Iterative LCAO-Rechnungen für die positive Doppelleerstelle in Silizium

C. Weigel (Physikalisches Institut der Universität Würzburg) und C. A. J. Ammerlaan (Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam)

I. Die Doppelleerstelle in Silizium

Silizium ist sicher unter den Halbleitern die experimentell und theoretisch am besten untersuchte Substanz. Das betrifft insbesondere ungestörte ideale Kristalle sowie Gitterfehler, die aus substitutionellen Störatomen bestehen. Diese Defekte werden wegen der energetischen Lage ihrer Störniveaus nahe bei den Valenz- oder Leitungsbändern als "flach" bezeichnet, und für sie existiert eine allgemeine theoretische Beschreibung in Form der Effektiven Massennäherung.

Viele andere Gitterfehler sind aber "tief", und für sie steht noch keine allgemeine Theorie zur Verfügung. Solch ein "tiefer" Gitterfehler ist die Doppelleerstelle in Silizium, die wohl auch zu den bestuntersuchten Defekten zählt, nicht zuletzt weil sie im Gegensatz zu anderen Defekten bei Zimmertemperatur stabil ist.

Die Geometrie der Doppelleerstelle ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Symmetrie des unverzerrten Gitters ist D_{3d}, nachdem zwei benachbarte Gitteratome entfernt worden sind. Experimentell wird aber die Symmetrie C_{2h} festgestellt. Das ist das Ergebnis einer Jahn-Teller-Verzerrung. Im unverzerrten Fall würde nämlich ein Niveau, das zur Darstellung E_u von D_{3d} gehört, der oberste besetzte Zustand sein (Watkins und Corbett). Ein E_u-Zustand kann maximal vier Elektronen aufnehmen; im neutralen Ladungszustand der Doppelleerstelle ist das Niveau aber nur mit zwei Elektronen besetzt (bei den anderen Ladungszuständen mit entsprechend mehr oder weniger Elektronen).

Das Hellmann-Feynmann-Theorem besagt nun, daß solche Verzerrungsmoden die Symmetrie des Systems erniedrigen und das System in eine energetisch günstigere Lage bringen, wenn die Darstellungen dieser Moden im symmetrischen Produkt $[E_u \times E_u]$ enthalten sind.

Es ist

$$\left|E_u \times E_u\right| = A_{1g} + E_g \ .$$

Da A_{1g} die Symmetrie des Systems nicht verändert, müssen wir nur Verzerrungen vom Typ E_g betrachten. Bei Beschränkung der Verzerrungen auf die sechs nächsten Nachbarn bleiben uns zwei verschiedene Verzerrungsmoden, die in Abb. 2 zu sehen sind.

Wir erkennen, daß die sechs Atome in zwei Klassen fallen: Atome 1 und 2 liegen in einer Spiegelebene, Atome 3 bis 6 liegen außerhalb der Spiegelebene. Entsprechend können die übrigen Atome des Gitters klassifiziert werden.

II. EPR- und ENDOR-Experimente

Wir befassen uns hier mit der Doppelleerstelle im positiven Ladungszustand, wofür ausführliche EPR- und ENDOR-Experimente ausgeführt worden sind (de Wit et al.). Bei solchen Experimenten wird die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin $\vec{S}$ und Kernspin $\vec{I}$ untersucht. Diese Wechselwirkung wird durch einen Tensor der Hyperfeinwechselwirkung $\vec{\vec{A}}$ beschrieben,

$$\vec{S}\,\vec{\vec{A}}\,\vec{I}$$

wobei $\vec{\vec{A}}$ in einen isotropen und einen anisotropen Teil zerlegt werden kann:

$$\vec{\vec{A}} = a\,\vec{\vec{1}} + \vec{\vec{B}} \ .$$

Die Beziehungen von a und B_{lm} zur Wellenfunktion ϕ des (ungepaarten) Defektelektrons sind:

$$a = \frac{8}{3}\pi g \beta\, g_N \beta_N \left|\phi(0)\right|^2$$

$$B_{lm} = g\beta\, g_N \beta_N \left\langle \phi \left| (3x_l x_m - r^2\delta_{lm})/r^5 \right| \phi \right\rangle$$

Bei einem LCAO-Ansatz für $\phi = \sum_i (\alpha_i \psi_s + \beta_i \psi_p)$ kann man also aus a und B_{lm} die Werte von α_i^2 und β_i^2 ermitteln. Der Index i bezieht sich hier auf Atomplätze, wobei man noch nicht weiß, wo diese Plätze im Gitter sind. Diese Identifizierung soll nun mit Hilfe unserer Rechnungen bewerkstelligt werden.

