleerstelle der zweiten Lage in Abb. 5.9 e trägt das relaxierte Nachbarkation nicht zum Tunnelstrom unter negativer Probenspannung bei. Dafür sind die hängenden Bindungen oberhalb der übernächsten Anionen deutlich schwächer ausgeprägt und etwas in Richtung der Leerstelle verschoben. Wie im Fall der Galliumleerstelle der Oberfläche wurde dieses Verhalten für unterschiedliche Abstände von Spitze und Probe untersucht. Man erhält eine Höhendifferenz zwischen den Maxima oberhalb der Leerstelle und denen der defektfreien Oberfläche von 0.22 Å im Vergleich zu 0.27 Å struktureller Relaxation und damit wie bei der Galliumleerstelle eine sehr gute Übereinstimmung. Die STM-Simulation ist deshalb in erster Linie durch die atomare Geometrie des Defekts bestimmt.

Der Vergleich der Simulationen unter negativer Probenspannung der Leerstellen der zweiten Lage mit denen der Oberfläche zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit, wenn man die Untergitter vertauscht: Die Anionleerstelle der zweiten Lage (Abb. 5.9 e) ist fast nicht von der Kationleerstelle der Oberfläche (Abb. 5.9 a) zu unterscheiden, während die Kationleerstelle der zweiten Lage (Abb. 5.9 b) der Anionleerstelle der Oberfläche (Abb. 5.9 d) gleicht. Es ist daher zu erwarten, daß eine kinetisch stabilisierte Leerstelle der zweiten

Lage im Experiment nicht von der Oberflächenleerstelle des komplementären Untergitters unterschieden werden kann. Allerdings sollten Leerstellen der beiden Untergitter sowohl im Volumen wie an der Oberfläche nicht in gleicher Konzentration auftreten, da in Abhängigkeit von den chemischen Potentialen jeweils die Leerstelle eines Untergitters wesentlich günstiger als die des anderen. Auch unterscheiden sich die Leerstellen der Oberfläche von denen der zweiten Lage in ihrer elektronischen Struktur, was eine Unterscheidung im Experiment ermöglichen sollte: Wie im Abschnitt 4.1.5 diskutiert wurde, besitzt der kationische Komplex in der zweiten Lage ein zweifach besetztes und ein einfaches besetztes Niveau in der Bandlücke, während die Phosphorleerstelle an der Oberfläche durch ein zweifach besetztes $1a''$ Niveau und einen leeren $2a'$ Zustand nahe der Bandkante charakterisiert ist (Abb. 4.10 b, S. 114). Die beiden Defekte sollten damit beispielsweise in p-dotiertem Material in einem unterschiedlichen Ladungszustand vorliegen, der mit dem STM bestimmt werden kann. Im STS sollte die sehr unterschiedliche energetische Lage des obersten besetzten Niveaus zugänglich sein. Bei der Phosphorleerstelle der zweiten Lage zeigen die Defektniveaus in der Bandlücke im Vergleich zur Kationleerstelle der Oberfläche die gleiche Besetzung, aber eine vertauschte Symmetrie (Abb. 4.2 b, S. 96 und Abschnitt 4.2.5). Auch hier ist die experimentelle Unterscheidung damit prinzipiell möglich.

Leerstellen in der dritten Lage haben nur noch einen geringen Einfluß auf die atomare und elektronische Struktur der Oberflächenatome. Die STM-Simulationen in Abb. 5.9 c, f unterscheiden sich kaum noch von denen der defektfreien Oberfläche. Lediglich im Fall der Phosphorleerstelle erscheint eine hängende Bindung etwas schwächer. Man kann daher erwarten, daß neutrale Leerstellen ab der dritten Lage im STM nicht mehr beobachtet werden können. Das gilt allerdings nicht für geladenen Leerstellen. So können beispielsweise geladene Dotieratome anhand der durch die lokalisierte Ladung bedingten Bandverbiegung an der Oberfläche auch mehrere Lagen unterhalb der Oberfläche noch nachgewiesen werden [5, 6, 213, 265, 266].

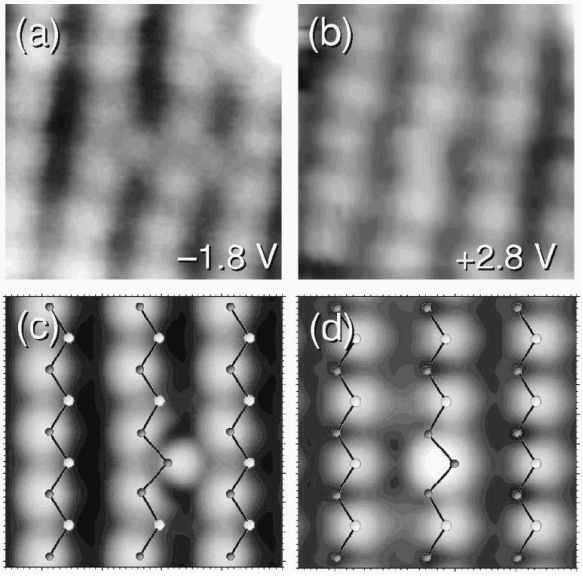


Abbildung 5.10: Experimentelle und berechnete STM-Bilder des Oberflächen-Antistrukturdefekts As_{Ga} auf n-dotiertem GaAs. (a) experimentelles Bild der besetzten Zustände bei $-1.8\,V$, (b) unbesetzte Zustände bei $+2.8\,V$, (c) STM-Simulation der besetzten Zustände bis $-0.7\,eV$, (d) STM-Simulation der unbesetzten Zustände bis $+2.0\,eV$. Die Ladungsdichte in den Simulationen variiert von 1×10^{-5} bis $1 \times 10^{-4}\,Å^{-3}$ (c) und von 1×10^{-4} bis $5 \times 10^{-4}\,Å^{-3}$ (d) und der Abstand zur obersten Arsenlage beträgt $3\,Å$. Die Abb. wurde Ref. [204] entnommen. Zu beachten ist, daß die Bilder im Vergleich zu den übrigen Abb. dieses Abschnitts um 180° gedreht sind.

5.4 Antistrukturdefekte

Als zweite Gruppe von Punktdefekten wurden der kationische und der anionische Antistrukturdefekt in der Oberflächenlage hinsichtlich ihrer charakteristischen Eigenschaften im STM untersucht. Aufgrund der im Abschnitt 4.5 berechneten geringen Bildungsenergie dieser Defekte unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen ist zu erwarten, daß Antistrukturdefekte im Volumen und damit an der durch Spaltung erzeugten Oberfläche relativ häufig zu finden sein sollten. Im Unterschied zu den Leerstellen, die im STM erwartungsgemäß durch ein Loch in ihrem Untergitter gekennzeichnet sind, ist bei den Antistrukturdefekten nicht ohne die Rechnung zu klären, wie die Signatur des Defekts in der Simulation und im Experiment aussehen könnte.

5.4.1 Anionischer Antistrukturdefekt in der Oberflächenlage

Von den in Abb. 4.14 (S. 125) gezeigten Defektzuständen des GaAs Anion-Antistrukturdefekts im Valenzband befindet sich nur der oberste hinreichend nahe an der Bandkante, um im STM abgebildet werden zu können. Bei einem Abstand von $-0.6\,eV$ von der Bandkante sollte dieser Zustand, der im wesentlichen die hängende Bindung des unterkoordinierten Defektatoms darstellt, im Experiment und in der Simulation zu erkennen sein. Abb. 5.10 zeigt das Ergebnis der Simulation von As_{Ga} zusammen mit experimentellen Ergebnissen von Ebert *et al.* [204]. Dabei ist in der Simulation negativer Probenspannung (Abb. 5.10 c) zwischen den Reihen der Maxima der Oberflächenanionen deutlich ein wei-

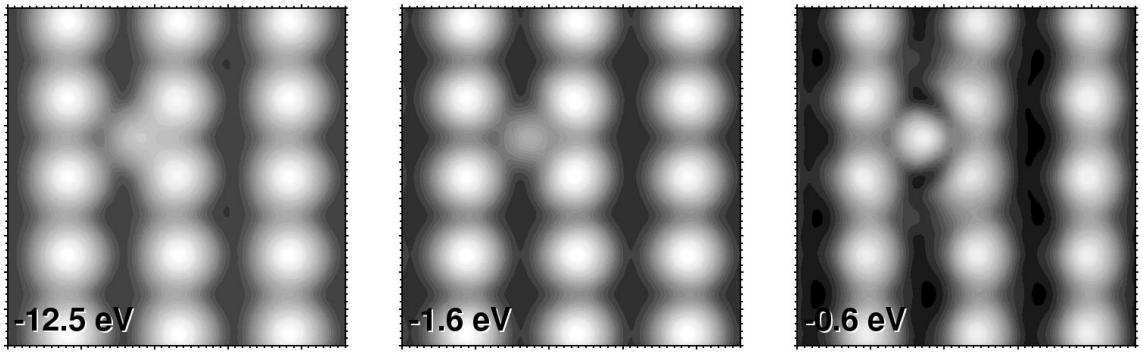
teres Maximum oberhalb des Defekts zu sehen. Dieser dem Defekt zuzuordnende Zustand befindet sich genau in der Mitte zwischen vier besetzten Oberflächenzuständen. Er ist also weiter in Richtung $[00\bar{1}]$ verschoben als das Defektatom oder die unbesetzten Maxima oberhalb der Kationen in der Simulation bei positiver Probenspannung (Abb. 5.10 d). Weiter ist in der Abb. 5.10 c zu erkennen, daß die benachbarten Zustände oberhalb der Atome As_1 (vgl. Abb. 4.13 a, S. 122) leicht in Richtung des Defekts verschoben sind. Im Vergleich zu den Maxima der defektfreien Oberfläche sind sie und die benachbarten Maxima in $[00\bar{1}]$-Richtung um 45° gedreht. Die weiter entfernten Maxima sind gegenüber der defektfreien Oberfläche weitgehend unverändert und der Defekt erscheint daher in der Simulation sehr lokalisiert. In der Simulation unter positiver Probenspannung in Abb. 4.13 d ist zu erkennen, daß der unbesetzte Zustand oberhalb des Defekts *entgegen* der Relaxationsrichtung des Defekts in [001]-Richtung verschoben ist. Im Vergleich zu den C_3-Zustand der Oberfläche ist die Zustandsdichte leicht erhöht.

Der im Experiment dargestellte Bereich der GaAs Oberfläche (Abb. 5.10 a) zeigt drei zusätzliche Maxima zwischen den Reihen der besetzten Oberflächenzustände. Dabei entspricht die Lage dieser Maxima in der Mitte zwischen jeweils vier besetzten Oberflächenzuständen sehr gut der Simulation des Antistrukturdefekts. Auch die leicht Verschiebung und Drehung der benachbarten Maxima kann im Experiment beobachtet werden. Der Vergleich des experimentellen STM-Bilds mit der Simulation zeigt also insgesamt eine gute Übereinstimmung in diesen Details. Das gilt auch für das Bild unter positiver Probenspannung in Abb. 5.10 b: Der unbesetzte Zustand ist hier wie in der Simulation in [001]-Richtung gegen die Maxima der defektfreien Oberfläche verschoben. Die im Vergleich zu den benachbarten Maxima erhöhte Elektronendichte am Ort des Defekts kann allerdings im Experiment nicht beobachtet werden.

Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation unter beiden Probenspannungen zusammen mit den Simulationen der anderen Punktdefekte in den Unterabschnitten 5.3 und 5.5 läßt sich schließen, daß die Abb. 5.10 a und b tatsächlich den Oberflächen-Antistrukturdefekt As_{Ga} zeigen. Leerstellen und Adatome können aufgrund der sehr unterschiedlichen Signatur in der STM-Simulation ausgeschlossen werden.

Es bleibt anzumerken, daß die Analyse der experimentellen Bilder keine Rückschlüsse auf die atomare Relaxation des Defekts erlaubt. Der Vergleich mit den Daten zur Struktur des Defekts (Abb. 4.13 a und Tab. 4.13, S. 123) mit Abb. 5.10 zeigt, daß der Defektzustand im Experiment unter negativer Probenspannung wesentlich weiter in $[00\bar{1}]$-Richtung verschoben ist als das Defektatom. Unter positiver Probenspannung zeigen Experiment und Simulation eine Verschiebung des Defektzustands in [001]-Richtung *entgegen* der atomaren Relaxation. Erst der Vergleich der experimentellen Daten mit der DFT-Rechnung ermöglicht die Bestimmung der atomaren Struktur des Antistrukturdefekts.

Aus der Analyse der elektronischen Struktur von As_{Ga} im Abschnitt 4.3 ergab sich, daß der Defekt keine Zustände und keine Umladungsniveaus in der Bandlücke besitzt. Er ist daher unabhängig von der Lage des Oberflächen-Ferminiveaus ungeladen und elektrisch inaktiv. Im STM-Experiment zeigt ein geladener intrinsischer Defekte oder ein ionisiertes Dotieratom eine charakteristische Modifikation des Tunnelstroms in einem im Vergleich zu den Bindungsabständen der Oberfläche großen Bereich um den Defekt, aus der sich das Vorzeichen und die Zahl der Ladungsträger ermitteln lassen [261, 262, 263]. Aus dem Fehlen dieser langreichweitigen Signatur einer geladenen Störstelle bei den vorliegenden experimentellen Bildern, die mit n-dotiertem Material aufgenommen wurden, kann man folgern, daß der Oberflächen-Antistrukturdefekt in Übereinstimmung mit der Rechnung unter n-leitenden Bedingungen elektrisch neutral ist. Auch auf Oberflächen, bei denen



a) b) c)

Abbildung 5.11: Spannungsabhängige STM-Simulation des Oberflächen-Antistrukturdefekts As_{Ga} auf GaAs. (a) Gesamte Ladungsdichte; (b) $eU = -1.6\,\text{eV}$; (c) $eU = -0.6\,\text{eV}$. Die Ladungsdichte variiert von $1 \times 10^{-5} - 7.5 \times 10^{-3}\,\text{Å}^{-3}$ (a), $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (b) und $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (c). Der Abstand zur obersten Arsenlage beträgt jeweils 3 Å.

das Oberflächen-Ferminiveau durch elektrisch aktive Stufen in der Mitte der Bandlücke fixiert war, konnten keine geladenen Antistrukturdefekte beobachtet werden [204]. Mit Ausnahme von p-leitenden Material folgt aus diesen Experimenten und der Rechnung übereinstimmend, daß As_{Ga} an der Oberfläche keine Umladungsniveaus in der Bandlücke besitzt.

Neben der Analyse des Ladungszustands und Lage und Form der Maxima der Zustandsdichte kann das STM-Experiment auch durch die wiederholte Aufnahme von Bildern bei Variation der Tunnelspannung Informationen über die Oberfläche und Punktdefekte liefern. Im Fall des Oberflächen-Antistrukturdefekts zeigt sich, daß bei zunehmender negativer Probenspannung das dem Defekt zugeordnete Maximum im Vergleich zu den Maxima der besetzten Oberflächenzustände schwächer wird und bei hoher Spannung fast völlig verschwindet [204]. Gleichzeitig kann die Veränderung der Lage und Form der benachbarten Maxima bei hohen Spannungen nicht mehr beobachtet werden, so daß die Oberfläche als frei von Defekten erscheint. Dieses Resultat läßt sich gut mit den Ergebnissen der Rechnung erklären: Das zusätzliche Maximum in den STM-Bildern wird von dem Defektzustand bei $-0.6\,\text{eV}$ bestimmt, der eine ähnlich hohe Zustandsdichte am Ort der Spitze besitzt wie das besetzte A_5-Oberflächenband. Wird im Experiment die Probenspannung erhöht, tragen weitere Oberflächenresonanzen und Volumenzustände zum Tunnelstrom bei. Das Signal wird dadurch insgesamt stärker, während der Strom am Ort des Defekts gleich bleibt. Im resultierenden STM-Bild dominieren daher bei hoher Probenspannung die Maxima der defektfreien Oberfläche, während der Defektzustand nur noch schwach zu erkennen ist. Die Simulation zeigt als integrierte Zustandsdichte den gleichen Effekt: In Abb. 5.11 ist der Ausschnitt der Oberfläche aus Abb. 5.10 c für zunehmende Probenspannungen abgebildet. Der Kontrast des Defektzustands nimmt unterhalb $-0.6\,\text{eV}$ stark ab, und in der Darstellung der gesamten Elektronendichte ist er fast nicht mehr zu erkennen. Diese gute Übereinstimmung in der Spannungsabhängigkeit der STM-Bilder ist ein weiterer starker Hinweis darauf, daß im Experiment tatsächlich der anionische Oberflächen-Antistrukturdefekt beobachtet wurde.

