

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

# Diplomarbeit

## Ab-initio Simulation von Bismut-dotiertem Silizium

Ausgeführt am Institut für Computational Materials  
Science an der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von  
**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Mohn**

durch  
**Johannes Gugler**  
Weideweg 7  
3352 St.Peter/Au

9.Dezember

.....

Unterschrift (Student)

Johannes Gugler  
Weideweg 7, 3352 St.Peter/Au

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass ich die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

# Kurzfassung

Es wurde experimentell gefunden, dass Bismut, welches in Silizium als Donator eingebracht wird, äußerst lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Bereich von Millisekunden aufweist.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wird Bismut-gedoptes Silizium und dessen Oberfläche mithilfe der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Es wird der Bulk von Bismut dotiertem Silizium simuliert und ermittelt, ob Bismut in Silizium substitutionelle Stellen oder Zwischenstellen einnimmt, ob es zur Clusterbildung neigt, wie die Zustandsdichte der Elektronen und die Phonondispersion gestaltet sind und wie groß die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist, welche sich durch Wechselwirkung des Spins mit den Phononen ergibt.

Anschließend wird analysiert, wie eine Siliziumoberfläche an Luft chemisch beschaffen sein könnte, wobei in der Literatur gefundene Absättigungen der dangling-bonds nachgerechnet werden. Es werden sowohl (100)- als auch (111)-orientierte Oberflächen untersucht.

Abschließend wird erforscht, wo sich Bismutatome in einem dünnen Slab von Silizium an Luft einlagern und welche lange Spin-Gitter-Relaxationszeit diese dort aufweisen. Die für diese Arbeit notwendigen Simulationen werden mit dem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) am Vienna Scientific Cluster (VSC) ausgeführt.

# Abstract

Electron-Spin-Resonance experiments have shown that the electrons of Bismuth doped Silicon exhibit spin-lattice-relaxation times up to milliseconds.

The aim of this thesis is to investigate the properties of the bulk and the surface of Bismuth-doped silicon with density functional theory to simulate the order of magnitude of the spin-lattice-relaxation time.

First the bulk properties of this material will be analysed: It will be determined whether Bismuth is on substitutional or interstitial sites, if it tends to build clusters in Silicon, what the density of states and the phonon dispersion will look like and how long the spin-lattice-relaxation times due to spin-phonon interaction will be.

Subsequently the surface of a Silicon slab in air will be simulated to find out how the saturation of the dangling bonds takes place. This will be done for (100)- and (111)-oriented surfaces by simulating the suggested saturations found in literature.

After the analysis of the chemical constitution of a Silicon surface in air, the Silicon slab will be doped with Bismuth to investigate the most probable Bismuth positions and determine the spin-lattice-relaxation time.

The simulations will be performed on the Vienna Scientific Cluster (VSC) using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Theorie</b>	<b>1</b>
1.1	Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie (nach [1]) . . . . .	1
1.1.1	Adiabatische Näherung . . . . .	2
1.1.2	Hartree- und Hartree-Fock (HF) Theorie . . . . .	3
1.1.3	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	6
1.1.4	Genauigkeit der Berechnungen . . . . .	12
1.2	Spin-Gitter-Relaxation . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Bulk-Eigenschaften von Bismut-dotiertem Silizium</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Simulation einer Si-Oberfläche an Luft</b>	<b>27</b>
3.1	Ermittlung der notwendigen Schichtdicke . . . . .	28
3.2	Chemische Zusammensetzung einer (100) Silizium-Oberfläche an Luft . . . . .	30
3.2.1	Monatomare Absättigung der Silizium Oberfläche . . . . .	31
3.2.2	Komplexere (100) Oberflächen . . . . .	34
3.3	Chemische Zusammensetzung einer (111)-Oberfläche an Luft . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Bismut-gedopte Siliziumoberflächen an Luft</b>	<b>41</b>
4.1	Ermittlung der Position des Bi-Atoms . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Konklusio</b>	<b>44</b>
<b>A</b>		<b>45</b>
A.1	Ermittlung der Steigungen aus den Phonondispersionen . . . . .	45
A.2	Numerische Berechnung des Waller-Integrales . . . . .	46

A.3	Fortran Skript zur Erstellung der (100)-Oberflächen . . . . .	46
A.4	Fortran Skript zur Erstellung der (111)-Oberflächen . . . . .	47
A.5	typisches bash-script zum Rechnen am VSC3 . . . . .	49

# Kapitel 1

## Einleitung und Theorie

In der vorliegenden Arbeit werden mit Bismut dotierte Siliziumoberflächen an Luft mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie untersucht. Ziel ist es die Oberflächenkonstellation, die Positionen der Bismut-Atome und die Spin-Gitter-Relaxationszeit dieses Materials zu ermitteln. Um die theoretischen Grundlagen zu vermitteln, werden im ersten Kapitel die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und die Theorie der Spin-Gitter-Relaxation von Elektronenspins geschildert.