III. Die iterative Erweiterte Hückel-Theorie

Wir führten LCAO-Rechnungen nach der Methode der Erweiterten Hückel-Theorie aus. Dabei werden die Eigenwerte E_j und Eigenfunktionen $\phi_j = \sum_\mu c_{\mu j} \psi_\mu$ des Einelektronen-Hamilton-operators H

$$H \phi_j = E_j \phi_j$$

durch Lösung der Säkulargleichungen (wie in der exakten Hartree-Fock-Roothaan-Theorie)

$$\sum_\nu (H_{\mu\nu} - E_j S_{\mu\nu}) c_{\nu j} = 0$$

ermittelt.
Die $S_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle$ sind die Überlappungsintegrale zwischen den Atomfunktionen. Die Elemente des Hamiltonoperators sind stark vereinfacht:

$$H_{\mu\mu} = - I_\mu$$
$$H_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})/2$$

Durch diese Einfachheit gewinnt man große Flexibilität bezüglich der geometrischen Anordnungen, die betrachtet werden können. Andrerseits sind die Lösungen, die aus den vorstehenden Gleichungen hervorgehen, völlig unabhängig davon, wieviele Elektronen in die Einelektronenzustände gefüllt werden.

Eine Ladungsabhängigkeit der Ergebnisse kann man dadurch erreichen, daß man die I_μ, die ja die Ionisierungsenergien der freien neutralen Atome sind, von der Ladung abhängig macht, die auf dem zum Zustand ψ_μ gehörenden Atom sitzt. Diese atomaren Ladungen[9] wurden nach der sog. "Mulliken population analysis" ermittelt.

Die iterativen Rechnungen wurden dann so ausgeführt, daß die neu berechneten $I_\mu(q)$ (Basch et al.) nur als Modifikation der früheren I_μ^{alt} genommen wurden:

$$I_\mu^{neu} = I_\mu^{alt} (1 - \lambda) + \lambda I_\mu(q)$$

Durch Anwendung des Dämpfungsparameters $\lambda \approx 0.1$ konnten Oszillationen der Ergebnisse im Verlauf der Iterationen vermieden werden.

Die Rechnungen wurden an einem Modellkristall mit 68-2 Atomen durchgeführt. In diesem Kristall sind alle nächsten Nachbarn

der Doppelleerstelle von ihren drei übrigen Nachbaratomen umgeben, so daß man die Verzerrungen der Defektumgebung einigermaßen vernünftig behandeln kann.

IV. Ergebnisse

Die Ergebnisse im Vergleich zu den experimentell gewonnenen Resultaten sehen wir auf den folgenden Abbildungen, wobei Abb.3 zunächst die sechs nächsten Nachbarn betrifft. Die experimentellen Ergebnisse sind durch waagerechte Geraden angegeben. "M" bezieht sich auf Schalen von Atomen in der Spiegelebene, "G" auf Schalen außerhalb der Spiegelebene.

Die berechneten Ergebnisse sind in Abhängigkeit von den beiden Verzerrungsmoden angegeben, wobei die durchgezogenen Kurven EG2 = 0.05 und die gestrichelten Kurven EG2 = 0.1 entsprechen.

Bei einer vollkommenen Übereinstimmung von Rechnung und Experiment würden für eine bestimmte Kombination der Verzerrungsmoden die berechneten Werte alle mit bestimmten experimentellen Werten zusammenfallen. Das ist offensichtlich nicht der Fall, und eine Verbesserung der Übereinstimmung für einen Wert würde mit einer Verschlechterung für andere Werte verbunden sein. Die durch ein Kreuz angedeutete Verzerrungskombination scheint aber ein akzeptabler Kompromiß zu sein.