Vergleich mit Antistrukturdefekten unter der Oberfläche

Die hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu As_{Ga} in der Oberflächenlage lassen sich mit Resultaten zu Antistrukturdefekten in oberflächennahen Lagen vergleichen. Feenstra, Woodall und Pettit [202] konnten bei STM-Experimenten auf *p*-dotiertem *low temperature grown* (LTG) GaAs eine große Zahl von Defekten beobachten, die als As_{Ga} nahe der Oberfläche identifiziert wurden. In Übereinstimmung mit den Resultaten aus dem Unterabschnitten 4.3.4 und 4.3.5 zeigen die Defekte in der Tunnelspektroskopie ein breites Band von Donorzuständen 0.5 eV oberhalb der Valenzbandkante.

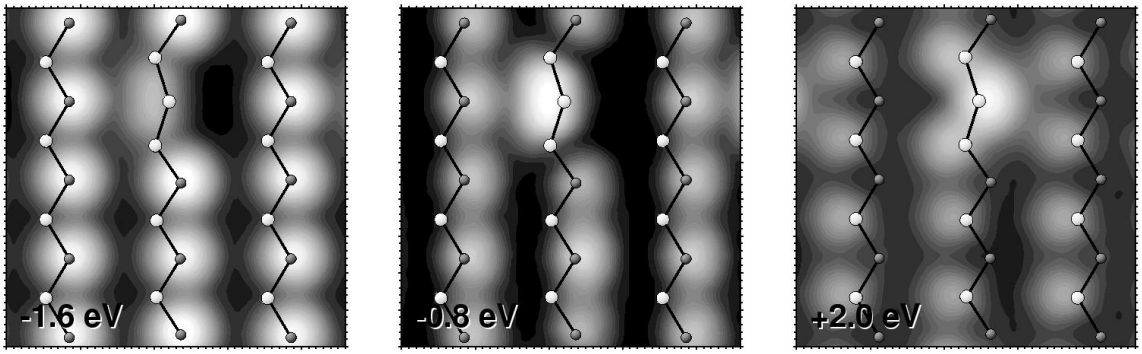
Im STM-Bild unter negativer Probenspannung wird der Antistrukturdefekt durch ein relativ breites Maximum oberhalb des Defektatoms und zusätzliche „Satelliten“ im Abstand von einer bis zweieinhalb Gitterkonstanten charakterisiert. Die Autoren unterscheiden vier typische Bilder des Defekts, die sie aufgrund der Lage im Gitter und der Stärke des Kontrasts dem Antistrukturdefekt in den ersten vier Lagen der Oberfläche zuordnen.

Diese Interpretation der experimentellen Resultate wurde von DFT-Rechnungen von Capaz, Cho und Joannopoulos [211] gestützt, die den Antistrukturdefekt unter der Oberfläche mit Hilfe einer Kombination aus DFT, einem Keatingmodell der Relaxation des weiteren Umgebung des Defekts und semiempirischen *tight binding* Rechnungen untersuchten. Diese Vorgehensweise erlaubt die Behandlung eines ausgedehnteren Ausschnitts der Oberfläche als die hier durchgeführten reinen DFT-Rechnungen und damit insbesondere die Untersuchung der in Ref. [202] beobachteten „Satelliten“, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Superzellen nicht zugänglich sind.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 ergaben die Rechnungen, daß der Defekt unterhalb der Oberfläche weitgehend die Eigenschaften eines Volumen-Antistrukturdefekts mit einem im neutralen Ladungszustand zweifach besetzten Niveau in der Mitte der Bandlücke zeigt. Für den Defekt an der Oberfläche finden die Autoren mit Hilfe einer *tight binding* Methode eine von lokalisierten Zuständen freie Bandlücke und ein Defektniveau bei -0.4 eV, dessen Lage sehr gut mit dem in dieser Arbeit berechneten Wert von -0.6 eV übereinstimmt. Die Differenzen der Bildungsenergie des neutralen Defektes nahe der Oberfläche im Vergleich zum Oberflächen-Antistrukturdefekt geben sie mit 1.84 eV (zweite Lage) und 1.92 eV (dritte Lage) bei einer Rechnung mit einer (2×2) Oberflächenzelle an. Die Werte stimmen gut mit den hier berechneten (1.59 eV und 1.71 eV) für die (2×4) Zelle überein (Unterabschnitt 4.3.5).

5.4.2 Kationischer Antistrukturdefekt in der Oberflächenlage

In Abb. 5.12 sind die Simulationen für den Kation-Antistrukturdefekt Ga_{As} dargestellt. Aus der Analyse der elektronischen Struktur des Defekts im Unterabschnitt 4.3.2 ist bekannt, daß der Defekt zwei lokalisierte Zustände im Bereich der Bandlücke besitzt: Einen im Bereich der Rückbindungen des Defektatoms (Abb. 4.15 b, S. 125) bei -0.5 eV unterhalb des besetzen Oberflächenbands und eine hängende Bindung an der Oberfläche (Abb. 4.15 a) bei $+1.1$ eV oberhalb des unbesetzten Oberflächenbands. In der STM-Simulation unter negativer Probenspannung (Abb. 5.12 a,b) trägt der besetzte Zustand zu einem Maximum zwischen Ga_{As} und seinen nächsten Nachbarn bei. Im Vergleich zu den Maxima der defektfreien Oberfläche ist es daher deutlich in $[00\bar{1}]$-Richtung verschoben. Der Vergleich der Simulationen bei unterschiedlicher Spannung zeigt, daß dieser Defektzustand ähnlich wie bei As_{Ga} mit zunehmender Probenspannung weniger deutlich zu erkennen ist. Unter Berücksichtigung der begrenzten Auflösung experimenteller Bil-



a) b) c)

Abbildung 5.12: Spannungsabhängige STM-Simulation des Oberflächen-Antistrukturdefekts Ga_{As} auf GaAs. (a) $eU = -1.6\,\text{eV}$; (b) $eU = -0.8\,\text{eV}$; (c) $eU = +2.0\,\text{eV}$. Die Ladungsdichte variiert von $1 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (a), $5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (b) und $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (c). Der Abstand zur obersten Arsenlage beträgt jeweils 3 Å.

der erlaubt die Simulation die Vorhersage, daß Ga_{As} in der Oberfläche unter negativer Probenspannung nur schwer von einer Anionleerstelle zu unterscheiden sein wird.

Unter positiver Probenspannung wird die Simulation am Ort des Defekts von der hängenden Bindung bestimmt (Abb. 5.12 c). Analog zum anionischen Antistrukturdefekt unter negativer Probenspannung mit seiner besetzten hängenden Bindung resultiert die Simulation in einem zusätzlichen Maximum zwischen den Reihen der Oberflächenzustände der defektfreien Oberfläche. Die Signatur des Defekts im STM ist auch wieder sehr lokalisiert. Im Unterschied zu As_{Ga} befindet sich das Maximum nicht genau zwischen den Reihen, sondern ist etwas in $[00\bar{1}]$-Richtung verschoben. Im STM-Experiment wurde dieser Defekt trotz seiner vergleichsweise niedrigen Bildungsenergie unter Ga-reichen Bedingungen (Abschnitt 4.5) bisher nicht identifiziert. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß er, wie bereits ausgeführt, bei der Aufnahme unter positiver Probenspannung leicht mit V_{As} verwechselt werden könnte. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß viele Untersuchungen zu Antistrukturdefekten auf Proben gemacht wurden, die bei niedriger Temperatur gewachsen wurden (LTG-GaAs) [202, 204]. Dieses sehr defektreiche Material besitzt einen Überschuß an As [200], der die Bildung von As_{Ga} begünstigt und die von Ga_{As} erschwert.

5.4.3 Antistrukturdefekte auf GaP und InP

Ergänzend zu den Simulationen auf GaAs wurde der anionische Oberflächen-Antistrukturdefekt auch auf GaP und InP untersucht. Abb. 5.13 zeigt die Ergebnisse für positive und negative Probenspannung. Nach den Ergebnissen des Abschnitts 4.3.3 zeigen die Defekte auf allen drei Materialien eine ähnliche atomare Relaxation und eine vergleichbare elektronische Struktur mit einer hängenden Bindung nahe der Valenzbandkante. Bei der Simulation unter negativer Probenspannung (Abb. 5.13 a,d) ist dieser Defektzustand wie bei As_{Ga} (Abb. 5.10 c) als zusätzliches Maximum zwischen den Reihen der besetzten Oberflächenzustände zu erkennen. Dabei erscheint der Defekt auf InP im Vergleich zu den beiden anderen Materialien deutlich schwächer. Das ist konsistent mit dem im Abschnitt 4.3.3 berechneten größeren Abstand von P_{In} zu den Anionen der Oberfläche. Die Verschiebung und Drehung der beiden benachbarten Maxima in [001]-Richtung ist allen drei Defekten gemein.

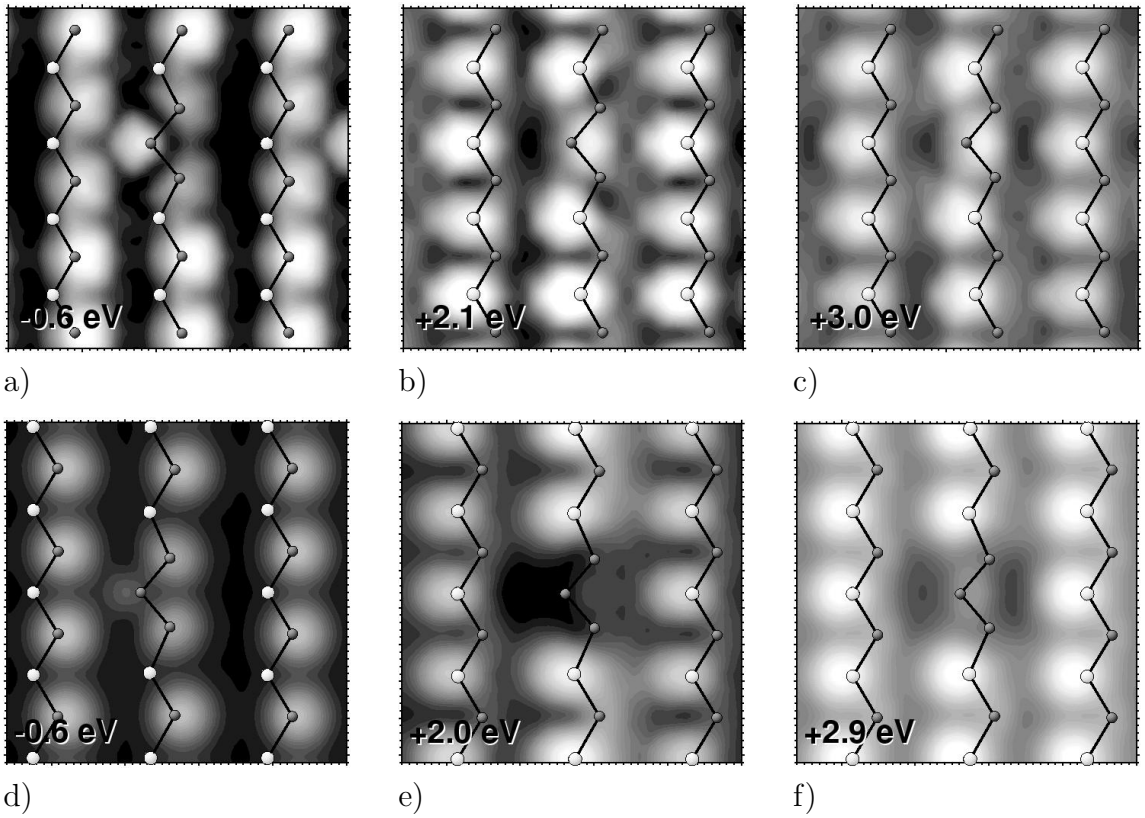


Abbildung 5.13: Spannungsabhängige STM-Simulation des P Oberflächen-Antistrukturdefekts P_{Ga} auf GaP (a - c) und P_{In} auf InP (d - f). (a) $eU = -0.6\,\text{eV}$; (b) $eU = +2.1\,\text{eV}$; (c) $eU = +3.0\,\text{eV}$; (d) $eU = -0.6\,\text{eV}$; (e) $eU = +2.0\,\text{eV}$; (f) $eU = +2.9\,\text{eV}$. Die Ladungsdichte variiert von $1 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (a), $2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (b), $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (c), $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (d), $2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (e), $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}\,\text{Å}^{-3}$ (f). Der Abstand zur obersten Arsenlage beträgt jeweils 3 Å.

Diese Ergebnisse lassen sich mit experimentellen Bildern aus Ref. [204] vergleichen. Dabei zeigt sich, daß der Antistrukturdefekt im STM-Bild der besetzten Zustände auf allen drei Halbleitern ein sehr ähnliches Bild liefert. Die berechnete reduzierte Zustandsdichte oberhalb des Defekts auf InP läßt sich also experimentell nicht verifizieren, während die Modifikation der benachbarten Maxima auf allen drei Halbleitern in Experiment und Simulation zu erkennen ist.

Beim Vergleich der STM-Bilder unter positiver Probenspannung (Abb. 5.10 d und 5.13 b,c,e,f) fällt auf, das P_{Ga} und P_{In} bei kleiner Spannung nahe der Bandkante nur ein sehr schwaches Maximum zeigen, während der Defekt auf GaAs stärker erscheint als die benachbarten Oberflächenzustände. Übereinstimmend wird auf allen Halbleitern die für Ga_{As} diskutierte Verschiebung entgegen der Relaxationsrichtung des Defektatoms gefunden. Besonders auf InP hat der Antistrukturdefekt große Ähnlichkeit mit einer Indiumleerstelle an der Oberfläche. Diese Unterschiede können wie bei den Simulationen unter negativer Probenspannung mit der unterschiedlich starken Relaxation des Antistrukturdefekts erklärt werden. Nimmt man weitere unbesetzte Zustände hinzu (Abb. 5.13 c,f), so verschwindet das „Loch“ in der Simulation und das Bild ähnelt dem der defektfreien Oberfläche. Eine ähnliche Beobachtung konnte Ebert [233, 254] auf InP machen, ohne den gemessenen Punktdefekt zu identifizieren. Aufgrund der hier vorliegenden Berechnungen

liegt es nahe, diese Messung dem Antistrukturdefekt P_{In} zuzuordnen. Weitere Experimente, die den Defekt unter negativer *und* positiver Probenspannung auf der gleichen Probe zeigen, wären zur Klärung dieser Frage hilfreich.

5.5 Adatome

Adatome auf GaAs (110) bilden die dritte Gruppe von Punktdefekten der Oberfläche, deren Bild im STM hier simuliert werden soll. Im Unterschied zu den Leerstellen und Antistrukturdefekten sind die Defekte in Abhängigkeit vom Ferminiveau der Oberfläche in unterschiedlichen Konfigurationen stabil, die in der Notation des Abschnitts 4.4 mit Ga_{I1} und Ga_{I2} bzw. As_{I1} und As_{I2} bezeichnet werden. Die Simulationen werden zunächst für alle diese Defekte durchgeführt, um anschließend die Ergebnisse mit den verfügbaren experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können.

5.5.1 Gallium-Adatome

Ein Gallium-Adatom ist nach Abb. 4.24 a (S. 138) unter p-leitenden Bedingungen in der Konfiguration Ga_{I1} mit zwei Arsennachbarn stabil, während unter n-leitenden Bedingungen die Konfiguration Ga_{I2} mit zwei Galliumnachbarn eine geringere Bildungsenergie besitzt. Die Abb. 5.14 zeigt die Simulationen der beiden Adatome jeweils unter negativer und positiver Probenspannung. Oberhalb von Ga_{I1} ist im Bild der besetzten Zustände (Abb. 5.14 a) ein sehr deutlich ausgeprägtes Maximum oberhalb des Defekts zu erkennen. Die hängenden Bindungen oberhalb der benachbarten Anionen sind dagegen schwächer als die weiter vom Adatom entfernten. Wie bei den Leerstellen und Antistrukturdefekten ist die Störung durch den Punktdefekt auf die unmittelbare Nachbarschaft des Adatoms begrenzt und die Simulation der entfernten Teile der Superzelle entspricht gut derjenigen der defektfreien Oberfläche. Die Dichte oberhalb des Adatoms ist nur zum Teil auf den in Abb. 4.23 a (S. 137) dargestellten Defektzustand in der Bandlücke zurückzuführen. Dieser p-artige Zustand ist oberhalb der Oberfläche vor allem vor dem Adatom zwischen den beiden Nachbaranionen lokalisiert, während das Maximum der STM-Simulation zwischen allen drei Nachbarn ausgedehnt ist und sein Zentrum direkt über dem Adatom hat. Hier tragen Resonanzen im Valenzband deutlich zur Simulation bei.