### 1.1 Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie (nach [1])

Um Aussagen über die Eigenschaften einer Bismut-gedopten Siliziumoberfläche an Luft treffen zu können, ist es notwendig ein quantenmechanisches Mehrkörperproblem zu lösen. Die zu lösende Gleichung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (1.1)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad , \end{aligned}$$

wobei  $\mathbf{R}_I$  und  $\mathbf{r}_i$  den Ortskoordinaten des I-ten Nukleus und des i-ten Elektrons und  $N_n$  bzw.  $N_e$  der Gesamtzahl der Ionen und Elektronen im System entsprechen. Die ersten beiden Terme entsprechen den Operatoren der kinetischen Energie der Teilchen, der erste deren der Nukleonen ( $\hat{T}_n$ ), der zweite jener der Elektronen ( $\hat{T}_e$ ). Der dritte, vierte und fünfte Term der Summe entspricht dem Coulombpotential zwischen den Ionen ( $\hat{V}_{nn}$ ), den Elektronen ( $\hat{V}_{ee}$ ) und den Elektronen mit den Ionen ( $\hat{V}_{ne}$ ). Der Faktor  $\frac{1}{2}$  im dritten und vierten Term der Summe kompensiert das Überzählen der doppelt vorkommenden Terme in der folgenden Doppelsumme. Da die Anzahl der Atome in einem Gramm Festkörper im Bereich von  $10^{23}$  liegt, ist eine analytische Lösung dieses Mehrteilchenproblems gänzlich ausgeschlossen und es müssen Näherungen vorgenommen werden, um dieses Problemes Herr zu werden.

### 1.1.1 Adiabatische Näherung

Da die Elektronen weitaus leichter als die Atomkerne sind ( $\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$ ), werden diese viel schneller auf eine Kraft reagieren und ihren statischen Gleichgewichtszustand einnehmen. Die gesamte Wellenfunktion kann somit nach Born und Oppenheimer [2] in ein Produkt aus Kernwellenfunktion und einer Elektronenwellenfunktion, welche parametrisch von den Kernpositionen ( $\mathbf{R}$ ) abhängt zerlegt werden:  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_n \Theta_n(\mathbf{R}, t) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , wobei  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{r}$  die  $3N_n$  Ionen- und  $3N_e$  Elektronenkoordinaten bedeuten und  $\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  Eigenzustand zum elektronischen Hamiltonoperator ist, das heißt:

$$\hat{h}_e \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.2)$$

mit  $\hat{h}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n - \hat{V}_{nn}$ . Einsetzen des Produktansatzes in die zeitabhängige Schrödingergleichung und projizieren auf den elektronischen Eigenzustand  $\langle \Phi_q |$  führt zur Gleichung:

$$\begin{aligned} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 - V_{nn} - \epsilon_q \right] \Theta_q(\mathbf{R}, t) = \\ - \sum_n \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \Phi_q | \vec{\nabla}_I^2 | \Phi_n \rangle \Theta_n(\mathbf{R}, t) \\ - 2 \sum_n \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 \Theta_n(\mathbf{R}, t) \cdot \langle \Phi_q | \vec{\nabla}_I | \Phi_n \rangle, \end{aligned} \quad (1.3)$$



welche nicht-diagonale Matrixelemente enthält, die die elektronischen Zustände während der zeitlichen Entwicklung mischen und deshalb Anregungen durch die nukleare Dynamik entsprechen. Werden diese vernachlässigt, spricht man von der *adiabatischen Näherung*. Falls diese Annahme gültig ist, entkoppeln die elektronischen und die Kernwellenfunktionen und das folgende Gleichungssystem ist zu lösen:

$$\begin{aligned} [\hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})] \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \epsilon_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \epsilon_n(\mathbf{R})] \Theta_n(\mathbf{R}, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Theta_n(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Eine weitere Vereinfachung des Problems besteht darin, Quanteneffekte, welche die Kerne betreffen, zu vernachlässigen, diese somit als klassische Objekte zu behandeln und ihre Positionen mithilfe der Newton'schen Bewegungsgleichungen zu ermitteln.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \vec{P}_n(t)}{\partial t^2} &= -\vec{\nabla}_I E_0(\mathbf{R}) \\ \text{mit } E_0(\mathbf{R}) &= \epsilon_0(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Hierbei wird die adiabatische Approximation verwendet, indem als Ionenpotential jenes verwendet wird, welches dem elektronischen Grund- bzw. Gleichgewichtszustand entspricht.