Die Ergebnisse in Abb. 4 beziehen sich auf mehrere Schalen übernächster Nachbarn. Während (a) mit G4 und (b) mit G3 gut übereinzustimmen scheinen, liegen die berechneten Werte von (c) und den nächsten Atomen in der Spiegelebene nicht sehr nahe bei experimentellen Werten. Das mag daran liegen, daß diese letzteren Atome in dem verwendeten Modellkristall von 68 Atomen schon nicht mehr vollständig mit vier Nachbaratomen umgeben sind. Tatsächlich ergab dann eine Rechnung in einem Modellkristall von 98-2 Atomen, wo diese Atome nicht mehr an der Oberfläche sitzen, die durch Kreise angedeuteten Werte, die mehr in der Nähe experimenteller Resultate liegen. Eine Zuordnung von (c) zu G5 oder G6 erscheint nun sinnvoll.

Im Rahmen der vorliegenden Rechnungen könnte man sicher noch einige Verbesserungen erzielen durch Hinzunahme von symmetrischen (A_{1g}) Verzerrungen der sechs nächsten Nachbarn und auch

durch Verzerrungen der übernächsten Nachbarn. Das würde aber auf jeden Fall einen großen Rechenaufwand mit sich bringen. Ob der zu erwartende Erfolg in einem vertretbaren Verhältnis zu diesem Aufwand stehen wird, ist aber fraglich.

Zum Schluß (Abb. 5) möchten wir noch einen Eindruck von dem räumlichen Verlauf der Wellenfunktion geben, auf deren dazugehörigem Energieniveau das ungepaarte Elektron sitzt. Die Größe der p-Funktionen soll dabei ungefähr der Stärke der Beiträge von den einzelnen Atomen entsprechen.

Die Verzerrung der nächsten Nachbarn ist diejenige, die auf den vorhergehenden Abbildungen durch ein Kreuz angedeutet wurde. Die Atome der Spiegelebene (1 und 2) sind etwas weiter voneinander entfernt, während sich die anderen Atome (3 und 4 bzw. 5 und 6) etwas genähert haben.

Der Hauptbeitrag zum Defektzustand kommt von den Atomen der Spiegelebene, wobei die p-Funktionen nicht genau zum nächsten leeren Gitterplatz zeigen, sondern etwas in die Richtung zu dem anderen Atom in der Spiegelebene. Die kleineren Beiträge der anderen Atome bilden symmetrische Kombinationen bezüglich der Spiegelebene. Diese Ergebnisse stehen qualitativ im Einklang mit dem Modell der positiven Doppelleerstelle, das auf Grund der ersten EPR-Messungen an diesem Gitterfehler entwickelt worden ist (Watkins und Corbett).

H.Basch, A. Viste, H. B. Gray, Theor. Chim. Acta (Berl.) 3,458(1965

J. G. de Wit, E. G. Sieverts, C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. B 14, 3494 (1976).

G. D. Watkins und J. W. Corbett, Phys. Rev. 138, A 543 (1965).

R.S. Mulliken, J. chem. Phys. 23, 1833 (1955).

C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).

R. Hoffmann, J. chem. Phys. 39, 1397 (1963). (Erweiterte Hückel-Th.

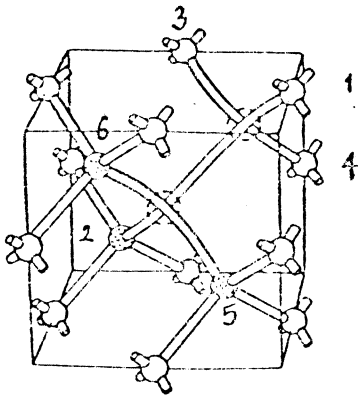
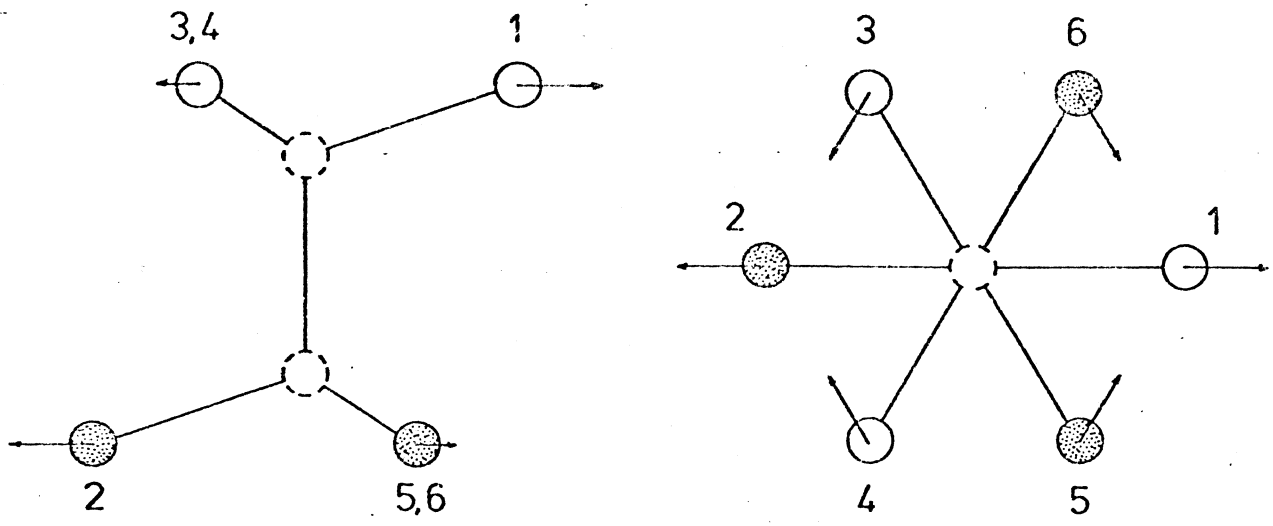