Die Simulation unter positiver Probenspannung in Abb. 5.14 c ist ebenfalls durch ein ausgedehntes Maximum im Bereich des Adatoms gekennzeichnet. Es ist noch etwas stärker ausgebreitet und schließt die hängenden Bindungen oberhalb der benachbarten Kationen mit ein. Beide Simulationen zeigen also einen sehr ähnlichen Kontrast, dessen Lage relativ zu den hängenden Bindungen der Oberfläche durch die Lage des Adatoms zwischen zwei Anionen bestimmt ist: Unter negativer Probenspannung ist das zusätzliche Maximum zwischen vier Maxima der Oberfläche lokalisiert, während es unter positiver Probenspannung zwei Maxima aus benachbarten Reihen verbindet.

Beim Adatom Ga_{I2}, das zwischen zwei Kationen sitzt, ist die Position der Maxima besetzter und unbesetzter Zustände gegenüber Ga_{I1} vertauscht (Abb. 5.14 b,d): Hier findet sich in der Simulation der unbesetzten Zustände ein zusätzliches Maximum zwischen denen der Oberfläche, während im Bild der besetzten Zustände die durch das Adatom bedingte Ladungsdichte auf der hängenden Bindung am Nachbaranion As_1 sitzt. Ga_{I1} und Ga_{I2} lassen sich also unter beiden Probenspannungen anhand der Position der Maxima im Vergleich zu den Zuständen der Oberfläche in der Simulation eindeutig identifizieren. Auch in den Details der Simulation unterscheidet sich Ga_{I2} von Ga_{I1}: Im Bild der besetzten Zustände befindet sich bei dem zweifach an Gallium koordinierten Defekt das Zentrum des Bereichs erhöhten Tunnelstroms nicht direkt oberhalb des Adatoms wie bei Ga_{I1}, sondern ist in Richtung der Galliumnachbarn verschoben. Der in Abb. 4.23 b dargestellte Defektzustand, der entlang der Bindung von Ga_{I2} und den Nachbarn Ga_1 lokalisiert ist, trägt

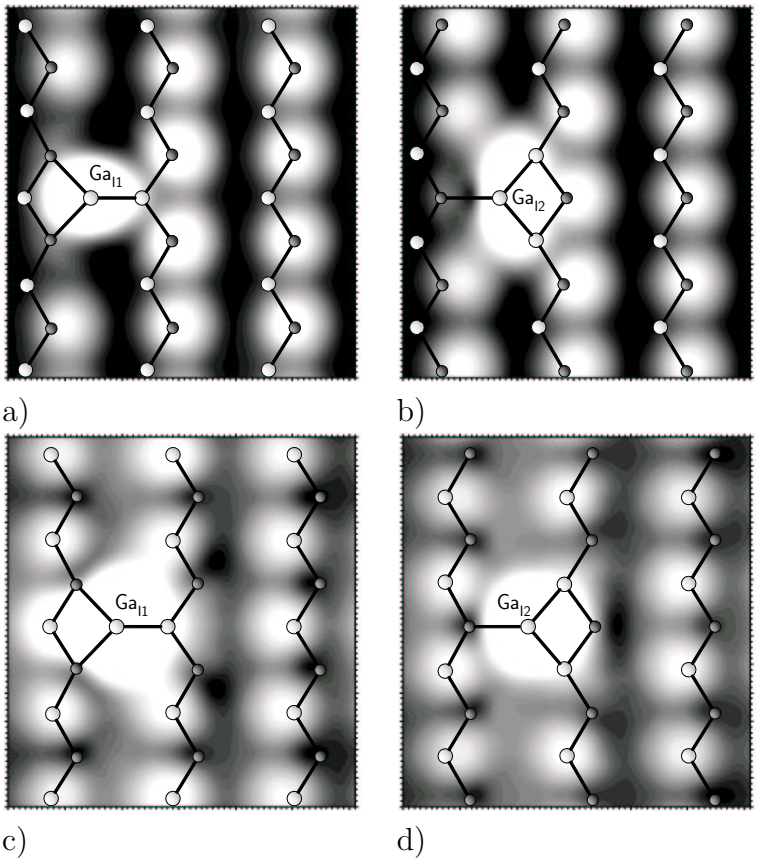


Abbildung 5.14: STM-Simulation der Gallium-Adatome auf GaAs: Ga_{I1} (a,c) und Ga_{I2} (b,d). In der Simulation unter negativen Probenspannung (a,b) sind alle besetzten Zustände bis 1.0 eV unterhalb der Valenzbandkante enthalten. Die Simulationen unter positiver Probenspannung (c,d) schließen die unbesetzten Zustände bis 1.5 eV oberhalb der Valenzbandkante ein. Die elektronische Struktur wurde in der (3×4) Oberflächenzelle berechnet.

hier signifikant zum Tunnelstrom bei. Dagegen fehlt die hängende Bindung oberhalb des Arsennachbarn As_1, der im Unterschied zu den anderen Anionen der Oberfläche vierfach koordiniert ist.

5.5.2 Arsen-Adatome

In Unterabschnitt 4.4.1 wurde berechnet, daß in Abhängigkeit von der Lage des Ferminiveaus das zweifach an Arsen koordinierte Adatom As_{I1} oder das zweifach an Gallium koordinierte Adatom As_{I2} eine geringere Bildungsenergie besitzt (vgl. Abb. 4.21, S. 134 zur atomaren Struktur der Defekte). Dabei ist nach Abb. 4.24 b (S. 138) unter n-leitenden Bedingungen As_{I2} bevorzugt und auf p-leitendem Material As_{I1}. Die Abb. 5.15 zeigt die Simulationen der Defekte unter negativer und positiver Probenspannung. Gemeinsames Kennzeichen der Bilder ist ein sehr deutlich ausgeprägtes zusätzliches Maxima der lokalen Zustandsdichte oberhalb des Defekts, das die Bilder der Valenz- und der Leitungsbandstruktur bestimmt. Entsprechend der Lage der Adatome liegt dieses Maxima zwischen vier besetzten hängenden Bindungen der defektfreien Oberfläche (As_{I1}, Abb. 5.15 a) oder zwischen zwei hängenden Bindungen in [001]- und [00$\overline{1}$]-Richtung (As_{I2}, Abb. 5.15 b). Dabei entspricht der Punkt höchster Dichte ungefähr der Position des Adatoms. Im Un-

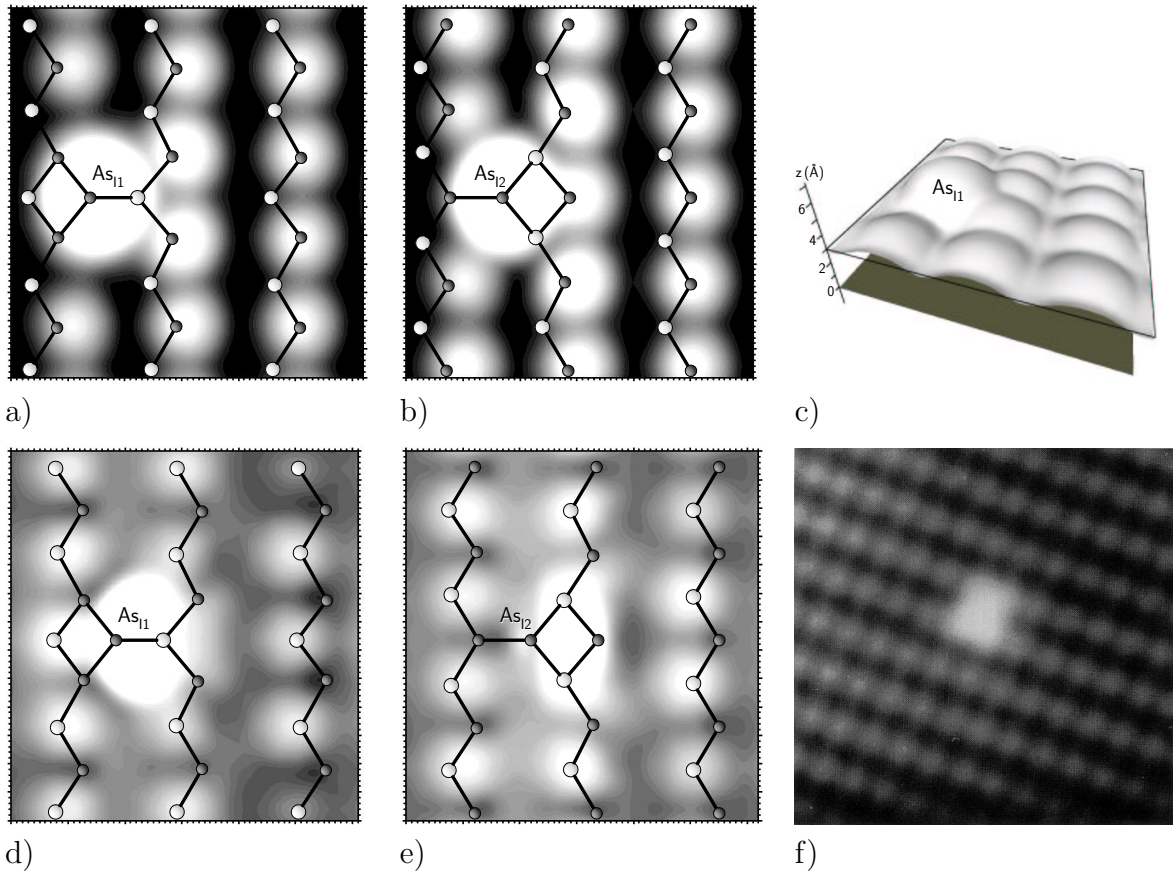


Abbildung 5.15: STM-Simulation der Arsen-Adatome auf GaAs: As_{I1} (a,d) und As_{I2} (b,e). In der Simulation unter negativer Probenspannung (a,b) sind alle besetzten Zustände bis 1.0 eV unterhalb der Valenzbandkante enthalten. Die Simulationen unter positiver Probenspannung (d,e) schließen die unbesetzten Zustände bis 1.5 eV oberhalb der Valenzbandkante ein. Die elektronische Struktur wurde in der (3×4) Oberflächenzelle berechnet. Abbildung (c) zeigt die perspektivische Darstellung einer Konstantstrom-Simulation von As_{I1} mit $N_d = 5.0\times10^{-6}\,\text{Å}^{-3}$. Die experimentelle Aufnahme (f) eines Phosphor-Adatoms auf p-dotiertem GaP bei -3.3 V wurde einer Arbeit von Ebert und Urban [213] entnommen.

terschied zu den Leerstellen und Antistrukturdefekten zeigt die Simulation der Adatome im Bereich des Defekts eine viel höhere Dichte N_d als die defektfreie Oberfläche. Das kann zum größten Teil damit erklärt werden, daß die Adatome 1.07 Å (As_{I1}) und 0.80 Å (As_{I2}) oberhalb der Anionen der Oberfläche sitzen, während die anderen Punktdefekte in der Oberflächenlage lokalisiert sind. Dieser Unterschied in der Topographie kann zu Problemen beim Vergleich der Simulationen, die einen konstanten Abstand von Spitze und Probe annehmen, und den experimentellen Bildern, die meist als Konstantstrom-STM aufgenommen werden, führen. Abbildung 5.15 c zeigt deshalb das Adatom As_{I1} noch einmal in der perspektivischen Darstellung einer Simulation mit konstantem Tunnelstrom. Das Integrationsintervall entspricht dabei dem aus Abb. 5.15 a. Die Ebenen der äußeren Anionen mit $z = 0$ Å und die der Simulation in Abb. 5.15 a mit $z = 3$ Å sind eingezeichnet. Man erkennt, daß das Maximum oberhalb des Defekts etwa doppelt so weit in das Vakuum ragt wie die Maxima oberhalb der Anionen der Oberfläche. Dabei unterscheidet sich die Form der Maxima nicht wesentlich von der in der Simulation mit konstantem

Abstand. Die Simulationen Abb. 5.15 a,b zeigen daher die wesentlichen Eigenschaften der Defekte, wie sie im Rahmen der Tersoff-Hamann-Näherung im Experiment zu erwarten sind.

Auch die Simulationen unter positiver Probenspannung zeigen deutlich die Lage des Defekts relativ zum Kationen-Untergitter (5.15 d,e). Allerdings ist hier das zusätzliche Maximum im Vergleich zum Adatom deutlich in [001]-Richtung verschoben: Im Fall von As_{I1} liegt sein Zentrum zwischen dem Adatom und dem benachbarten Kation Ga_1, während es im Fall von As_{I2} in der benachbarten Reihe der leeren hängenden Bindungen lokalisiert ist. Direkt oberhalb von As_{I2} ist dagegen nur ein kleiner Anteil vorhanden.

As_{I1} und As_{I2} lassen sich damit in der Simulation unter positiver und negativer Probenspannung anhand der Lage der Defekte relativ zum Anion- bzw. Kationenuntergitter eindeutig voneinander unterscheiden. Der Vergleich mit den entsprechenden kationischen Defekten Ga_{I1} und Ga_{I2} zeigt dagegen lediglich kleinere Differenzen: Ga_{I1} unter negativer Probenspannung ist etwas stärker lokalisiert als As_{I1}, während Ga_{I2} im Bild der besetzten Zustände einen kleineren Anteil oberhalb der benachbarten Anionen zeigt als As_{I2}. In den Simulationen unter positiver Probenspannung weisen Ga_{I1} und As_{I1} nur kleine Differenzen auf, während das Maximum von As_{I2} im Vergleich zu Ga_{I2} deutlich in [001]-Richtung verschoben ist. Im Unterschied zu Leerstellen und Antistrukturdefekten ähneln sich die Simulationen der Defekte der beiden Untergitter. Die Identifizierung der Adatome aufgrund der Simulation ist daher nicht so eindeutig wie bei den anderen Punktdefekten.

5.5.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Anion-Adatome wurden experimentell mit dem STM auf GaAs [214, 234], GaP [213, 233] und InP [257] beobachtet. In Abb. 5.15 f ist eine hochauflösende Aufnahme auf GaP (110) unter negativer Probenspannung von Ebert und Urban [213] reproduziert. Man erkennt deutlich einen Bereich stark erhöhten Tunnelstroms, der vier besetzte hängende Bindungen einschließt und damit genau eine Oberflächen-Einheitszelle umfaßt. Die Autoren interpretieren den Defekt als Phosphor-Adatom. Aufgrund der Lage relativ zum Anionen-Untergitter kann es dabei nur um das zweifach an Phosphor koordinierte Adatom P_{I1} handeln. Tatsächlich stimmt die experimentelle Aufnahme gut mit der Simulation des entsprechenden Defekts auf GaAs überein (5.15 a), wenn man die begrenzte räumliche Auflösung des STM berücksichtigt. Der Vergleich mit Abb. 5.14 a zeigt aber, daß auch ein Gallium-Adatom ein ähnliches Bild im STM liefern sollte. Nur aus dem Vergleich der Simulationen mit dem experimentellen Bild ist daher die Identifikation des Defekts nicht eindeutig möglich. Neben Stufen finden die Autoren auf der Spaltfläche der Proben lediglich Phosphorleerstellen. Da jede Leerstelle ein überschüssiges Anion produziert, stützt diese Beobachtung die Interpretation der Defekte als Phosphor-Adatome. Die Autoren berichten auch, daß sie Rekombinationsprozesse, also das gleichzeitige Verschwinden einer Leerstelle und eines Adatoms, beobachten konnten. Auch dieses Resultat deutet auf ein Phosphor-Adatom, da die Rekombination der Leerstelle mit einem Kation einen Antistrukturdefekt erzeugt, der zu einem im vorherigen Abschnitt 5.4 diskutierten spezifischen Bild im STM führt.