### 1.1.2 Hartree- und Hartree-Fock (HF) Theorie

Um die Elektronenwellenfunktion zu finden, muss Gleichung 1.2 gelöst werden. Hartree hat 1928 als Lösungsansatz vorgeschlagen, die Wellenfunktion in ein Produkt aus Einteilchen-Wellenfunktionen zu zerlegen [3]:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.6)$$

Dieser Ansatz zerlegt den Hamiltonoperator in Gleichung 1.2 in eine Summe bestehend aus zwei Arten von Operatoren: Einteilchenoperatoren, welche einer Einteilchenwellenfunktion in einem externen Potential entsprechen und Zweiteilchenoperatoren, welche der Wechselwirkung der Elektronen untereinander ent-

sprechen:

$$\hat{h}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \hat{v}_2(i, j)$$

mit  $\hat{h}_1(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i}^2 - \underbrace{\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}}_{v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i)}$  (1.7)

und  $\hat{v}_2(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$

Die Energie zum Einteilchen-Hamiltonoperator berechnet sich mithilfe des Hartree-Produktwellenansatzes zu:

$$E^{(1)} = \int \Phi^*(\mathbf{r}) \left( \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_1(i) \right) \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

Dieser Energieterm zerfällt in  $N_e$  Terme der Form:

$$\begin{aligned} E_{ii} &= \int \dots \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{N_e}^*(\mathbf{r}_{N_e}) \hat{h}_1(i) \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \\ &= \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{h}_1(i) \phi(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \\ \rightarrow E^{(1)} &= \sum_{i=1}^{N_e} E_{ii} \end{aligned} \quad (1.9)$$

weil die Eielektronen-Wellenfunktionen als orthonormiert angenommen werden. Eine analoge Rechnung ergibt für die Zweiteilchenenergien:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} J_{ij}$$

mit  $J_{ij} = \int \dots \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{N_e}^*(\mathbf{r}_{N_e}) \hat{v}_2(i, j) \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e}$

$$\begin{aligned} &= \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \hat{v}_2(i, j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\ &\stackrel{\rho_{\mathbf{r}_i}(i) = |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{=} \int \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_i) \rho_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (1.10)$$

Somit ergibt sich für die Gesamtenergie der Hartree-Theorie  $E = \sum_{i=1}^{N_e} E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} J_{ij}$ , welche von der Wahl der Einelektronenwellenfunktionen abhängen. Um diese Energie zu minimieren, muss diese bezüglich der  $\phi_i$  variiert werden. Dies kann geschehen, indem entweder Real- und Imaginärteil von  $\phi_i$  oder  $\phi_i$  und  $\phi_i^*$  als unabhängige Funktionen gewählt werden. Die Variation des Energiefunktional findet unter Berücksichtigung der Normierung der Einteilchenwellenfunktionen als Nebenbedingung statt, sodass sich mithilfe der Lagrange'schen Multiplikatoren  $\epsilon_i$  die folgenden Variationsaufgabe ergibt:

$$\delta \left\{ E - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \left( \int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i - 1 \right) \right\} = 0 \quad (1.11)$$

Eine Variation nach  $\phi_i^*$  führt zu einer Gleichung für die Einteilchenwellenfunktionen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + v_{eff}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

mit  $v_{eff}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen sind zu lösen, wobei zu beachten ist, dass zur Aufstellung des Potentials die Wellenfunktionen benötigt werden, weshalb diese Gleichungen nur selbstkonsistent gelöst werden können.

Da die Produktwellenfunktion der Hartree-Methode das Pauliprinzip nicht erfüllt, hat Fock eine antisymmetrische Produktwellenfunktion als Ansatz zur Lösung von Gleichung 1.2 vorgeschlagen [4]. Die Produktwellenfunktion ergibt sich in diesem Fall zur folgenden Determinante (=Slater-Determinante), welche der Antisymmetrie der Wellenfunktion bei Teilchenaustausch genüge tut:

$$\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

$\phi_i(j)$  bedeutet hierbei, dass das i-te Elektronenorbital vom j-ten Elektron mit den Orts- und Spinkoordinaten  $\mathbf{x}_j = (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$  besetzt ist. Dieser Ansatz berück-

sichtigt das Pauliprinzip und somit die Austauschwechselwirkung, da die Slater-determinante bei Vertauschung zweier Zeilen das Vorzeichen ändert.