Abb. 1

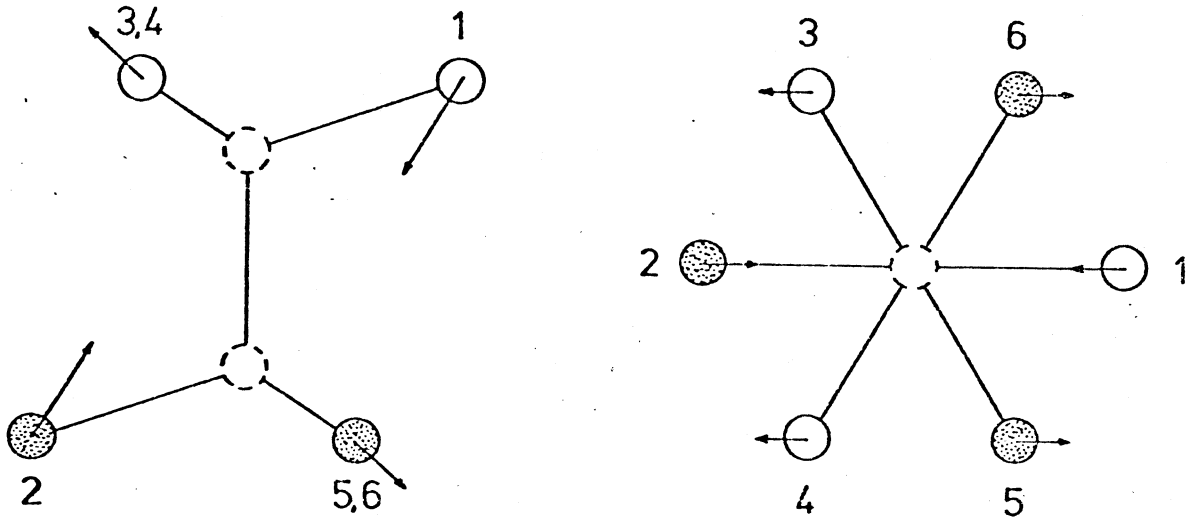
Geometrie der Doppelleerstelle und seiner sechs nächsten Nachbarn

		x	y	z
leere Plätze		1	-1	-1
(gestrichelt)		-1	1	1
	(1)	1	3	3
die sechs	(2)	-1	-3	-3
nächsten	(3)	-3	-1	3
Nachbarn	(4)	-3	3	-1
(unverzerrt)	(5)	3	1	-3
	(6)	3	-3	1