Der experimentell beobachtete Defekt befindet sich im neutralen Ladungszustand [213]. Dabei ist das Material p-dotiert. Überträgt man die Ergebnisse zu den Adatomen auf GaAs auf GaP, so sollte unter diesen Bedingungen das Adatom P_{I2} im neutralen Ladungszustand vorliegen (Abb. 4.24 b, S. 138). Für das beobachtete Adatom P_{I1} dagegen wäre der positive Ladungszustand günstiger. Allerdings erhöhen die Leerstellen auf der Probe das

Ferminiveau an der Oberfläche, wie es für Phosphorleerstellen auf InP im Abschnitt 4.5 diskutiert wurde. Auch Stufen, in deren Nachbarschaft die Adatome bevorzugt auftreten, können zu einer solchen Bandverbiegung beitragen. Da das neutrale As_{I1} einen recht breiten Stabilitätsbereich bei einem Ferminiveau in der Mitte der Bandlücke zeigt, sind die experimentellen Resultate konsistent mit den berechneten Umladungsniveaus des Defekts auf GaAs. Unter diesen Bedingungen besitzt allerdings auf GaAs das zweifach an Gallium koordinierte Adatom As_{I2} eine kleinere Bildungsenergie als der im Experiment beobachte Defekt. Experimentell gibt es aber keine Hinweise auf zweifach an Kationen koordinierte Adatome auf GaP, die sich in der Simulation sehr deutlich von den an zwei Anionen koordinierten Adatomen unterscheiden. Das experimentelle Ergebnis weicht hier also von der berechneten Potentialhyperfläche ab. Das gilt auch für Adatome auf InP [257] und GaAs [214, 234], die im STM ebenfalls an der Position P_{I1} bzw. As_{I1} zu finden sind. Im Fall von GaAs handelt es sich dabei allerdings nicht um einzelne Adatome, sondern um entlang der Zickzack-Reihen orientierte Ketten. Die anziehende Wechselwirkung der benachbarten Adatome kann hier durchaus zum Vertauschen der energetischen Reihenfolge der beiden Minima der Potentialhyperfläche führen. Für die isolierten Adatome kann auch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe in einer vom hier berechneten Grundzustand abweichenden Position des Defekts resultieren. Der Abstand der Spitze vom Adatom ist geringer als der zwischen Spitze und Oberfläche, und die Adatome sind schwächer gebunden als die Atome in der Oberfläche. In den zitierten experimentellen Publikationen wurde auch von einer spitzeninduzierten Bewegung der Adatome berichtet, die ebenfalls auf eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der Defektatome mit der Tunnelspitze hindeutet. Daher steht die experimentell beobachtete Position der Adatome zunächst nicht im Widerspruch zur berechneten Potentialhyperfläche des Defekts.

Zusammenfassung

Intrinsische Punktdefekte beeinflussen in entscheidender Weise die elektronischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen, ihre Struktur und Wachstumseigenschaften. Dennoch ist bisher nur wenig über ihre atomare und elektronische Struktur sowie ihre thermodynamischen Eigenschaften bekannt. Bisherige theoretische Untersuchungen beschränkten sich auf einzelne Defekte der Oberfläche und erlauben deshalb keinen direkten Vergleich der verschiedenen Störstellen. In dieser Arbeit wurden systematisch Leerstellen, Antistrukturdefekte und Zwischengitteratome auf der (110)-Oberfläche von drei III-V-Halbleitern untersucht. Die zusätzliche Berechnung der Defekte in oberflächennahen Lagen und im Volumen erlaubt die Analyse der Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Oberflächen- und Volumendefekten sowie die Bestimmung der Reichweite der Wechselwirkung der Oberfläche mit intrinsischen Punktdefekten. Die Simulationen wurden mit Hilfe eines parameterfreien Verfahrens auf Basis der Dichtefunktionaltheorie in der Näherung der lokalen Dichte durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß sich mit diesen Rechnungen die atomare und elektronische Struktur sowie thermodynamische Eigenschaften von Punktdefekten mit guter Genauigkeit bestimmen lassen. Dabei konnte in vielen Punkten eine gute Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Ergebnissen festgestellt werden. Der Vergleich der Ergebnisse für GaAs, GaP und InP zeigte überwiegend Gemeinsamkeiten in der atomaren Struktur der Punktdefekte und der relativen Stabilität der Störstellen in Abhängigkeit von den chemischen Potentialen.

Die in dem verwendeten Verfahren eingesetzten periodischen Randbedingungen ermöglichen die numerisch effiziente Berechnung von defektfreien Volumen- und Oberflächensystemen ohne störende Randeffekte. Bei der Berechnung isolierter Punktdefekte in Superzellen können sie aber zu unphysikalischen Wechselwirkungen der Störstellen über die Zellen hinweg führen. Anhand eines typischen Defekts im Volumen und an der Oberfläche wurde der hierdurch bedingte Fehler bei der Berechnung von Bildungsenergien für verschiedene Superzellen abgeschätzt. Aus den Rechnungen kann man schließen, das die Bildungsenergie von Volumendefekten bereits in einer Superzelle mit 32 Atomen und die von Defekten an der Oberfläche in Zellen mit 48 Atomen mit guter Genauigkeit berechnet werden kann. Voraussetzung dafür ist allerdings ein gutes *sampling* der Brillouinzone durch die Wahl geeigneter spezieller **k**-Punkte und die physikalisch richtige Besetzung von Defektzuständen im Bereich der fundamentalen Bandlücke.

Bei der Berechnung von ionisierten Störstellen treten aufgrund der Randbedingungen und der notwendigen Ladungskompensation zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen auf, die zur Vorhersage von verminderten Bildungsenergien von Punktdefekten führen können. An einem Beispielsystem konnte durch die Berechnung des Umladungsniveaus in verschiedenen Superzellen und mit unterschiedlichen Verfahren zur Ladungskompensation dieser mögliche Fehler quantifiziert werden. Es zeigte sich, daß er für einfach geladene Defekte in typischen Volumen- und Oberflächenzellen nicht größer als 0.1 eV und da-

mit für viele Fragestellungen vernachlässigbar ist. Dabei kann die Formel von Makov und Payne, die ein homogenes Dielektrikum annimmt, als obere Schranke bei der Abschätzung des durch die Randbedingungen verursachten Fehlers dienen.

Alle berechneten Leerstellen an der Oberfläche zeigen einen amphoteren Charakter, d.h. sie wirken kompensierend auf p- und n-dotiertem Material. Das unterscheidet sie von Leerstellen im Volumen, die aus früheren Arbeiten als Akzeptoren (V_{Ga}) und Donatoren (V_{As}) bekannt sind. Im Vergleich zu den Volumendefekten besitzen Leerstellen an der Oberfläche eine deutlich reduzierte Bildungsenergie, die sich nur zum Teil durch die verringerte Koordination der Oberflächendefekte erklären läßt. Es zeigte sich, daß bei der Berechnung von Punktdefekten an der Oberfläche die Berücksichtigung der atomaren Relaxation unverzichtbar zur Berechnung der Bildungsenergie und der elektronischen Eigenschaften ist. Sowohl die Abweichung von den idealen Atompositionen der Nachbarn der Leerstelle als auch der Gewinn an Bildungsenergie durch Relaxation sind an der Oberfläche wesentlich größer als bei den entsprechenden Volumendefekten. Das gilt auch für Antistrukturdefekte und Zwischengitteratome.

Mit der Kombination von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen mit STM-Aufnahmen und Photoelektronenspektroskopie-Experimenten konnte das Umladungsniveau der Phosphorleerstelle auf InP bestimmt werden. Der Vergleich der Rechnungen mit den Experimenten zeigt dabei anschaulich, wie Punktdefekte das Ferminiveau an der Oberfläche bestimmen. Die zu einer signifikanten Bandverbiegung notwendigen Konzentrationen von Leerstellen, die im Experiment beobachtet wurden, sind allerdings nicht konsistent mit der berechneten Bildungsenergie des Defekts. Daraus läßt sich schließen, daß die Bildung der Leerstellen fern des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt.

Antistrukturdefekte an der Oberfläche besitzen im Vergleich zu den anderen berechneten Punktdefekten über weite Teile des Variationsbereichs der chemischen Potentiale eine geringe Bildungsenergie. Im thermodynamischen Gleichgewicht sollten sie daher die häufigsten intrinsischen Punktdefekte der Oberfläche sein. Allerdings weisen sowohl der kationische wie der anionische Antistrukturdefekt der Oberfläche keine Umladungsniveaus oder Defektzustände in der Bandlücke auf. Sie sind deshalb für alle Positionen des Ferminiveaus der Oberfläche elektrisch neutral und haben keinen Einfluß auf die elektronische Struktur der Oberfläche. Das unterscheidet sie von Antistrukturdefekten im Volumen, die übereinstimmend mit der Literatur als zweifache Akzeptoren ($\mathrm{Ga_{As}}$) und Donatoren ($\mathrm{As_{Ga}}$) bestimmt wurden. Wie bei den Leerstellen zeigen die Punktdefekte der Oberfläche eine im Vergleich zum Volumen deutlich reduzierte Bildungsenergie. Dagegen unterscheiden sich Antistrukturdefekte nahe der Oberfläche kaum von den entsprechenden Volumendefekten. Bereits ab der zweiten Lage weisen sie nur noch geringe Unterschiede bezüglich der elektronischen Struktur und der Bildungsenergie im Vergleich zu Antistrukturdefekten im Volumen auf. Diese rasche Konvergenz der oberflächennahen Punktdefekte zu Volumeneigenschaften gilt auch für die Leerstellen.

Zwischengitteratome bilden die dritte Gruppe von Punktdefekten, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Es zeigte sich, daß Zwischengitteratome in den oberflächennahen Schichten nicht stabil sind und ohne Barriere in ein Adatom oder einen Defektkomplex aus Antistrukturdefekt und Adatom umgewandelt werden. Für die Kation- und Anion-Adatome wurde die Potentialhyperfläche als Funktion der lateralen Koordinaten berechnet. Dabei sind die Plätze höchster Symmetrie am günstigsten, auf denen die Adatome an zwei Kationen oder Anionen der Oberfläche gebunden sind. Sowohl der kationische wie der anionische Defekt bevorzugen unter p-leitenden Bedingungen die Position zwischen zwei Anionen, während auf n-leitendem Material die Position zwischen zwei Kationen

günstiger ist. Beide Adatome besitzen eine vergleichsweise geringe, vom Ferminiveau der Oberfläche abhängige Diffusionsbarriere entlang der Zickzack-Reihen der Oberfläche, die konsistent mit der im STM beobachteten hohen Beweglichkeit der Defekte ist.

Mit der Simulation von STM-Bildern nach der Theorie von Tersoff und Hamann konnte gezeigt werden, daß die wesentlichen Eigenschaften der (110)-Oberfläche und der intrinsischen Punktdefekte in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen dargestellt werden können. Ein wichtiges Resultat dieser Simulationen ist, daß die Zustandsdichte am Ort der Tunnelspitze und damit der Kontrast im STM-Bild keine direkten Rückschlüsse auf die atomare Geometrie der Defekte zuläßt. Im Fall der Anionleerstelle wurde gezeigt, daß der Defekt im Grundzustand eine reduzierte Symmetrie im Vergleich zum bei Raumtemperatur aufgenommenen STM-Bild hat. Hier konnte erst durch die Berechnung der relevanten Potentialhyperflächen und der dadurch möglichen Berücksichtigung thermischer Anregungen des Defekts eine Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden werden. Für den anionischen Antistrukturdefekt unter negativer Probenspannung ergab sich aus der STM-Simulation und dem Experiment eine Verschiebung des Maximums am Ort des Defekt entgegen der Relaxationsrichtung des Antistrukturdefekts. Dagegen stimmt die Verschiebung der Maxima im simulierten und experimentellen STM-Bild der Galliumleerstelle auf GaP gut mit der atomaren Struktur des Defekts überein. Für diesen Defekt konnte auch im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen der Einfluß der Defektzustände in der Bandlücke auf die STM-Bilder aufgezeigt werden. Man kann aus diesen Ergebnissen folgern, daß die Kombination von experimentellen STM-Untersuchungen zusammen mit der auf DFT-Rechnungen basierenden Simulation im Rahmen der Theorie von Tersoff und Hamann eine sehr geeignete Methode ist, um die elektronische und atomare Struktur von Punktdefekten zu untersuchen. Diese Ergebnisse sollten sich generell auf halbleitende Oberflächen übertragen lassen.

Summary

Intrinsic point defects determine to a great extent the properties of semiconductor surfaces such as the electronic and atomic structure, or the characteristics of growth. Despite their importance, only little is known about the atomic and electronic structure of surface point defects and their thermodynamical properties. Previous studies were limited to single point defects at the surface and did not allow for a direct comparison of different defects. This work is dedicated to the systematic study of vacancies, antisite defects and interstitials at the (110) surface of three different III-V semiconductors. In addition, the calculation of point defects near the surface and in bulk regions allows to analyze the similarities and differences of bulk and surface defects, as well as to determine the interaction length of surfaces and intrinsic point defects. Simulations were carried out employing a parameter free method based on density functional theory within the local density approximation. It was shown that the calculations yield an accurate estimate of the atomic and electronic structure, as well as thermodynamic properties of point defects. In many cases the calculations show excellent agreement with available experimental results. Comparing the results obtained for GaAs, GaP, and InP shows similarities of the materials in many respects. These include the atomic structure of point defects as well as the relative stability of the impurities with respect to the chemical potentials.

All calculations employ periodic boundary conditions. This affords numerically efficient calculation of defect-free bulk and surface systems without unwanted effects due to artificial borders. However, when calculating isolated defects in a supercell approach, periodic boundary conditions might result in non-physical coupling of the defects via the cell boundaries. The error induced by this effect when calculating formation energies was estimated for a typical defect in bulk and at the surface. From these calculations one might conclude that for calculation of the formation energy of defects in bulk, a supercell with 32 atoms allows sufficient accuracy. As for a surface defect, supercells with 48 atoms are found to be sufficient. For this estimate a well converged sampling of the Brillouin zone by choosing an appropriate set of special **k** points, as well as the physically meaningful occupation of defect levels in the fundamental band gap, are mandatory.

When calculating ionized impurities, localized charges in the supercell, together with the necessary charge compensation within the cell, cause additional electrostatic interactions due to the boundary conditions. They might result in underestimating the formation energy of point defects. This possible error could be quantified by the investigation of an example system including tests for supercells of varying volume and with different schemes for the charge compensation. The calculations show that the error is smaller than 0.1 eV for singly charged defects in typical bulk and surface supercells. It is therefore negligible in many cases. The correction formula by Makov and Payne which is based on a uniform dielectric gives an upper estimate for the error due to the boundary conditions.

All vacancies calculated at the surface show an amphoteric character. Thus they compensate p- as well as n-type material and are therefore distinct from bulk vacancies which are known from previous work to be acceptors (V_{Ga}) and donors (V_{As}). Surface vacancies are also characterized by a greatly reduced formation energy as compared to their bulk counterparts. This might be explained only partly by the reduced coordination of surface defects. In the calculation of surface defects, atomic relaxation turns out to be crucial for the estimation of formation energies and electronic structure. Both the deviations from ideal atomic positions as well as the gain in formation energy due to relaxation are greatly enhanced at the surface as compared to bulk conditions. This result also holds for antisite defects and interstitials.

Combining density functional theory calculations together with STM experiments and photoelectron spectroscopy, the charge transfer level of the InP Phosphorus vacancy could be determined. The comparison of experiment and theory gives a descriptive view of how point defects determine the Fermi level at the surface. The necessary concentration of vacancies to obtain significant band bending which was observed in experiment is, however, not consistent with the calculated formation energy. Therefore, these vacancies are formed under non-equilibrium conditions.

Antisite defects are characterized by a low formation energy as compared to the other point defects calculated. This holds for a large range of chemical potentials. They should therefore be the most prominent type of intrinsic surface point defects in thermodynamic equilibrium. However, the cationic as well as the anionic antisite defect at the surface do not show charge transfer levels or defect states in the band gap. They are therefore electrically neutral for all positions of the surface Fermi level and do not influence the electronic structure of the surface. This distinguishes them from antisite defects in bulk which are calculated as double acceptors ($\mathrm{Ga_{As}}$) and double donors ($\mathrm{As_{Ga}}$) according to results from the literature. Like vacancies, antisite defects at the surface feature a strongly reduced formation energy as compared to bulk defects. In contrast, antisite defects near the surface show only little difference to their bulk counterparts. Already when located in the second layer, the electronic structure and formation energies are found to be virtually the same as for bulk antisite defects. This rapid convergence towards bulk properties holds also for vacancies.