Die Energie berechnet sich, wie in der Hartree-Theorie als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators  $\langle \Phi | \hat{h}_e | \Phi \rangle$  mit  $\hat{h}_e$  aus Glg. 1.2. Wie zuvor lässt sich der Hamiltonoperator in einen Einteilchenoperator  $\hat{h}_1(i)$  und einen Zweiteilchenoperator  $\hat{v}_2(i, j)$  zerlegen. Da die Einteilchenwellenfunktionen als orthonormiert angenommen werden bleiben beim Einteilchenoperator nur Anteile der Gestalt  $\int \phi_i^*(j) \hat{h}_1(j) \phi_i(j) d\mathbf{x}_j := E_{ii}$  übrig, sodass sich die Einteilchenenergie als Summe dieser Anteile ergibt:  $E^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_e} E_{ii}$ . Beim Zweiteilchenoperator kommt es zu zwei von Null verschiedenen Termen

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \int \phi_a^*(i) \phi_b^*(j) \hat{v}_2(i, j) \phi_a(i) \phi_b(j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad \dots \quad \text{Coulombintegral} \\ K_{ij} &= \int \int \phi_a^*(i) \phi_b^*(j) \hat{v}_2(i, j) \phi_b(i) \phi_a(j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad \dots \quad \text{Austauschintegral,} \end{aligned} \quad (1.14)$$

sodass die Gesamtenergie des elektronischen Systems in der Hartree-Fock Theorie folgenderweise geschrieben werden kann:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.15)$$

Die Einteilchenwellenfunktionen werden nun analog zur Hartree-Methode berechnet, indem das Energiefunktional bezüglich  $\phi_i^*$  mit Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen als Nebenbedingung variiert wird.

Die Hartree-Fock Methode wäre gut geeignet, um quantenmechanische Mehrkörperprobleme genau zu beschreiben, nur skaliert der Rechenaufwand äußerst schlecht mit steigender Systemgröße, sodass zur Lösung der Probleme große Rechenzeiten vonnöten sind.

### 1.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Ein anderer Zugang zur Lösung des elektronischen Problems ist die Dichtefunktionaltheorie deren Grundkonzept darin besteht, die Energie als Funktional der Teilchendichte anzuschreiben und dieses zu minimieren. Dieser Ansatz wird durch die beiden Hohenberg-Kohn Theoreme gerechtfertigt [5]:

**1. Hohenberg-Kohn Theorem:** Das externe Potential ist durch die Elektronendichte bis auf eine additive Konstante eindeutig bestimmt.

*Beweis* durch Widerspruch: Angenommen es würden zwei unterschiedliche Potentiale  $v$  und  $v'$  zur selben Grundzustandselektronendichte führen. Seien  $\Phi$  und  $\Phi'$  die Grundzustandswellenfunktionen mit den Energien  $E_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  und  $E'_0 = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle$  und den zugehörigen Hamiltonoperatoren  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext}$  bzw.  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ . Nach dem Rayleigh-Ritz Variationsprinzip ergäbe sich

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle &= \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Phi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.16)$$

und durch die Vertauschung von  $\Phi$  und  $\Phi'$ :

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Phi | \hat{H}' | \Phi \rangle &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H}' - \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.17)$$

und somit der Widerspruch  $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ . Daraus folgt, dass keine zwei unterschiedlichen externen Potentiale  $v_{ext}$  und  $v'_{ext}$  existieren, welche die selbe elektronischen Grundzustandsdichte ergeben. Es existiert somit eine eindeutige Zuordnung zwischen der Dichte, dem externen Potential (außer einer additiven Konstanten) und der Grundzustandswellenfunktion.

Das Fundament zur Bestimmung der Grundzustandswellenfunktion mittels Variationsprinzips wird vom zweiten Hohenberg-Kohn Theorem gelegt:

**2. Hohenberg-Kohn Theorem:** Die Grundzustandsteilchendichte minimiert die Gesamtenergie des elektronischen Hamiltonoperators.

*Beweis:* Sei  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  eine beliebige Dichtefunktion, so gilt aufgrund des Rayleigh-Ritz Prinzips:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \Phi[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \Phi[\tilde{\rho}] \rangle \geq \langle \Phi[\rho] | \hat{H} | \Phi[\rho] \rangle = E[\rho]. \quad (1.18)$$

Daraus folgt, dass die Grundzustandselektronendichte durch Lösung der Variati-

onsaufgabe

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (1.19)$$

ermittelt werden kann.