Abbildung 2



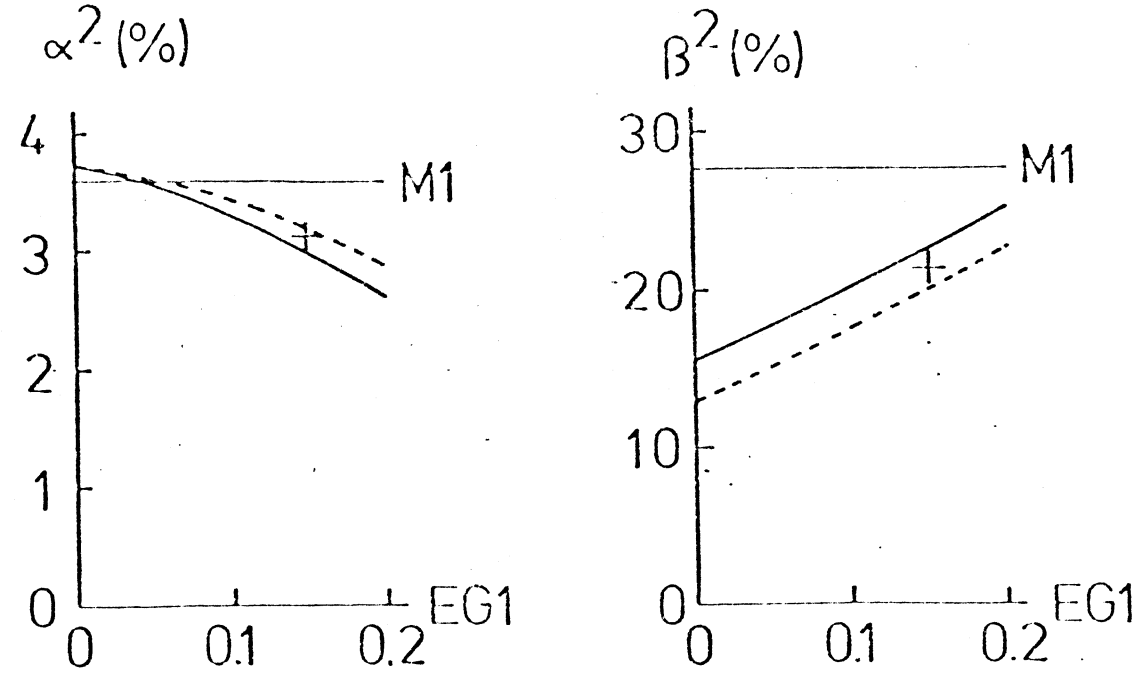
EG1



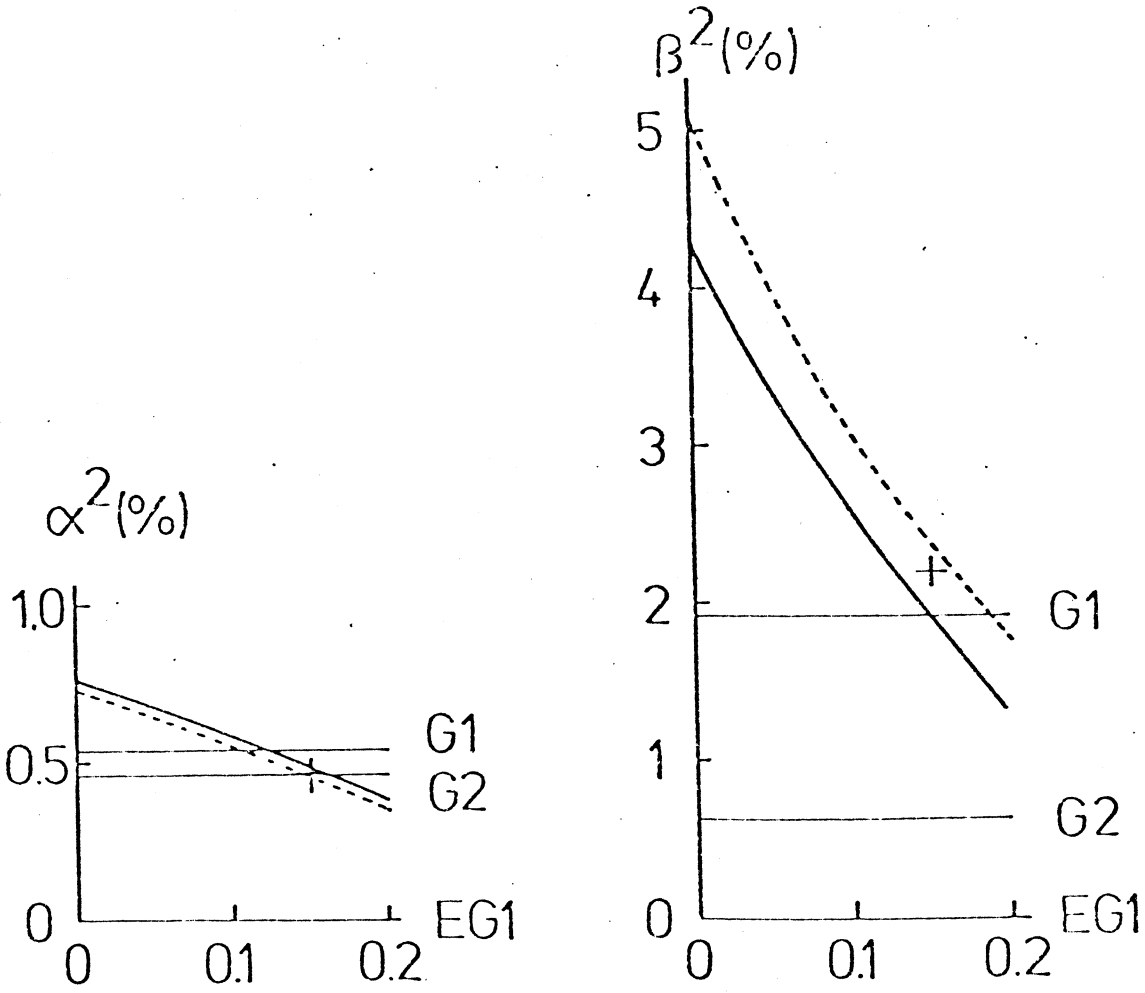
EG2

Die zwei Verzerrungsmoden der sechs nächsten Nachbarn der Doppelleerstelle, die zur Darstellung E_g der Punktgruppe