As the third group of intrinsic point defect interstitials were investigated. They are found to be unstable when located in the first subsurface layers and are transformed without a barrier to adatoms or a defect complex consisting of an antisite defect and an adatom. Both for cationic as well as anionic adatoms, the potential energy surface was calculated as a function of lateral coordinates. Thereby, positions of highest symmetry where the adatoms are bound to either two cations or anions at the surface are found to be the preferred sites. The cationic as well as the anionic defect favor the position between two anions under p-type conditions, while under n-type conditions the place between two cations is the preferred one. Both adatoms show a low migration barrier along the zig-zag chains of surface atoms which depends on the position of the surface Fermi level. This low barrier is consistent with the high mobility of adatoms as found in STM experiments.

Simulations of STM images within the theory of Tersoff and Hamann showed good agreement with experiments with regard to the most important features of the (110) surface and to intrinsic point defects. One important result of these simulations is that the local density of states underneath the tip is not directly related to the atomic geometry of the defects. For the anionic vacancy the ground state symmetry of the defect is reduced as compared to the STM image taken at room temperature. Agreement between simula-

tion and experiment was achieved when calculating the relevant potential energy surface which allowed for taking thermal excitations into account. Both in STM simulation and experiment under negative voltage, the anionic antisite defect features a shift of the defect related maximum with respect to the atomic relaxation. In contrast, in the case of the Gallium vacancy, the shift of the maxima in simulation and experiment agrees well with the atomic structure of the defect. This defect also shows the influence of defect states in the band gap on the STM images in accordance with experimental findings. These results demonstrate that combining experimental STM studies with density functional theory based simulations is a powerful method to investigate the electronic and atomic structure of point defects. This result should hold in general for semiconductor surfaces.

Anhang A

Defektzustände im Modell starker Bindung

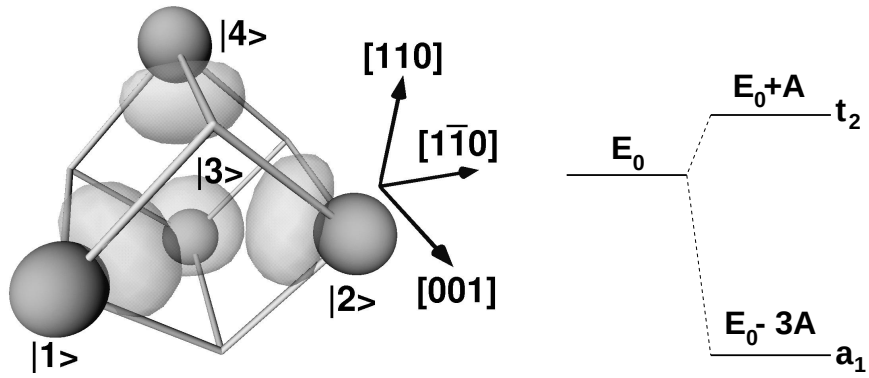
Dichtefunktionalrechnungen, wie sie in dieser Arbeit zur Berechnung von Punktdefekten an Oberflächen durchgeführt wurden, eignen sich sehr gut zur Bestimmung von Gesamtenergien, Defektniveaus oder der Grundzustandsgeometrie. Sie liefern allerdings keine direkte, anschauliche Vorstellung der Wechselwirkung des Defekts mit dem Kristall im Sinne eines quantenmechanischen Bildes der Interaktion von Molekül- oder Atomorbitalen. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse soll deshalb hier ein einfaches Defektmolekülmodell (z.B. [102]) der Leerstellen und Antistrukturdefekte vorgestellt und mit den DFT-Resultaten verglichen werden. Rechnungen, die darüber hinaus im Rahmen der empirischen *tight binding* Methode die Lage der Defektniveaus bestimmen, wurden für isolierte Leerstellen auf III-V-Halbleitern von M. S. Daw und D. L. Smith [197, 267, 268, 269], R. E. Allen *et al.* [184, 270] und J. Beyer *et al.* [271] durchgeführt. Dabei wird die Greensfunktion einer Halbleitersuperzelle auf der Basis von empirisch bestimmten Matrixelementen für den Überlapp zwischen Atomwellenfunktionen aufgebaut. Die atomare Struktur der Oberfläche und des Defekts wird entsprechend der experimentell gefundenen angepaßt oder empirisch bestimmt.

A.1 Leerstellen im Volumen

Zunächst soll ein einfaches Modell für eine Volumenleerstelle vorgestellt werden. Falls keine symmetriebrechenden Relaxationen der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, ist die elektronische Struktur des Defekts durch die hängenden Bindungen $|i>$ $(i = 1-4)$ der vier äquivalenten nächsten Nachbarn bestimmt (Abb. A.1 a). Berücksichtigt man nun lediglich die Wechselwirkung übernächster Nachbarn zwischen diesen vier Zuständen, erhält man den folgenden Hamiltonoperator [21, 102]:

$$H = \{h_{i,j}\} = \begin{pmatrix} E_0 & -A & -A & -A \\ -A & E_0 & -A & -A \\ -A & -A & E_0 & -A \\ -A & -A & -A & E_0 \end{pmatrix} \tag{A.1}$$

$$h_{i,i} = E_0 \text{ und } h_{i,j} = h_{j,i} = -A \leq 0, \;\; j,i = 1-4, i \neq j \quad .$$



a) b)

Abbildung A.1: Defektmodell der Volumenleerstelle. (a) nächste Nachbarn der Leerstelle mit den hängenden Bindungen $|i>$ $(i = 1-4)$. Die Nachbarn sind auf einem Tetraeder angeordnet. (b) energetische Auspaltung der Defektzustände in einen a_1 und einen dreifach entarteten t_2-Zustand.

Die Diagonalisierung der Matrix H ergibt zwei Eigenwerte, einen nicht-entarteten Grundzustand α_a und einen dreifach entarteten Zustand α_t (Abb. A.1 b):

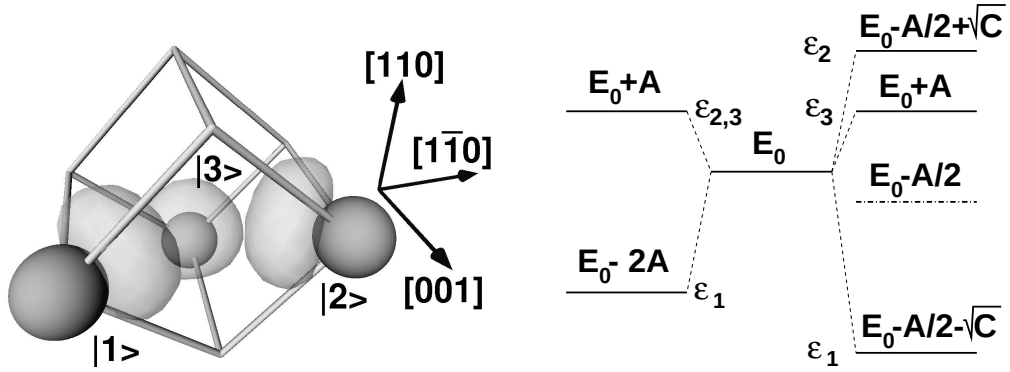
$$\begin{aligned} |\alpha_a> &= \tfrac{1}{2\sqrt{1+3S^2}}\,(1,1,1,1) &&, \epsilon_a &&= E_0 - 3A \\ |\alpha_{t,1}> &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-S^2}}\,(1,-1,1,-1) &&, \epsilon_t &&= E_0 + A \\ |\alpha_{t,2}> &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-S^2}}\,(1,-1,-1,1) \\ |\alpha_{t,3}> &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-S^2}}\,(1,1,-1,-1) &&. \end{aligned} \tag{A.2}$$

In der Normierung wurde hier der Überlapp der hängenden Bindungen mit $S^2 =< i|j >$ für $i \neq j$ berücksichtigt.

Die Leerstelle zeigt die gleiche Symmetrie wie das Zinkblendegitter mit der tetraedrischen Punktgruppe T_d. Der Grundzustand transformiert sich entsprechend der a_1-Darstellung dieser Punktgruppe, während die drei anderen Zustände der t_2-Darstellung entsprechen [272]. In der Literatur sind daher die Bezeichnungen a_1 und t_2-Zustand üblich. Die energetische Aufspaltung zwischen den Zuständen beträgt $4A$ und ist von der Wechselwirkung der hängenden Bindungen und damit von der Relaxation der Leerstelle abhängig.

A.2 Leerstellen an der Oberfläche

Eine Leerstelle an der Oberfläche ist durch die drei hängenden Bindungen der drei Nachbaratome charakterisiert. Jedes der drei der Leerstelle benachbarten Atome besitzt je einen lokalisierten *sp*-Hybridzustand $|i>$ $(i = 1-3)$, der auf die Leerstelle zeigt. Abb. A.2 a illustriert die Leerstelle auf der volumenterminierten Oberfläche, wie man sie aus der Volumenleerstelle in Abb. A.1 a durch Weglassen des Nachbarn $|4>$ erhält. In der Notation des Abschnitts 4.1 sind das im Fall einer Kationleerstelle die hängenden Bindungen an an Nachbarn P_1 $(|1>, |2>)$ in der Oberflächenlage und die des Nachbarn P_2 $(|3>)$ in der zweiten Lage (Abb. 4.1, S. 92).



a) b)

Abbildung A.2: Defektmodell der Oberflächenleerstelle. (a) nächste Nachbarn der Leerstelle mit den hängenden Bindungen $|i>$ $(i = 1-3)$. Die Skizze vernachlässigt die Relaxation der Oberfläche und des Defekts. (b) energetische Auspaltung der Defektzustände der volumenterminierten Leerstelle (links) und der relaxierten Leerstelle (rechts) für den Fall $B > A$.

Modell einer nicht-relaxierten Oberfläche

Im einfachsten Fall einer nicht-relaxierten Oberfläche ohne Rehybridisierung der ungesättigten Bindungen können die drei Zustände in erster Näherung als identisch angenommen werden. Man erhält daher eine Matrix mit lediglich zwei Elementen: E_0 ist die Energie der ungesättigten Bindung und $-A$ gibt die Wechselwirkung zwischen jeweils zwei der drei Zustände an.

$$H = \{h_{i,j}\} = \begin{pmatrix} E_0 & -A & -A \\ -A & E_0 & -A \\ -A & -A & E_0 \end{pmatrix} \tag{A.3}$$

$$h_{i,i} = E_0 \text{ und } h_{i,j} = h_{j,i} = -A \leq 0, \;\; j,i = 1,2,3, i \neq j \quad .$$

Die Diagonalisierung dieser Matrix ergibt eine Aufspaltung in einen nicht-entarteten, bindenden und zwei entartete, antibindende Zustände (Abb. A.2 b):

$$\begin{aligned} |\alpha_1> &= \tfrac{1}{\sqrt{3+6S^2}}\,(1,1,1) \quad &, \epsilon_1 &= E_0 - 2A \\ |\alpha_2> &= \tfrac{1}{\sqrt{2-2S^2}}\,(1,-1,0) \quad &, \epsilon_{2,3} &= E_0 + A \\ |\alpha_3> &= \tfrac{1}{\sqrt{6-6S^2}}\,(1,1,-2) \quad . \end{aligned} \tag{A.4}$$

Der Zustand $|\alpha_2>$ ist antisymmetrisch und die beiden anderen sind symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Zustände $|1>, |2>$, d.h. bezüglich der $C_{1\mathrm{h}}$-Symmetrie der (110)-Oberfläche. Das System kann seine Energie durch Absenkung des bindenden Zustands, also durch einen möglichst großen Überlapp A zwischen den drei Hybriden minimieren. Damit läßt sich zumindest qualitativ die bei allen untersuchten Oberflächenleerstellen beobachtete Kontraktion der Nachbaratome in die Leerstelle erklären.

Berücksichtigung der Oberflächen-Relaxation

Auf der relaxierten Oberfläche sind die Zustände $|1>, |2>$ nicht mehr äquivalent zu $|3>$. Die ungesättigten Bindungen der Oberflächenatome rehybridisieren und die Relaxation der atomaren Struktur ändert die Bindungslängen (Abb. 3.9, S. 79). Die Entartung der Nachbaratome ist also aufgehoben und man muß A durch zwei Matrixelemente ersetzen, die die Wechselwirkung der ungesättigten Bindungen der beiden Oberflächenatome untereinander und mit dem Zustand des Nachbaratoms in der zweiten Lage beschreiben. Dabei wird weiterhin die Symmetrie der Oberfläche vorausgesetzt, wie sie bei neutralen Leerstellen gegeben ist.

$$H = \{h_{i,j}\} = \begin{pmatrix} E_0 & -A & -B \\ -A & E_0 & -B \\ -B & -B & E_0 \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

$$h_{1,2} = h_{2,1} = -A \leq 0, \;\; h_{i,3} = h_{3,i} = -B \leq 0, \;\; i = 1,2 \quad .$$

Bei dem folgenden Eigensystem der Matrix H wird zugunsten einer einfacheren Notation angenommen, daß die Überlappelemente S verschwinden und damit gilt: $< i|j >= \delta_{i,j}$. Man erhält unter dieser Voraussetzung:

$$\begin{aligned} C &= 2B^2 + \tfrac{A}{2}^2 \\ |\alpha_{1,2}> &= (-\tfrac{A}{2} \mp \sqrt{C}) \sqrt{\tfrac{1}{2}(C \pm \sqrt{C})} \;\; (1, 1, (-\tfrac{A}{2} \mp \sqrt{C})^{-1}) \\ \epsilon_{1,2} &= E_0 - \tfrac{A}{2} \mp \sqrt{C} \\ |\alpha_3> &= \tfrac{1}{\sqrt{2}} (1, -1, 0) \\ \epsilon_3 &= E_0 + A \quad . \end{aligned} \tag{A.6}$$

Hier gibt A die Wechselwirkung der Oberflächenzustände $|1>, |2>$ und B die zwischen den Oberflächenzuständen und $|3>$ an (Abb. A.2). Die Matrix H besitzt drei Eigenvektoren $|\alpha_1>$, $|\alpha_2>$ und $|\alpha_3>$. Dabei zeigen $|\alpha_1>$ und $|\alpha_2>$ die Symmetrie der Oberfläche, und der Zustand $|\alpha_3>$ ist antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden Oberflächenatome. In den Unterabschnitten 4.1.2 und 4.2.2 wurden die Bezeichnungen $1a'$, $2a'$ und $1a''$ für die Zustände $|\alpha_1>$, $|\alpha_2>$ und $|\alpha_3>$ gewählt. Unabhängig von dem Verhältnis A/B ist der Grundzustand des Systems symmetrisch (Abb. A.2 b). Die Reihenfolge der beiden anderen Zuständen hängt von den Matrixelementen ab. Für $A > B$ gilt $\epsilon_3 > \epsilon_2$ und aus $B > A$ folgt $\epsilon_2 > \epsilon_3$. Unter Berücksichtigung der in den Unterabschnitten 4.1.2 und 4.2.2 berechneten Besetzungszahlen im neutralen Ladungszustand (doppelte Besetzung des Grundzustands und einfache des nächsthöher gelegenen) ist leicht zu erkennen, daß ein kleines A und ein großes B energetisch günstig sind. Der Defekt wird also versuchen, den Überlapp zwischen den Atomen der ersten mit dem der zweiten Lage zu maximieren und den der Oberflächenatome untereinander möglichst klein zu halten.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Gesamtenergierechnungen der Kationleerstelle auf GaAs (Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.2, S. 96), erkennt man eine gute Übereinstimmung. Auch in der parameterfreien Rechnung wurde die Reihenfolge der Zustände mit „symmetrisch – antisymmetrisch – symmetrisch“ bestimmt. Die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Relaxation der Anionen stimmt gut mit dem Modell überein: Der Abstand zwischen den Oberflächenatomen auf GaAs ist mit 3.28 Å 13 % größer als der zwischen den Oberflächenatomen und dem Arsenatom der zweiten Lage (2.89 Å). Das Modell liefert damit eine

plausible Erklärung für die starke Bewegung des Anions der zweiten Lage in die Leerstelle hinein (Tab. 4.1, S. 93, Tab. 4.4, S. 95). Auch für die Anionleerstelle stimmen das Modell und die Rechnung überein, falls der Überlapp zwischen den Oberflächenatomen kleiner als der mit dem Nachbarn in der zweiten Lage ist. Im Abschnitt 4.2 wurden die Abstände der Galliumnachbarn von V_{As} zu 3.90 und 2.66 Å berechnet (Tab. 4.7, S. 110). Das Verhältnis der Matrixelemente A und B sollte deshalb hier etwas größer sein als bei der Galliumleerstelle. Damit würde auch der Abstand $\epsilon_2 - \epsilon_3$ größer. Tatsächlich zeigt der Vergleich der Abb. 4.2 a (S. 96) und 4.10 a (S. 114), daß der höchste besetzte und der erste unbesetzte Defektzustand der Galliumleerstelle dichter beieinander liegen als die entsprechenden Niveaus der Arsenleerstelle.