### Kohn-Sham Theorie

Die Hohenberg-Kohn Theoreme garantieren, dass sich durch die Variation des Energiefunktional nach der Dichte die Grundzustandselektronendichte und durch Lösung der Schrödingergleichung mit gegebener Dichte die Wellenfunktion ermitteln lässt. Der nächste Schritt besteht nun darin, den durch die Dichte parametrisierten Hamiltonoperator des Problems zu finden. Da die kinetische Energie eines wechselwirkenden Elektronengases als Funktion der Dichte unbekannt ist, wurde von Kohn und Sham vorgeschlagen [6] die Dichte durch Einelektronenwellenfunktionen zu parametrisieren, um die kinetische Energie durch jene von nichtwechselwirkenden Elektronen ausdrücken zu können:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \quad (1.20)$$

Falls nun ein System nicht-wechselwirkender Teilchen gefunden werden kann, welches die gleiche Dichte wie das gesuchte Wechselwirkende aufweist, ist die kinetische Energie die Summe der Einteilchenenergien:

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \phi_i | \vec{\nabla}^2 | \phi_i \rangle \quad (1.21)$$

Dieses nicht-wechselwirkende fiktive System wird Referenzsystem genannt und durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + v_R(\mathbf{r}_i) \right] \quad (1.22)$$

beschrieben. Dieses System ist durch die Slater-Determinante  $\frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N]$  exakt lösbar.

Das Potential  $v_R(\mathbf{r})$  ist so zu wählen, dass die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  mit jener des wechselwirkenden Systems übereinstimmt. Das gesuchte Potential lässt sich nun aus der Bedingung ermitteln, dass das wechselwirkende und das wechselwirkungsfreie System das selbe chemische Potential  $\mu$  aufweisen sollen, da es sonst bei Kontakt der beiden Systeme zu einem Teilchenstrom kommen würde. In der Ge-

samtenergie werden die Austauschwechselwirkung und die Korrelation zwischen den Elektronen in einem additiven Term berücksichtigt, welcher auch die Differenz der kinetischen Energie des wechselwirkenden und wechselwirkungsfreien Systems beinhaltet.

$$\begin{aligned}
E_{KS}[\rho] &= T_R[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \\
E_R[\rho] &= T_R[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_R(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
\mu_{KS} &= \frac{\delta E_{KS}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\
&\stackrel{!}{=} \mu_R = \frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_R(\mathbf{r}) \\
&\Rightarrow v_R(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \underbrace{\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{=:\mu_{XC}[\rho](\mathbf{r})}
\end{aligned} \tag{1.23}$$

Um die Einteilchenwellenfunktionen zu erhalten, sind die Kohn-Sham Gleichungen

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \\
\text{mit } \hat{H}_{KS} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}^2 + v_R(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{1.24}$$

selbstkonsistent zu lösen: Die Anfangsdichte muss festgelegt werden, um mit dieser das Kohn-Sham-Potential zu berechnen. Mithilfe dieses Potentials ist es über die Kohn-Sham-Gleichung möglich die Einteilchenorbitale zu ermitteln und mit diesen eine neue Dichte zu bilden. Diese Dichte kann wiederum zur Bestimmung eines neuen Potentials verwendet werden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die alte und neue Dichte bis auf eine vorgegebene Toleranz übereinstimmen. Das folgende Flussdiagramm stellt die Vorgangsweise grafisch dar:

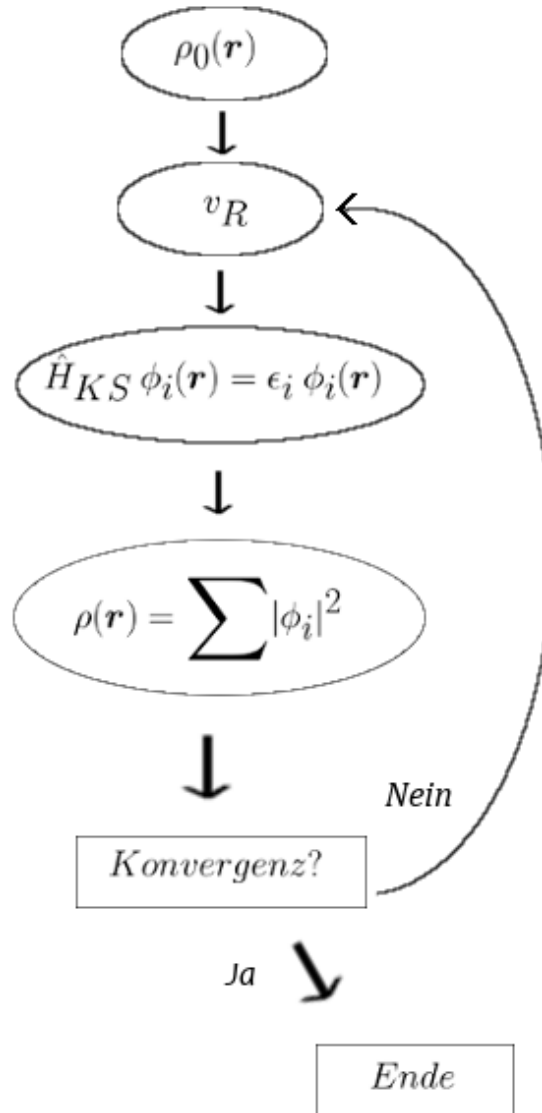


Abbildung 1.1: Flussdiagramm zur selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham Gleichungen