D_{3d} gehören; die Punktsymmetrie bei diesen

Abbildung 3

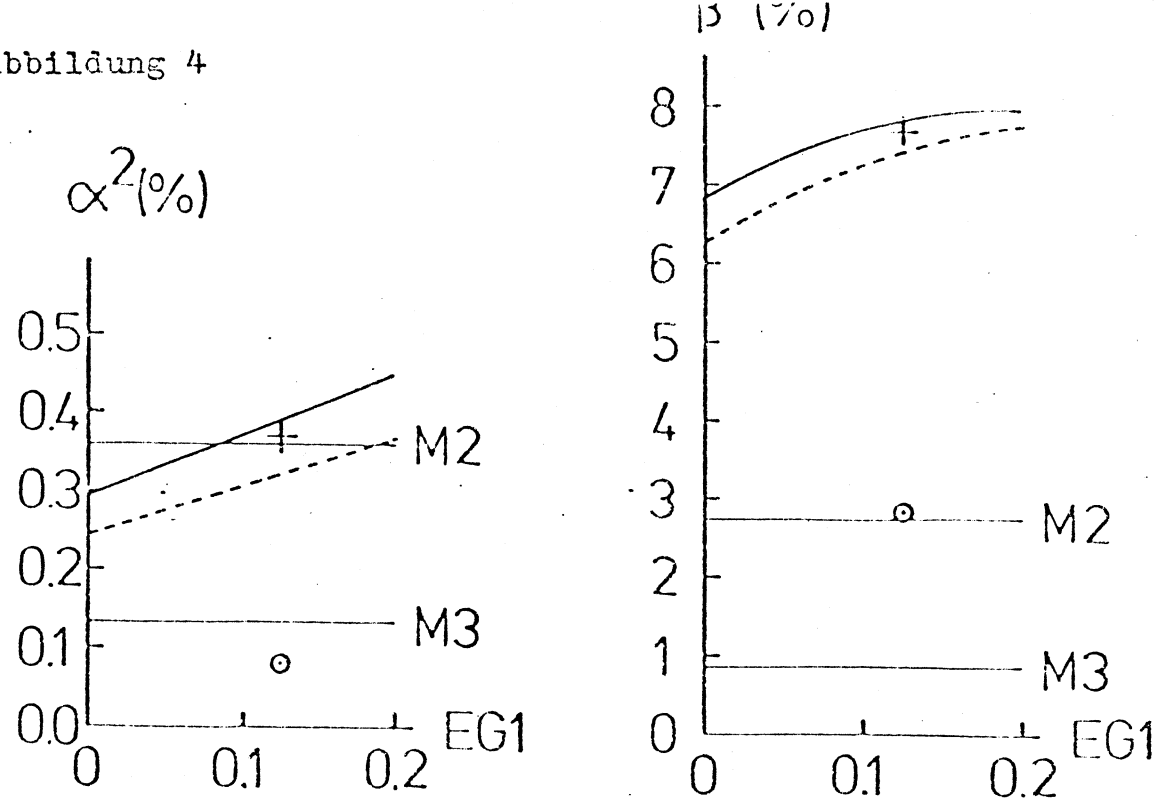


Vergleich der berechneten Wellenfunktionskoeffizienten für das Atom (1) in der Spiegelebene mit experimentellen Werten