A.3 Antistrukturdefekte

Die Antistrukturdefekte der Oberfläche sollen hier als Leerstellen, in die ein Atom des jeweils anderen Untergitters eingebracht wird, beschrieben werden. Der *tight binding* Hamiltonoperator muß also die die Wechselwirkung der Leerstellenzustände mit den atomaren s- und p-Zuständen des Antistrukturdefekts darstellen. Das Verfahren wird für Volumendefekte beispielsweise von Hjalmarson *et al.* [273], Lannoo und Bourgoin [102] oder Scherz und Scheffler [21] durchgeführt.

Volumen-Antistrukturdefekte

Wie bei den Volumenleerstellen soll hier nur der Defekt mit der vollen Symmetrie des Zinkblendegitters betrachtet werden. In diesem Fall kann das Modell des Defekts aus der Wechselwirkung der sp^3-Hybride der Nachbaratome, $|\alpha_{l,i}>, i = 1-4$, mit den sp^3-Zuständen des Antistrukturdefekt-Atoms, $|\alpha_{as,i}>, i = 1-4$, entwickelt werden:

$$\begin{aligned} H_i &= \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_{as} \end{pmatrix} \\ &< \alpha_{l,i}|H_i|\alpha_{l,i} >= E_0, \ < \alpha_{as,i}|H_i|\alpha_{as,i} >= E_{as} \text{ und} \\ &< \alpha_{l,i}|H_i|\alpha_{as,i} >= -A \leq 0, \ \ i = 1-4 \quad . \end{aligned} \tag{A.7}$$

Damit ergeben sich zwei jeweils vierfach entartete, bindende und antibindende Zustände:

$$\begin{aligned} |\alpha_{b,i}> &= \tfrac{1}{||\alpha_{b,i}>|}\,(E_0 - E_{as} - \sqrt{C}, 2A) \quad , \epsilon_b &= \tfrac{1}{2}(E_0 + E_{as} - \sqrt{C}) \\ |\alpha_{a,i}> &= \tfrac{1}{||\alpha_{a,i}>|}\,(E_0 - E_{as} + \sqrt{C}, 2A) \quad , \epsilon_a &= \tfrac{1}{2}(E_0 + E_{as} + \sqrt{C}) \\ & & C &= 4A^2 + (E_0 - E_{as})^2 \quad . \end{aligned} \tag{A.8}$$

Die Aufspaltung $\epsilon_a - \epsilon_b$ ist abhängig von C, d.h. vom Überlapp des Antistrukturdefekts mit den Nachbaratomen und der Differenz der Hybridisierungsenergien zwischen dem Defektatom E_{as} und den Nachbarn E_0.

Das Modell kann noch verbessert werden, wenn man die vierfache Entartung der Defektzustände aufhebt und die Wechselwirkungen der bindenden und antibindenden Defektzustände berücksichtigt. Ein analoges Vorgehen zu dem bei der Volumenleerstelle führt zu folgender Lösung:

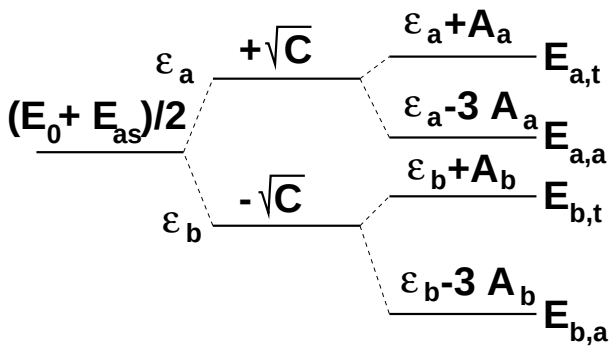


Abbildung A.3: Defektmodell eines Volumen-Antistrukturdefekts. Die Skizze zeigt die energetische Auspaltung der Defektzustände der Störstelle nach den Gl. A.8 und A.10.

$$
\begin{aligned}
&< \alpha_{a,i}|H|\alpha_{a,j} >= -A_a \,, \; < \alpha_{b,i}|H|\alpha_{b,j} >= -A_b \text{ und} \\
&< \alpha_{a,i}|H|\alpha_{b,j} >= 0, \;\; i,j = 1-4 \quad .
\end{aligned} \tag{A.9}
$$

$$
\begin{aligned}
|\alpha_{b,a} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1+3A_b^2}}\,(1,1,1,1) \qquad , E_{b,a} \;= \epsilon_b - 3A_b \\
|\alpha_{b,t,1} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_b^2}}\,(1,-1,1,-1) \quad , E_{b,t} \;= \epsilon_b + A_b \\
|\alpha_{b,t,2} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_b^2}}\,(1,-1,-1,1) \\
|\alpha_{b,t,3} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_b^2}}\,(1,1,-1,-1) \quad , \\
|\alpha_{a,a} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1+3A_a^2}}\,(1,1,1,1) \qquad , E_{a,a} \;= \epsilon_a - 3A_a \\
|\alpha_{a,t,1} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_a^2}}\,(1,-1,1,-1) \quad , E_{a,t} \;= \epsilon_a + A_a \\
|\alpha_{a,t,2} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_a^2}}\,(1,-1,-1,1) \\
|\alpha_{a,t,3} > \; &= \tfrac{1}{2\sqrt{1-A_a^2}}\,(1,1,-1,-1) \qquad .
\end{aligned} \tag{A.10}
$$

Man erhält also eine Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände in jeweils einen a_1 und einen t_2-Zustand. Die Reihenfolge der Defektzustände hängt von den Matrixelementen ab. Für den anionischen Defekt $\mathrm{As_{Ga}}$ ist die den selbstkonsistenten Rechnungen entsprechende Situation mit $E_{b,a} < E_{b,t} < E_{a,a} < E_{a,t}$ in Abb. A.3 skizziert. Die Besetzung der Defektzustände im neutralen Zustand ergibt sich hier in folgender Weise: Die Zustände an den Nachbaratomen sind mit $4 \times 5/4 = 5$ Elektronen und die des Defektatoms mit 5 Elektronen besetzt. Der höchste besetzte Defektzustand ist demnach in diesem Modell $E_{a,a}$ mit zweifacher Besetzung. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wurde $\mathrm{As_{Ga}}$ im Unterabschnitt 4.3.4 als zweifacher Donator berechnet. Für den Gallium-Antistrukturdefekt $\mathrm{Ga_{As}}$ stehen aus der Arsenleerstelle $4 \times 3/4 = 3$ und aus dem Galliumatom ebenfalls 3 Elektronen zur Verfügung. Damit erhält man ein voll besetztes a_1-Niveau und einen vierfach besetztes t_2-Niveau und in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der DFT-Rechnung einen zweifachen Akzeptor.

Literaturverzeichnis

Die *links* an einigen Artikeln verweisen auf die Online-Ausgaben der Zeitschriften (URL). Der Benutzer möge beachten, daß einige Zeitschriften keinen freien Zugang zu ihrem Archiv ermöglichen und eine Registrierung erforderlich sein kann.

[1] The New York Times, 25. März 1995. URL, 1, 5

[2] K. Blankenbach, Phys. Bl. **55**, 33 (1999). URL, 1, 5

[3] URL: http://www.bluetooth.com. 1, 5

[4] D. J. Paul, Thin Solid Films **321**, 172 (1998). URL, 1, 5

[5] R. M. Feenstra, E. T. Yu, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, C. L. Lin und G. D. Pettit, Appl. Phys. Lett. **61**, 795 (1992). URL, 2, 6, 104, 171

[6] M. B. Johnson, O. Albrektsen, R. M. Feenstra und H. W. M. Salemink, Appl. Phys. Lett. **63**, 2923 (1993), URL, erratum **64** 1454 (1993). URL, 2, 6, 104, 171

[7] Im Vorgriff auf die Theorie der Pseudopotentiale, die im Unterabschnitt 1.3.2 eingeführt wird, werden die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie für ein System formuliert, in dem die chemische Bindung durch die Valenzelektronen bestimmt wird, während die Kerne mit den inneren Schalen zusammengefaßt und als Ionen bezeichnet werden. Der allgemeine Fall, in dem alle Elektronen explizit berechnet werden, ist dabei im Rahmen der nicht-relativistischen Quantenmechanik ohne Einschränkung mit enthalten. 9

[8] Die im System der atomaren Einheiten verwendeten Grundgrößen sind Energie (1 Hartree (H) $= \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 27.2117\,\mathrm{eV}$), Masse (1 Elektronenmasse (m_e) $= 9.1095 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$) und Länge (1 Bohr (B) $= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.5292 \times 10^{-10}$ m). Damit ergibt sich für die Naturkonstanten: $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$, $\hbar = 1$ und $m_e = 1$. Eine Ausnahme bildet die Abschneideenergie E_{cut}, die üblicherweise in Rydberg ($1\,\mathrm{Ry} = 0.5\,\mathrm{H}$) angegeben wird. Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden statt Bohr Ångström (Å) verwendet: $1\,\mathrm{B} = 0.5292\,\text{Å}$. 9, 17

[9] E. Schrödinger, Ann. d. Physik **79**, 361 (1926). 10

[10] J. M. Ziman, in *Electrons and Phonons*, *International Series of Monographs on Physics*, Herausgeber: W. Marshall und D. H. Wilkinson (Oxford University Press, Oxford, 1960). 10

[11] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957). URL, 10

[12] S. Holloway, Surface Science **299–300**, 656 (1994). URL 11

[13] G. R. Darling und S. Holloway, Rep. Prog. Phys. **58**, 1595 (1995). URL, 11

[14] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928). 12, 14

[15] V. Fock, Z. Phys. **35**, 126 (1930). 12

[16] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930). URL, 12

[17] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry; introduction to advanced electronic structure theory* (McGraw-Hill, New York, 1989). 12

[18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs und G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001). URL, 12

[19] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin Heidelberg, 1990). 12, 15, 200

[20] R. O. Jones und O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989). URL, 12

[21] U. Scherz und M. Scheffler, in *Imperfections in III-V Materials*, semiconductors and semimetals, Herausgeber: E. R. Weber (Academic Press, New York, 1993), Band 38, Kap. 1 - Density-Functional Theory of *sp*-Bonded Defects in III/V Semiconductors, S. 1–58. 12, 29, 33, 36, 100, 102, 103, 119, 129, 136, 142, 143, 147, 193, 197, 209

[22] S. Lundqvist und N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Plenum Press, New York, 1983). 12

[23] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964). URL, 12

[24] Eine Erweiterung des Satzes auf entartete Grundzustände wurde von Levy [25] und Kohn [26] durchgeführt. 12

[25] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982). URL, 200

[26] W. Kohn, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, Herausgeber: F. Bassani, F. Fumi und M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), Kap. Density Functional Theory: Fundamentals and Applications, S. 1. 200

[27] Das Problem, zu welchen Elektronendichten n ein externes Potential $v_{\mathrm{e-ion}}$ existiert, wird beispielsweise von Dreizler und Gross [19] diskutiert. 13

[28] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965). URL, 13

[29] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985). URL, 14

[30] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980). URL, 15

[31] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke und M. Scheffler, Phys. Rev. B **57**, 2134 (1998). URL, 15, 18, 19, 62, 63

[32] R. Miotto, G. P. Srivastava und A. C. Ferraz, Phys. Rev. B **59**, 3008 (1999). URL, 15, 18

[33] M. Fuchs, Private Mitteilung. 15, 63

[34] T. L. Loucks, *Augmented plane wave method - a guide to performing electronic structure calculations*, *Frontiers in physics* (Benjamin, New York, 1967). 16

[35] D. J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer, Boston, 1994). 16

[36] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Heidelberg, 1983). 16

[37] M. Methfessel, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988). URL, 16

[38] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994). URL, 16, 21

[39] P. Pulay, Mol. Phys. **17**, 197 (1969). 16

[40] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973). URL, 17

[41] D. J. Chadi und Marvin L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973). URL, 17

[42] Hendrik J. Monkhorst und James D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976). URL, 17, 37, 38, 62, 63, 64, 65, 74

[43] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B **65**, 245212 (2002). URL, 18, 62

[44] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **50**, 8067 (1994). URL, 18

[45] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup und C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **80**, 3097 (1998). URL, 18

[46] M. Fuchs und M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999). URL, 19, 20, 21

[47] S. G. Louie, S. Froyen und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982). URL, 19

[48] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979). URL, 19, 20

[49] G. B. Bachelet, D. R. Hamann und M. Schlüter, Physical Review B **26**, 4199 (1982). URL, 19, 20, 102

[50] N. Troullier und J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991). URL, 19, 20

[51] X. Gonze, R. Stumpf und M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991). URL, 19, 20, 21

[52] D. R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989). URL, 20, 102

[53] L. Kleinman und D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982). URL, 20

[54] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990). URL, 21

[55] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer und M. Scheffler, Comp. Phys. Commun. **107**, 187 (1997), siehe auch: http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhimd/. URL, 21, 23, 24, 25, 26, 36, 62

[56] M. Bockstedte, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, 1999. 21, 25, 29, 41, 42, 102, 103

[57] H. J. Nussbaumer, *Fast Fourier transform and convolution algorithms*, *Springer series in information sciences* (Springer, Berlin, 1981). 22

[58] J. Ihm, A. Zunger und M. L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979), URL, erratum J. Phys. C **13**, 3095 (1979). URL, 22

[59] P. P. Ewald, Ann. Phys. **64**, 253 (1921). 23

[60] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, London, 1972). 23, 38

[61] Definitionen der Fehlerfunktion erf und der komplementären Fehlerfunktion erfc [62]: $\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\Pi}} \int_0^x \mathrm{e}^{-t^2}\, dt$. 23

[62] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt/M., 1969). 202

[63] A. Kley, Dissertation, TU, Berlin, 1997. 24, 74, 138

[64] R. Car und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985). URL, 24

[65] M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter und D. H. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **56**, 2656 (1986). URL, 24

[66] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1939). 25

[67] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939). URL, 25

[68] M. Scheffler, J. P. Vigneron und G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985). URL, 25, 101

[69] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967). URL, 26

[70] F. Schlögl, *Probability and Heat - Fundamentals of Thermostatistics* (Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1989). 27

[71] T. Zywietz, Dissertation, TU, Berlin, 1999. 28, 32

[72] Max Born und Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, *The international series of monographs on physics* (Oxford University Press, London, 1954). 29

[73] S. Baroni, P. Giannozzi und A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987). URL, 29

[74] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991). URL, 29

[75] M. Scheffler und U. Scherz, Mat. Sci. Forum **10–12**, 353 (1986). 29, 101, 102, 118, 119, 128, 129

[76] M. Scheffler und J. Dąbrowski, Philos. Mag. A **58**, 107 (1988). URL, 29, 101, 129

[77] M. Bockstedte und M. Scheffler, Z. Phys. Chem. **200**, 195 (1997). URL, 29, 102

[78] U. Schröder, J. Fritsch und P. Pavone, Physica B **219–220**, 434 (1996). URL, 29, 168

[79] E_{surf} ist unabhängig vom Ferminiveau, falls die Oberfläche halbleitend ist und E_{Fermi} zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Zustand liegt. Ansonsten ist E_{Fermi} keine unabhängige Variable mehr, sondern wird von den Oberflächenzuständen bestimmt. Das Problem wird im Unterabschnitt 3.3.2 zur elektronischen Struktur der (110)-Oberfläche und im Zusammenhang mit der experimentellen Bestimmung des Umladungsniveaus einer Phosphorleerstelle im Abschnitt 4.2 diskutiert. 31