### Austausch- und Korrelationsfunktionale

Noch offen ist, wie die Austausch- und Korrelationsenergie in die Theorie eingebunden werden. Da dies ein nicht-triviales Problem ist, existieren viele Ansätze, welche je nach zu untersuchendem System von unterschiedlichem Erfolg sind. In der vorliegenden Arbeit werden drei unterschiedliche Funktionale verwendet:

1. **Local density approximation (LDA):**

Die LDA wurde von Kohn und Sham [6] entwickelt und verwendet für die Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie jene eines homogenen Elektronengases. Die Austauschenergie des homogenen Elektronengases wurde



von Dirac [7] analytisch berechnet und die Korrelationsenergie wurde numerisch von Ceperley und Alder [8] durch Quanten-Monte-Carlo Simulationen bestimmt. Im Falle von Systemen mit ungepaarten Spins (spin-polarized Systems) wurde ein Funktional von Vosko, Wilk und Nusair [9] entwickelt. Die LDA ist eine gute Näherung für Systeme mit homogener Elektronendichte, beschreibt jedoch Systeme mit lokalisierten Elektronen nicht genau und neigt zur Unterschätzung von Bandgaps.

## 2. *Generalized gradient approximation (GGA):*

Die GGA beschreibt die Austausch- und Korrelationsenergie, indem das Funktional um Gradienten und höhere Ordnungen der Dichte erweitert wird. Perdew, Burke und Ernzerhof haben ein Funktional entwickelt (PBE-Funktional), welches die energetisch wichtigsten Forderungen erfüllt [10] und deshalb häufig zur Anwendung kommt. Dieses Funktional wird in dieser Arbeit die meiste Verwendung finden, weil es bei tolerablen Rechenzeiten befriedigende Ergebnisse liefert.

## 3. *Hybrid-Funktionale:*

Da die LDA und GGA ein der Hartree-Fock Methode gegenteiliges Verhalten aufweisen und Austausch in der HF-Theorie exakt beschrieben ist, ist es sinnvoll ein Hybridfunktional zu definieren, das die Stärken der beiden Funktionale vereint

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT}. \quad (1.25)$$

Diese Methode liefert die genauesten Ergebnisse, hat jedoch den Nachteil, dass die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschtermes viel Rechenzeit beansprucht und somit nicht in allen Fällen durchgeführt werden kann. Hier wird hauptsächlich das Hybrid-Funktional von Heyd, Scuseria und Ernzerhof [11] Verwendung finden, weil dieses Funktional befriedigende Resultate bei unterschiedlichen Systemen erzielt.

Da das Ergebnis der Simulationen vom verwendeten Funktional abhängt, werden in der vorliegenden Arbeit die Systeme mit einem Funktional aus jeder Sparte berechnet, um die Unabhängigkeit des Ergebnisses vom Funktional zu zeigen und die Ergebnisse zu stützen.

### 1.1.4 Genauigkeit der Berechnungen

Die Orbitale der Kohn-Sham Theorie werden nach Basissätzen entwickelt, wobei VASP ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet. Diese bieten den Vorteil, dass eine Fouriertransformation einfach vonstatten geht und der Rechenaufwand reduziert werden kann. Aufgrund des Bloch-Theorems reicht es aus die Wellenfunktion innerhalb der ersten Brillouin-Zone zu kennen, da diese die gesamte Information über den K-Raum beinhaltet. Ein wichtiger Parameter für die Genauigkeit der Ergebnisse und die Konvergenz der Rechnungen ist die Anzahl der verwendeten K-Punkte, welche in der KPOINTS-Datei bestimmt wird. Je mehr K-Punkte verwendet werden, desto besser sind Genauigkeit und Konvergenz, dafür erhöht sich die Rechenzeit. Es ist auch unmöglich alle ebenen Wellen in der Berechnung zu berücksichtigen, weshalb Fourierkomponenten überhalb eines Energie-Cutoffs nicht mehr in die Berechnung miteinbezogen werden (Parameter: ENCUT). Je höher der Parameter ENCUT gewählt wird, desto besseres Konvergenzverhalten wird erwartet, wobei die Rechenzeit darunter leidet, weil sich die Anzahl der berücksichtigten Fourier-Komponenten erhöht. In dieser Arbeit wird dieser Parameter bei allen Berechnungen manuell gesetzt und der Wert immer höher als der von VASP bereitgestellte Default-Wert gewählt.