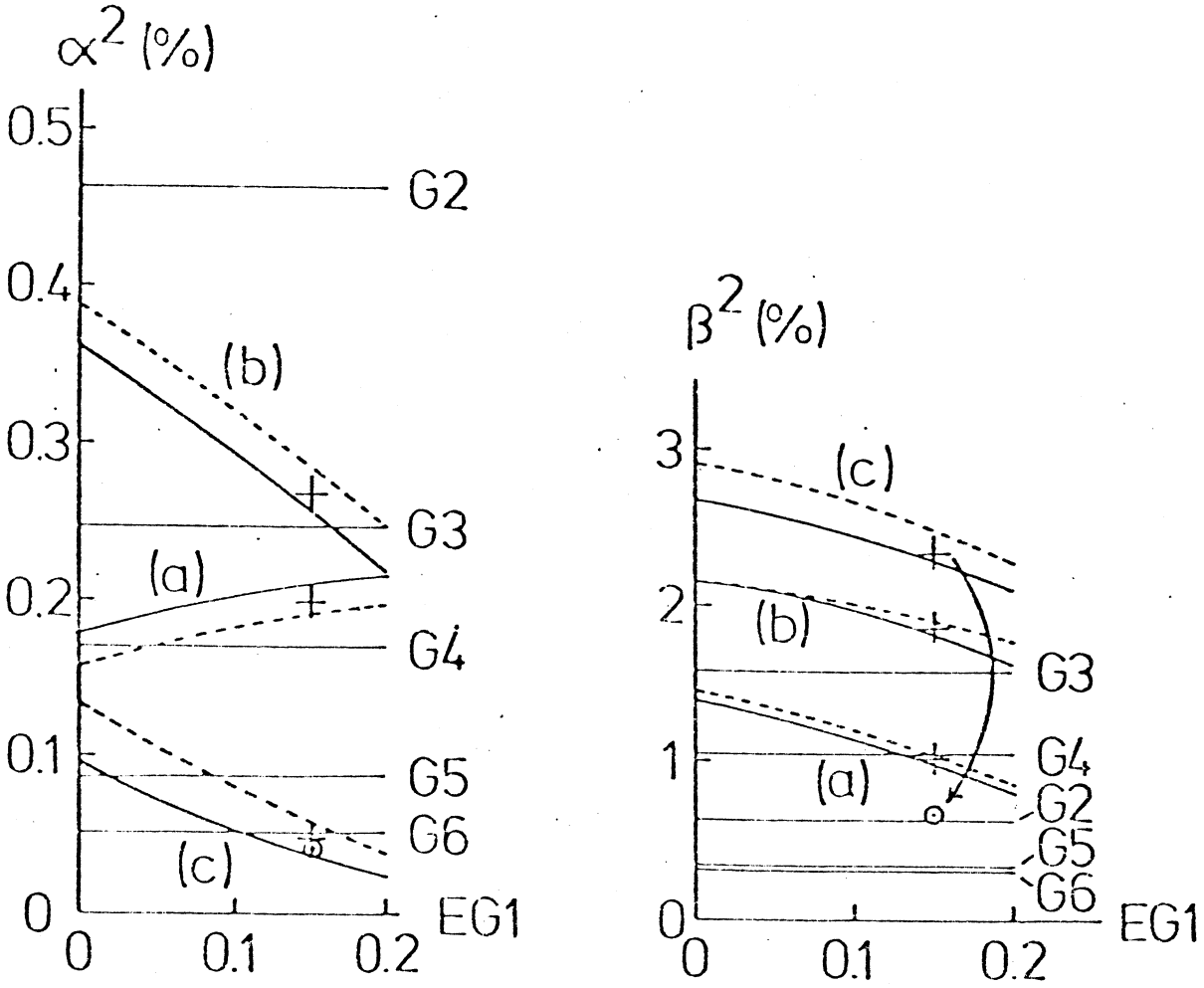


Vergleich der berechneten Wellenfunktionskoeffizienten für das Atom (3) außerhalb der Spiegelebene mit