[80] N. Chetty und R. M. Martin, Phys. Rev. B **45**, 6074 (1992). URL, 31

[81] N. Chetty und R. M. Martin, Phys. Rev. B **45**, 6089 (1992). URL, 31

[82] N. Moll, Dissertation, TU, Berlin, 1998. 31, 71, 74, 89, 112

[83] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke und M. Scheffler, Phys. Rev. B **54**, 8844 (1996). URL, 31, 89, 126

[84] J. Neugebauer, *Ab initio analysis of group-III nitrides: defects, interfaces, and surfaces*, Habilitationsschrift, TU-Berlin, 2001. 32, 33

[85] C. G. Van de Walle und R. M. Martin, Phys. Rev. B **35**, 8154 (1987). URL, 33

[86] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, P. E. Blöchl und S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **45**, 10965 (1992). URL, 33

[87] A. García und J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **74**, 1131 (1995). URL, 33

[88] S. Pöykkö, M. J. Puska und R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **53**, 3813 (1996). URL, 33, 102, 119

[89] V. Fiorentini, F. Bernardini, A. Bosin und D. Vanderbilt, in *The Physics of Semiconductors*, 23rd ICPS, Herausgeber: M. Scheffler und R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), S. 2877–2880. 33

[90] S. B. Zhang und A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **77**, 119 (1996). URL, 33, 110, 111, 115, 116, 140, 166

[91] T. Mattila und A. Zunger, Phys. Rev. B **58**, 1367 (1998). URL, 33

[92] A. Ruini, R. Resta und S. Baroni, Phys. Rev. B **56**, 14921 (1997). URL, 33

[93] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **61**, 15019 (2000). URL, 33

[94] J. T. Schick, C. G. Morgan und P. Papoulias, Phys. Rev. B **66**, 195302 (2002). URL, 33, 59, 129, 142

[95] Der Verschiebung des Mittelwerts des elektrostatischen Potentials entspricht eine Verschiebung der Volumen-Bandstruktur des Halbleiters. Daher kann die Lage der Valenzbandoberkante auch anhand der Kohn-Sham-Eigenwerte von volumenartigen Zuständen berechnet werden. Beispielsweise benutzen Zywietz, Furthmüller und Bechstedt [96] den energetisch tiefsten, s-artigen Eigenwert am Γ-Punkt zu diesem Zweck. Weitere Anwendungen dieser Methode finden sich in Ref. [97]. 33

[96] A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **59**, 15166 (1999). URL, 204

[97] J. A. Chisholm und P. D. Bristowe, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8875 (2001). URL, 204

[98] G. Makov, R. Shah und M. C. Payne, Phys. Rev. B **53**, 15513 (1996). URL, 35, 37, 38

[99] Neil W. Ashcroft und N. David Mermin, *Solid State Physics*, internationale Ausgabe (W. B. Saunders, Philadelphia, 1976). 35

[100] G. B. Bachelet, G. A. Baraff und M. Schlüter, Phys. Rev. B **24**, 915 (1981). URL, 36, 41, 101, 102, 118, 119

[101] G. A. Baraff und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **55**, 1327 (1985). URL, 36, 101, 128, 129, 143

[102] J. Bourgoin und M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors I*, Band 22 der *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Berlin, 1981). 36, 193, 197

[103] M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola und R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **58**, 1318 (1998). URL, 37, 41, 103

[104] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam und S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **39**, 10791 (1989). URL, 39, 52

[105] Hyansuk Seong und L. J. Lewis, Phys. Rev. B **52**, 5675 (1995). URL, 42

[106] G. Makov und M. C. Payne, Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995). URL, 46, 49, 51, 120

[107] Landolt-Börnstein, in *Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series*, Herausgeber: K.-H. Hellwege und O. Madelung (Springer, Berlin, 1982), Band 17, Unterband a+b. 46, 50, 63, 66, 68

[108] E. Wasserman, J. R. Rustad und A. R. Felmy, Surf. Sci. **424**, 19 (1999). URL, 47

[109] M. Leslie und M. J. Gillan, J. Phys. C **18**, 973 (1985). URL, 49

[110] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Herausgeber: D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, Boca Raton and New York, 1995). 49

[111] Chu-Chun Fu, M. Weissmann, M. Machado und P. Ordejón, Phys. Rev. B **63**, 85411 (2001). URL, 50

[112] C. M. Carbonaro, V. Fiorentini und F. Bernardini, Phys. Rev. Lett. **86**, 3064 (2001). URL, 51

[113] S. B. Zhang, S. H. Wei und A. Zunger, Phys. Rev. B **63**, 75205 (2001). URL, 51

[114] R. Shah, J. D. Gale und M. C. Payne, J. Phys. Chem. **100**, 11688 (1996). URL, 51

[115] K. Leung, Phys. Rev. B **63**, 134415 (2001). URL, 51

[116] A. Marshall Stoneham, M. A. Szymanski und A. L. Shluger, Phys. Rev. B **63**, 241304 (2001). URL, 51

[117] J. Lento, M. Pesola, J.-L. Mozos und R. M. Nieminen, Appl. Phys. Lett. **77**, 232 (2000). URL, 51

[118] L. Torpo, M. Marlo, T. E. M. Staab und R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 6203 (2001). URL, 52

[119] D. Vanderbilt und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **27**, 6311 (1983). URL, 52

[120] L. N. Kantorovich, A. L. Shluger, P. V. Sushko, J. Günster, P. Stracke, D. W. Goodman und V. Kempter, Faraday Discuss. **114**, 173 (1999). URL, 52

[121] Wie die Phosphorleerstelle wird der Si-Akzeptor als Testsystem für die Berechnung der elektronischen Struktur einer geladenen Störstelle benutzt. Der zusätzliche Rechenaufwand zur Ermittlung der ionischen Relaxation ist hierfür nicht notwendig. Außerdem lassen sich die nicht-relaxierten Akzeptoren in den verschiedenen Volumen- und Oberflächenzellen leichter vergleichen als die relaxierten Störstellen, da die Symmetriebrechung aufgrund der Relaxation ebenso wie langreichweitige elastische Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden müssen. Der letzte Punkt ist besonders für die folgenden Rechnungen mit Leerstelle und Akzeptor in einer Zelle wichtig. 53

[122] M. Gershenzon, in *Semiconductors and Semimetals*, Herausgeber: R. K. Willardson und A. C. Beer (Academic Press, New York, 1966), Kap. 13. 53, 54

[123] J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B **46**, 16067 (1992). URL, 58, 74

[124] J. Neugebauer und M. Scheffler, Surf. Science **287/288**, 572 (1993). 58, 74

[125] E. J. Meyer und E. Pietsch, in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Gallium*, Herausgeber: Deutsche Chemische Gesellschaft (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1936), Band 36. 61, 62, 63

[126] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti und E. Tosatti, Phys. Rev. B **52**, 9988 (1995). URL, 61, 62

[127] V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, *Calculated electronic properties of metals* (Pergamon, New York, 1978). 62

[128] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6. Ausgabe (John Wiley & Sons, N.Y., 1986). 63

[129] E. J. Meyer und E. Pietsch, in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Indium*, Herausgeber: Deutsche Chemische Gesellschaft (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1936), Band 37. 63

[130] E. J. Meyer und E. Pietsch, in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Phosphor*, Herausgeber: Deutsche Chemische Gesellschaft (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1964), Band 16 B. 63, 64

[131] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. **30**, 244 (1944). URL, 65

[132] Landolt-Börnstein, in *Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series*, Herausgeber: O. Madelung und M. Schulz (Springer, Berlin, 1987), Band 22, Unterband a. 66, 70, 72

[133] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids - The Physics of the Chemical Bond* (W. H. Freeman, San Francisco, 1980). 66

[134] X. Zhu und S. G. Louie, Phys. Rev. B **43**, 14142 (1991). URL, 68, 69, 70, 72

[135] J. L. A. Alves, J. Hebenstreit und M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 6188 (1991). URL, 69, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 88

[136] X. Zhu, S. B. Zhang, S. G. Louie und M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **63**, 2112 (1989). URL, 69, 84, 85, 86

[137] G. Schwarz, Diplomarbeit, TU-Berlin, Straße des 17. Juni 135, D 10623 Berlin, 1996. 69

[138] G. Schwarz, A. Kley, J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B **58**, 1392 (1998). URL, 69, 104, 106, 120, 169, 170

[139] B. Engels, Dissertation, RWTH Aachen, 1995. 70, 72, 82, 156, 158, 159, 160

[140] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Bügel, Ph. Ebert und K. Urban, Phys. Rev. B **58**, 7799 (1998). URL, 70, 72, 82, 156, 158, 159, 160

[141] In der Notation des Unterabschnitts 3.2.1 besitzen eine $(1\times1)4$, 0 Volumenzelle und eine $(1\times1)4$, 4 Oberflächenzelle einen äquivalenten $\mathbf{k}$ Punkt Satz, wenn $N_3 = 6$ und $N_3 = 3$ gewählt wird. Die aus den beiden Rechnungen berechnete Oberflächenenergie läßt sich direkt mit der einer $(1\times1)8$, 4 Zelle vergleichen, wenn diese mit $N_3 = 2$ berechnet wird. 75

[142] C. B. Duke, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1336 (1993). URL, 78

[143] C. Mailhiot, C. B. Duke und D. J. Chadi, Surf. Sci. **149**, 366 (1985). URL, 78, 82

[144] X. M. Chen, K. F. Canter, C. B. Duke, A. Paton, D. L. Lessor und W. K. Ford, Phys. Rev. B **48**, 2400 (1993). URL, 78

[145] C. B. Duke, S. L. Richardson und A. Paton, Surf. Sci. **127**, L135 (1983). URL, 79, 80

[146] Xiaodun Jing, K. M. Glassford und J. R. Chelikowsky, Surf. Sci. **314**, 289 (1994). URL, 80, 89, 141

[147] D. J. Chadi, Phys. Rev. B **19**, 2074 (1979). URL, 80

[148] J. E. Klepeis, C. Mailhiot, M. van Schilfgaarde und M. Methfessel, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1463 (1993). URL, 81

[149] C. B. Duke, A. Paton, W. K. Ford, A. Kahn und J. Carelli, Phys. Rev. B **24**, 562 (1981). URL, 81

[150] C. B. Duke, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 732 (1983). URL, 81

[151] F. Bechstedt und R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Akademie Verlag, Berlin, 1988). 81, 87

[152] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970). URL, 81

[153] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Pergamon Press Ltd., Oxford, 1984). 83

[154] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen, Solid State Commun. **29**, 267 (1979). URL, 83

[155] O. Pulci, Private Mitteilung. 84

[156] J. van Laar, A. Huijser und T. L. van Rooy, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 894 (1977). URL, 84, 85, 86, 87, 88

[157] D. Straub, M. Skibowski und F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **32**, 5237 (1985). URL, 84

[158] J. A. Knapp, D. E. Eastman, K. C. Pandey und F. Patella, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1252 (1978). URL, 84

[159] G. V. Hansson und R. I. G. Uhrberg, Surf. Sci. Rep. **9**, 197 (1988). URL, 84

[160] W. Mönch, in *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Band 26 der *Springer Series in Surface Sciences*, Herausgeber: G. Ertl *et al.* (Springer, Berlin/Heidelberg, 1993). 84, 86, 147

[161] O. Pulci, G. Onida, R. Del Sole und L. Reining, Phys. Rev. Lett. **81**, 5374 (1998). URL, 85, 86

[162] H. Carstensen, R. Claessen, R. Manzke und M. Skibowski, Phys. Rev. B **41**, 9880 (1990). URL, 85, 86, 87

[163] N. P. Lieske, J. Phys. Chem. Solids **45**, 821 (1984). URL, 85

[164] A. Huijser, J. van Laar und T. L. van Rooy, Surf. Sci. **62**, 472 (1977). URL, 85, 87

[165] O. Pulci, G. Onida, R. Del Sole und A. J. Shkrebtii, Phys. Rev. B **58**, 1922 (1998). URL, 86

[166] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965). URL, 86

[167] L. Hedin und S. Lundqvist, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Herausgeber: F. Seitz, D. Turnbull und H. Ehrenreich (Academic Press, NY and London, 1969), Band 23. 86

[168] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985). URL, 86

[169] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986). URL, 86

[170] M. Hedström, A. Schindlmayr und M. Scheffler, Phys. Stat. Sol. (b) **234**, 346 (2002). URL, 86, 149

[171] G. M. Guichar, C. A. Sébenne und C. D. Thuault, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1212 (1979). URL, 87

[172] G. M. Guichar, C. A. Sébenne und C. D. Thuault, Surf. Sci. **86**, 789 (1979). URL, 87

[173] F. Cerrina, A. Bommannavar, R. A. Benbow und Z. Hurych, Phys. Rev. B **31**, 8314 (1985). URL, 87

[174] P. Chiaradia, M. Fanfoni und C. Goletti, Phys. Rev. B **52**, 10721 (1995). URL, 87, 88

[175] M. Alonso, R. Cimino und K. Horn, Phys. Rev. Lett. **64**, 1947 (1990). URL, 87

[176] M. Alonso, R. Cimino, Ch. Meierhofer, Th. Chassé, W. Braun und K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 955 (1990). URL, 87

[177] M. Prietsch, in *Festkörperprobleme - Advances in Solid State Physics*, Herausgeber: U. Rössler (Vieweg, Braunschweig, 1991), Band 31, Kap. Spectroscopic Studies of Metal/Semiconductor Interfaces, S. 153–164. 87

[178] M. Benkacem, M. Dumas, J. M. Palau und L. Lassabatère, Surf. Sci. **201**, L485 (1988). URL, 87

[179] R. Ludeke, A. B. McLean und A. Taleb-Ibrahimi, Phys. Rev. B **42**, 2982 (1990). URL, 87

[180] D. Straub, M. Skibowski und F. J. Himpsel, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1484 (1985). URL, 87

[181] G. Neuhold, Th. Chassé, J. J. Paggel und K. Horn, Phys. Rev. B **54**, 8623 (1996). URL, 87

[182] C. Messmer und J. C. Bilello, J. Appl. Phys. **52**, 4623 (1981). URL, 89

[183] Jae-Yel Yi, Jeong Sook Ha, Seong-Ju Park und El-Hang Lee, Phys. Rev. B **51**, 11198 (1995). URL, 95, 97, 110, 115, 140

[184] R. E. Allen, O. F. Sankey und J. D. Dow, Surf. Sci. **168**, 376 (1986). URL, 97, 117, 193

[185] Ph. Ebert, K. Urban, L. Aballe, C. H. Chen, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer, und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **84**, 5816 (2000). URL, 100, 118, 147, 148, 149, 150, 166, 167, 169

[186] G. A. Baraff und M. Schlüter, Phys. Rev. B **19**, 4965 (1979). URL, 101

[187] M. Scheffler, S. T. Pantelides, N. O. Lipari und J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. **47**, 413 (1981). URL, 101, 102, 104

[188] M. Scheffler, J. Bernholc, N. O. Lipari und S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **29**, 3269 (1984). URL, 101

[189] K. Laasonen, R. M. Nieminen und M. J. Puska, Phys. Rev. B **45**, 4122 (1992). URL, 102, 118, 119

[190] A. A. Bonapasta und P. Gianozzi, Phys. Rev. Lett. **84**, 3923 (2000). URL, 102, 129

[191] S. B. Zhang und J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **67**, 2339 (1991). URL, 102, 119, 128, 129, 142

[192] J. E. Northrup und S. B. Zhang, Phys. Rev. B **47**, 6791 (1993). URL, 102, 119, 128, 129, 142

[193] Scherz und Scheffler [21] berechnen die Bildungsenthalpie von GaAs mit Hilfe der zweiatomigen Gasphase statt wie hier mit der Volumenphase $\mu_{\mathrm{As}}^{\mathrm{vol}}$ und erhalten so $\Delta H_{\mathrm{f}} = -2.0\,\mathrm{eV}$ statt der hier berechneten $-0.7\,\mathrm{eV}$ (Tab. 3.3). Die Differenz von $\Delta\mu_{\mathrm{As}} = 1.3\,\mathrm{eV}$ wurde zur besseren Vergleichbarkeit unter arsenreichen Bedingungen in den Werten der Tabellen berücksichtigt: $V_{\mathrm{Ga}} : +\Delta\mu_{\mathrm{As}}$, $V_{\mathrm{As}} : -\Delta\mu_{\mathrm{As}}$, $\mathrm{Ga_{As}} : -2\Delta\mu_{\mathrm{As}}$, $\mathrm{As_{Ga}} : +2\Delta\mu_{\mathrm{As}}$, $\mathrm{As_{I1}}$ und $\mathrm{As_{I2}} : +\Delta\mu_{\mathrm{As}}$. 102, 103, 119, 129, 142