## 1.2 Spin-Gitter-Relaxation

Elektronen, welche sich um den Kern bewegen tragen ein magnetisches Moment, welches sich nach kurzer Rechnung zu

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = -\frac{e\omega}{2\pi} r^2 \pi \vec{\hat{n}} = -\frac{e\omega m_e r^2}{2m_e} \vec{\hat{n}} = -\frac{e\vec{L}}{2m_e} \quad (1.26)$$

ergibt. Da nur eine Komponente des Drehimpulses mit dem Hamiltonoperator vertauscht und somit scharf angegeben werden kann, ergibt sich in einem Magnetfeld (Konvention  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ) eine Energieaufspaltung gemäß

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \stackrel{L_z = m_l \hbar}{=} \underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e}}_{\mu_B} m_l B_z \quad (1.27)$$

Aus der Dirac-Gleichung, der relativistischen Verallgemeinerung der Schrödinger Gleichung, ergibt sich für die Elektronen der Spinfreiheitsgrad, welcher sich in einem Magnetfeld wie ein Drehimpuls verhält und somit ein zusätzliches magneti-

ches Moment analog jenem des Bahndrehimpulses trägt, wobei sich herausstellt, dass das Verhältnis zwischen Moment und Spin etwa doppelt so groß ist, wie im Falle des Drehimpulses. Dies wird im Faktor  $g_e \approx 2$  berücksichtigt (der genaue Wert von  $g_e$  lässt sich mithilfe der Quantenelektrodynamik berechnen):

$$\vec{\mu}_s = -g_e \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad (1.28)$$

Wird ein Magnetfeld angelegt, richten sich die atomaren Momente nach diesem aus, da damit gemäß 1.27 ein Energiegewinn einhergeht. Zu berücksichtigen ist hierbei die elektronische Struktur des Materials: Treten keine ungepaarten Spins auf, ist das gesamte magnetische Moment Null und es kann aufgrund des Pauliprinzipes kein Spin seine Spinrichtung ändern, weshalb die Energie unverändert bleibt.

Die Anregungsenergie kann an das Gitter übertragen werden und dessen Schwingungen anregen. Die Schwingungsgleichung des Gitters lässt sich für kleine Auslenkungen (harmonische Näherung durch lineare Kräfte) lösen und zieht eine Quantisierung der Gitterschwingungen nach sich. Diese Gitterschwingungen lassen sich als Quasiteilchen interpretieren und werden Phononen genannt. Die Wechselwirkung der Phononen mit den Elektronenspins kann in zwei Prozesse unterteilt werden (die genaue Behandlung des Themas findet sich in [12]):

- Durch die Schwingung des Gitters verändern sich die interatomaren Distanzen mit der Schwingungsfrequenz, sodass ein oszillierendes Magnetfeld durch die Bewegung der benachbarten Dipolmomente entsteht. Sofern die Energie dieser Schwingung mit jener des Überganges übereinstimmt, kann ein Spin-Flip induziert und somit ein Phonon kreiert werden. Die Resonanzfrequenz berechnet sich aus 1.27 zu  $(E_\downarrow - E_\uparrow)/\hbar = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B$  und wird Larmorfrequenz genannt. Unter der Annahme des Debye-Phononspektrums ergibt sich die Größenordnung der Rate für diesen Prozess nach [12] zu:

$$\frac{1}{T_{1direct}} \approx \frac{\mu_0^2 \mu_B^4 \nu^2 \pi k_B}{2 \hbar^2 r_0^6 v_0^5 \rho} \cdot T$$

$$\begin{aligned} T_1 &\dots \text{Relaxationszeit} \\ \nu &\dots \text{Larmorfrequenz} \\ \rho &\dots \text{Massendichte} \\ v_0 &\dots \text{Schallgeschwindigkeit} \\ r_0 &\dots \text{Abstand zum nächsten Atom} \end{aligned} \tag{1.29}$$