Abbildung 4

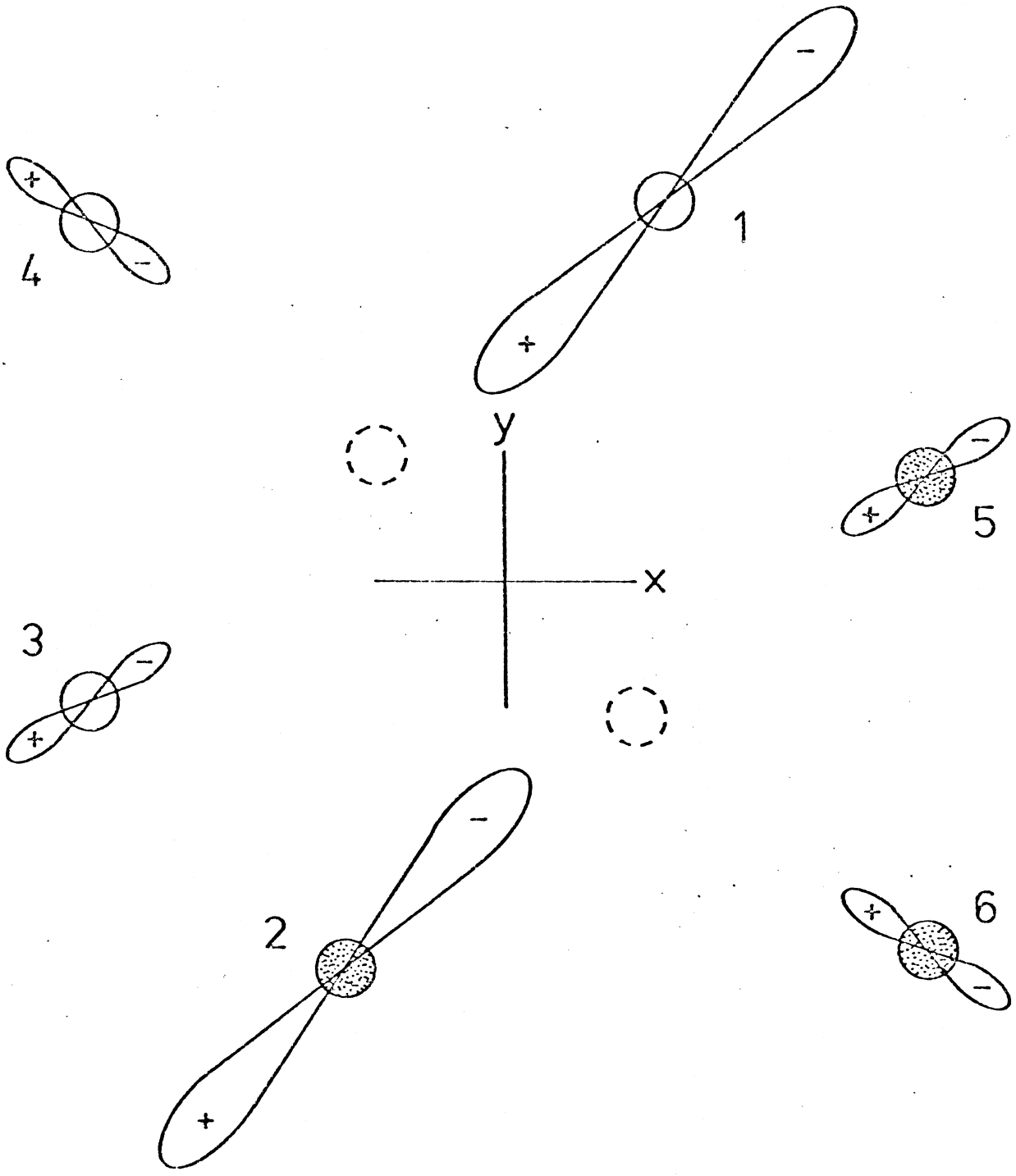


Vergleich der berechneten Wellenfunktionskoeffizienten für das Atom (-1,5,5) in der Spiegelebene mit experimentellen Werten



Vergleich der berechneten Wellenfunktionskoeffizienten für die Atome (a) = (5,3,-1), (b) = (3,5,1), (c) = (-5,5,1) außerhalb der Spiegelebene mit experimentellen Werten

Abbildung 5



Beiträge der atomaren p-Funktionen zur Wellenfunktion des ungepaarten Defektelektrons