[194] H. Kim und J. R. Chelikowsky, Surface Science **409**, 435 (1998). URL, 109, 110, 111, 115, 116, 140, 166

[195] G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko und R. E. Allen, , Phys. Rev. Lett. **72**, 836 (1994). URL, 110, 115, 151, 166

[196] H. Kim und J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **77**, 1063 (1996). URL, 110, 111, 115, 116, 140, 166

[197] M. S. Daw und D. L. Smith, Solid State Commun. **37**, 205 (1981). URL, 116, 193

[198] J. E. Northrup und S. B. Zhang, Phys. Rev. B **50**, 4962 (1994). URL, 119, 120, 209

[199] Northrup und Zhang [198] geben in ihrem Artikel keine Gitterkonstante für GaAs an. Der Prozentwert für die Relaxation basiert auf der Annahme von $a_0 = 5.56\,\text{Å}$. 119

[200] M. Kaminska und E. R. Weber, in *Imperfections in III-V Materials*, semiconductors and semimetals, Herausgeber: E. R. Weber (Academic Press, New York, 1993), Band 38, Kap. 2 - *EL*2 Defect in GaAs, S. 59. 122, 176

[201] *GaAs – Materials, Devices, and Circuits*, *The Wiley Series in Solid State Devices and Circuits*, Herausgeber: M. J. Howes und D. V. Morgan (John Wiley & Sons, New York, 1985). 122

[202] R. M. Feenstra, J. M. Woodall und G. D. Pettit, Phys. Rev. Lett. **71**, 1176 (1993). URL, 122, 131, 151, 152, 175, 176

[203] B. Grandidier, H. Chen, R. M. Feenstra, D. T. McInturff, P. W. Juodawlkis und S. E. Ralph, Appl. Phys. Lett. **74**, 1439 (1999). URL, 122, 131, 152

[204] Ph. Ebert, P. Quadbeck, K. Urban, B. Henninger, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer und M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. **79**, 2877 (2001). URL, 122, 151, 152, 172, 174, 176, 177

[205] R. E. Allen und J. D. Dow, Phys. Rev. B **25**, 1423 (1982). URL, 127

[206] S. Pöykkö, M. J. Puska und R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **55**, 6914 (1997). URL, 128, 129

[207] J. Dąbrowski und M. Scheffler, Phys. Rev. B **40**, 10391 (1989). URL, 129

[208] M. J. Caldas, J. Dąbrowski, A. Fazzio und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **65**, 2046 (1990). URL, 129

[209] J. I. Landman, C. G. Morgan und J. T. Schick, Phys. Rev. Lett. **74**, 4007 (1995). URL, 129

[210] J. I. Landman, C. G. Morgan, J. T. Schick, P. Papoulias und A. Kumar, Phys. Rev. B **55**, 15581 (1997). URL, 129, 142

[211] R. B. Capaz, K. Cho und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **75**, 1811 (1995). URL, 130, 131, 175

[212] Die Potentialhyperfläche in Abb. 4.19 a wurde in der (2×2) Oberflächenzelle berechnet und zeigt das globale Minimum am Platz von Ga_{I1}. Die maximale Abweichung der Bildungsenergien für diesen Defekt in beiden Superzellen ist mit 0.09 eV etwas größer als bei der Berechnung der Gallium-Oberflächenleerstelle (Tab. 4.2). Das qualitative Ergebnis für die Wahl möglicher Absorptionsplätze auf der Oberfläche bleibt davon jedoch unberührt, da die Differenzen der Bildungsenergien im größten Teil der Potentialhyperfläche wesentlich größer sind als diese durch die Zellgröße bedingte Variation von weniger als 0.1 eV. 134

[213] Ph. Ebert und K. Urban, Ultramicroscopy **49**, 344 (1993). URL, 138, 151, 152, 166, 171, 181, 182

[214] S. Gwo, A. R. Smith und C. K. Shih, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1644 (1993). URL, 138, 151, 182, 183

[215] G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957). URL, 138, 168

[216] G. Wahnström, in *Series Physics of Solids and Liquids*, Herausgeber: V. Bortolani, N. H. March und M. P. Tosi (Plenum Press, New York, 1990), Band Interactions of Atoms and Molecules with Solid Surfaces, Kap. 16, S. 529–566. 138, 168

[217] A. Kley, P. Ruggerone und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **79**, 5278 (1997). URL, 138

[218] J. Fritsch, P. Pavone und U. Schröder, Phys. Rev. Lett. **71**, 4194 (1993). URL, 138

[219] Jae-Yel Yi, Ja-Yong Koo, Sekyung Lee, Jeong Sook Ha und El-Hang Lee, Phys. Rev. B **52**, 10733 (1995). URL, 140

[220] J. Hebenstreit und M. Scheffler, Phys. Rev. B **46**, 10134 (1992). URL, 140

[221] J. Ihm und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **47**, 679 (1981). URL, 141

[222] Jae-Yel Yi und J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. **69**, 486 (1992). URL, 141

[223] D. J. Chadi, Phys. Rev. B **46**, 9400 (1992). URL, 144

[224] M. Hedström, Private Mitteilung. 149

[225] U. Semmler, M. Simon, Ph. Ebert und K. Urban, J. Chem. Phys. **114**, 445 (2001). URL, 149, 150, 151

[226] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich und K. Urban, Phys. Rev. B **54**, 10288 (1996). URL, 150

[227] Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban und M. G. Lagally, Phys. Rev. B **51**, 9696 (1995). URL, 150

[228] Ph. Ebert und K. Urban, Surface Science **287/288**, 891 (1993). URL, 150

[229] Ph. Ebert und K. Urban, Phys. Rev. B **58**, 1401 (1998). URL, 150, 151, 158, 159, 163, 164

[230] G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown und M. Weimer, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1472 (1993). URL, 151, 166

[231] Ph. Ebert, K. Urban und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **72**, 840 (1994). URL, 151, 166

[232] Ph. Ebert, G. Cox, U. Poppe und K. Urban, Ultramicroscopy **42–44**, 871 (1992). URL, 151, 166

[233] Ph. Ebert, *Quantitative Untersuchung von Defekten auf Oberflächen von III-V-Verbindungshalbleitern mit dem Rastertunnelmikroskop* (Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jülich, 1993). 151, 152, 177, 182

[234] G. Cox, K. H. Graf, D. Szynka, U. Poppe und K. Urban, Vacuum **41**, 591 (1990). URL, 151, 161, 182, 183

[235] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982). 154

[236] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982). URL, 154

[237] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961). URL, 154

[238] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford series in optical and imaging science* (Oxford University Press, New York, 1993). 154

[239] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985). URL, 155

[240] R. M. Feenstra und A. P. Fein, Phys. Rev. B **32**, 1394 (1985). URL, 156, 166

[241] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff und A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987). URL, 156

[242] R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **50**, 4561 (1994). URL, 156

[243] Ph. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Bügel, C. Domke, M. Heinrich und K. Urban, Phys. Rev. Lett. **77**, 2997 (1996). URL, 156, 158, 159

[244] J. Wang, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, G. W. Turner und O. L. Alerhand, Phys. Rev. B **47**, 10326 (1993). URL, 156

[245] Die Rechnung in der (2×4) Zelle mit einem speziellen **k**-Punkt entpricht einem *sampling* der Brillouinzone mit 8 **k**-Punkten in der (1×1) Zelle. Die Simulation würde daher auch in der kleineren Zelle mit 8 **k**-Punkten zum selben Ergebnis führen. 156

[246] R. M. Feenstra und J. A. Stroscio, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 923 (1987). URL, 158

[247] G. Binning, C. F. Quate und Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986). URL, 158

[248] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991). URL, 158

[249] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **61**, 2837 (2000). URL, 158

[250] Yasuhiro Sugawara, Masahiro Ohta, Hitoshi Ueyama und Seizo Morita, Science **270**, 1646 (1995). URL, 158

[251] A. Schwarz, W. Allers, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger, Appl. Surf. Sci. **140**, 293 (1999). URL, 158

[252] N. D. Jäger, X. Liu, J. F. Zheng, N. Newman, D. F. Ogletree, E. R. Weber und M. Salmeron, in *23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Herausgeber: M. Scheffler und R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), S. 847. 159

[253] A. J. Heinrich, M. Wenderoth, M. A. Rosentreter, M. A. Schneider und R. G. Ulbrich, Appl. Phys. Lett. **70**, 449 (1997). URL, 159

[254] Ph. Ebert, Private Mitteilung. 159, 177

[255] N. D. Jäger, E. R. Weber und M. Salmeron, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 511 (2001). URL, 159

[256] R. Pérez, M. C. Payne, I. Štich und K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **78**, 678 (1997). URL, 159

[257] Ph. Ebert, *Point Defects in Compound Semiconductor Surfaces*, *Berichte des Forschungszentrums Jülich* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2001). 164, 182, 183

[258] J. Harper, G. Lengel, R. E. Allen und M. Weimer, Phys. Rev. Lett. **79**, 3312 (1997). URL, 166

[259] J. Harper, G. Lengel, R. E. Allen und M. Weimer, Phys. Rev. Lett. **79**, 3314 (1997). URL, 166

[260] M. Heinrich, Ph. Ebert, M. Simon, K. Urban, M. Simon und M. G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1714 (1995). URL, 166

[261] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **58**, 1668 (1987). URL, 166, 167, 173

[262] R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 1462 (1988). URL, 166, 167, 173

[263] Kuo-Jen Chao, A. R. Smith und Chih-Kang Shih, Phys. Rev. B **53**, 6935 (1996). URL, 166, 167, 173

[264] A. Depuydt, N. S. Maslova, V. I. Panov, V. V. Rakov, S. V. Savinov und C. Van Haesendonck, Appl. Phys. A **66**, S171 (1998). URL, 169

[265] C. Domke, Ph. Ebert und K. Urban, Surf. Sci. **415**, 285 (1998). URL, 171

[266] B. Siemens, C. Domke, M. Heinrich, Ph. Ebert und K. Urban, Phys. Rev. B **59**, 2995 (1999). URL, 171

[267] M. S. Daw und D. L. Smith, Phys. Rev. B **20**, 5150 (1979). URL, 193

[268] M. S. Daw und D. L. Smith, J. Vac. Sci. and Technol. **17**, 1028 (1980). URL, 193

[269] M. S. Daw, D. L. Smith, C. A. Swarts und T. C. McGill, J. Vac. Sci. and Technol. **19**, 508 (1981). URL, 193

[270] R. E. Allen, T. J. Humphreys, J. D. Dow und O. F. Sankey, J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 449 (1984). URL, 193

[271] J. Beyer, P. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann und M. Schmeits, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 358 (1982). URL, 193

[272] G. Burns und A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists* (Academic Press, New York, 1978). 194

[273] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford und J. D. Dow, Phys. Rev. Lett. **44**, 810 (1980). URL, 197

Danksagung

Eine Dissertation trägt nur den Namen eines Autors. Der Gewinn an wissenschaftlicher Erkenntnis, der ihr zugrunde liegt, ist dennoch das Ergebnis der Bemühungen vieler Personen. Ich möchte mich an dieser Stelle bei alle denen bedanken, ohne deren Anleitung, Hilfe, Diskussionsbereitschaft, Zuspruch und Widerspruch diese Arbeit wohl nicht möglich gewesen wäre. Als erstes sind hier Udo Scherz und Eckehard Schöll von der TU Berlin sowie Jörg Neugebauer vom Fritz-Haber-Institut als Gutachter zu nennen. Einen herzlichen Dank auch an Wolfgang Richter, der sich gerne bereit erklärte, den Vorsitz der Prüfungskomission zu übernehmen. Jörg Neugebauer hat auch die Betreuung des Doktoranden auf sich genommen und dabei mit vielen guten Ideen, wertvollen Hinweisen und kritischen Fragen sehr zur Konzeption der Arbeit und zu ihrem Gelingen beigetragen. Dabei schreckte er neben dem Blick aufs Große und Ganze auch vor der Suche nach fehlerhaften Satzzeichen nicht zurück.

Von den aktuellen und ehemaligen Kollegen am Fritz-Haber-Institut konnte ich soviel Unterstützung und Sympathie bekommen, daß es fast unfair erscheint, einige Namen herauszugreifen. Ich möchte es dennoch wagen und danke Alex Kley und Oleg Pankratov, die mich geduldig in die Grundlagen der Berechnung von Halbleitern und der thermodynamischen Eigenschaften von Störstellen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie eingeführt haben. Von Michel Bockstedtes Langmut und Hilfsbereitschaft profitierte ich in vielen physikalischen Diskussionen und auch beim Kampf gegen die Tücken des DFT-Computerprogramms. Vielen Dank auch an Martin Fuchs, der besonders für meine Fragen zu Austausch-Korrelations-Funktionalen und zur Theorie der Pseudopotentiale immer ein offenes Ohr hatte. Und ohne Kumar Acharyya und Matthias Wittenberg und ihre nimmermüde Arbeit bei der Verwaltung der Rechner und ihrer Software wäre ich wohl mit meinen Rechnungen nicht weit gekommen. Schließlich konnte ich mir immer sicher sein, daß Matthias Scheffler den Fortgang der Arbeit mit großem Interesse verfolgt.

Ganz besonders glücklich bin ich über die fruchtbare Zusammenarbeit mit Philipp Ebert aus Jülich, dessen experimentelle Arbeiten mit dem Rastertunnelmikroskop einen hervorragenden Vergleich der Theorie mit der Wirklichkeit ermöglichen. Neben den aus der Publikationsliste ersichtlichen gemeinsamen Artikeln haben auch seine ungeduldigen Anrufe, in denen er voller Erwartung die neuesten Resultate anmahnte, auf dem nicht immer völlig mühelosen Weg zur Dissertation viel zu Motivation und Zielorientierung beigetragen.

Ein ganz herzlicher Dank auch an meine Eltern und alle, die mich bei der Arbeit unterstützt und ermutigt haben und dabei doch nie so ganz genau wußten, was da mit viel Aufwand ausgerechnet wurde. Vielleicht kann ich das mit dem fertigen Text in der Hand noch einmal besser erklären.

Veröffentlichungen

G. Schwarz *Theoretische Untersuchungen zu Leerstellen auf der (110)-Oberfläche von GaP*, Diplomarbeit, TU Berlin (1996).

G. Schwarz, A. Kley, J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B **58**, 1392 (1998).
Electronic and structural properties of vacancies on and below the GaP (110) surface.
http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9710294

Ph. Ebert, K. Urban, L. Aballe, C.H. Chen, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **84**, 5816 (2000).
Symmetric versus nonsymmetric structure of the phosphorus vacancy on InP(110).
http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/publications/PRL-84-5816-2000.pdf

G. Schwarz, J. Neugebauer und M. Scheffler, Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Herausgeber N. Miura und T. Ando (Springer, Berlin, 2000), S. 1377.
Point defects on III-V semiconductor surfaces.
http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0010342

Ph. Ebert, P. Quadbeck, K. Urban, B. Henninger, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer und M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. **79**, 2877 (2001).
Identification of surface anion antisite defects in (110) surfaces of III-V semiconductors.
http://ojps.aip.org/journals/doc/APPLAB-ft/vol_79/iss_18/2877_1.html

Publications

G. Schwarz *Theoretische Untersuchungen zu Leerstellen auf der (110)-Oberfläche von GaP* (Theoretical investigation of vacancies at the (110) surface of GaP), master thesis, TU Berlin (1996).
Unpublished, please contact the author for a copy.

G. Schwarz, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **58**, 1392 (1998).
Electronic and structural properties of vacancies on and below the GaP (110) surface.
http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9710294

Ph. Ebert, K. Urban, L. Aballe, C.H. Chen, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **84**, 5816 (2000).
Symmetric versus nonsymmetric structure of the phosphorus vacancy on InP(110).
http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/publications/PRL-84-5816-2000.pdf

G. Schwarz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, ed. N. Miura and T. Ando (Springer, Berlin, 2000), p. 1377.
Point defects on III-V semiconductor surfaces.
http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0010342

Ph. Ebert, P. Quadbeck, K. Urban, B. Henninger, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. **79**, 2877 (2001).
Identification of surface anion antisite defects in (110) surfaces of III-V semiconductors.
http://ojps.aip.org/journals/doc/APPLAB-ft/vol_79/iss_18/2877_1.html