- Der zweite Prozess (indirekter oder Raman-Prozess) ergibt sich durch die inelastische Streuung eines Phonons am Elektron. Dieser Prozess ist von höherer Ordnung, da bereits ein Phonon vorhanden sein muss, welches den Spin-Flip induziert und wird somit bei niedrigen Temperaturen vom direkten Prozess dominiert. Bei höheren Temperaturen nimmt die maximale Phonondichte zu und damit steigt die Wahrscheinlichkeit für einen indirekten Prozess, sodass sich nach Waller [13] folgende Streurrate ergibt:

$$\frac{1}{T_{1indirekt}} \approx \frac{163 \mu_0^2 \pi^2}{\pi^2 \rho^2 v_0^{10}} \left( \frac{\mu_B^2}{r_0^3} \right)^2 \int_0^{\frac{k_B \theta_D}{\hbar}} \frac{\nu^6 e^{\frac{\hbar \nu}{k_B T}} d\nu}{(e^{\frac{\hbar \nu}{k_B T}} - 1)^2} \tag{1.30}$$

$\theta_D \dots \text{Debye - Temperatur}$

Es sei erwähnt, dass die Relaxation eines ausgelenkten Spins auch durch konkurrierende Prozesse geschehen kann. Ein wichtiger Vertreter dieser Sparte ist die Spin-Spin Wechselwirkung, welche in dieser Arbeit aufgrund der Struktur des Materials nicht untersucht wird.

Die hier gezeigte Darstellung der Spin-Gitter Relaxation legt den zu beschreitenden Arbeitsgang fest: Zuerst wird der Bulk von gedoptem Silizium untersucht, um zu überprüfen, wie sich Bismut in Silizium verhält. Es werden die Bindungsverhältnisse und die Spin-Gitter-Relaxationszeit berechnet, um ein Gefühl für das Material zu bekommen. Anschließend ist zu untersuchen, wie eine Siliziumoberfläche an Luft im Experiment aussehen könnte und es ist zu ermitteln, welche die energetisch günstigste Position der Bismut-Atome ist und welcher Elektronenspin mithilfe eines Magnetfeldes ausgelenkt werden könnte. Dieser Schritt ist deshalb notwendig, da ein eventuell vorhandener Bahndrehimpuls des Elektrons mit dem Spin wechselwirken und die Beschreibung des Systems somit komplizierter würde.

Nachdem die Atompositionen und die elektronische Konfiguration der Konstellation bekannt ist, wird die Schallgeschwindigkeit mithilfe des Phononspektrums ermittelt, um daraus auf die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  unter den oben genannten Prozessen erschließen zu können.

# Kapitel 2

## Bulk-Eigenschaften von Bismut-dotiertem Silizium

Silizium ist ein Halbleiter mit der Elektronenkonfiguration  $[Ne]3s^23p^2$ , welches in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von  $5.46 \text{ \AA}$  kristallisiert. Jedes Silizium Atom ist an seine vier nächsten Nachbarn kovalent gebunden, indem die vier äußeren Elektronen vier  $sp^3$ - Orbitale bilden, welche von den Nachbaratomen aufgefüllt werden. Die mit PBE und HSE06 berechneten Zustandsdichten von reinem Silizium sind Abbildung 2.1 zu entnehmen. Die Abbildung gibt ebenfalls einen Einblick in die Vorteile des HSE-Funktional, da dieses imstande ist die experimentellen Ergebnisse quantitativ besser zu beschreiben (experimentelles Bandgap:  $1.11 \text{ eV}$ ). Es ist jedoch anzumerken, dass die Rechenzeit auch für dieses einfache System jene der PBE-Rechnung um einen Faktor von  $\approx 30$  übersteigt. Der Grundzustand eines reinen Siliziumkristalls ist diamagnetisch, weil alle Orbitale von zwei Elektronen besetzt sind und somit keine ungepaarten Spins zur Verfügung stehen, welche sich in einem angelegten Magnetfeld ausrichten könnten. Das magnetische Verhalten des reinen Siliziums wird deshalb durch die Lenz'sche Regel beschrieben, nach der der induzierte Strom dermaßen gerichtet ist, dass das ursprüngliche Magnetfeld geschwächt wird. Die magnetische Massenssuszeptibilität ist mit  $-1.6 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3$  sehr klein, sodass das magnetische Verhalten des gedopten Materials stark von den Dotierungsatomen dominiert wird und diesen eine weitgehend Spin-freie Umgebung zur Verfügung gestellt wird (mit Ausnahme der Kernspins). In der vorliegenden Arbeit wird jener Fall untersucht, in welchem Silizium mit Bismut dotiert wird.

Bismut ist ein Metall mit der Elektronenkonfiguration  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$  und deshalb in der fünften Hauptgruppe zu finden. Wird ein Silizium-Kristall mit Bis-

### Zustandsdichte von Bulk Si

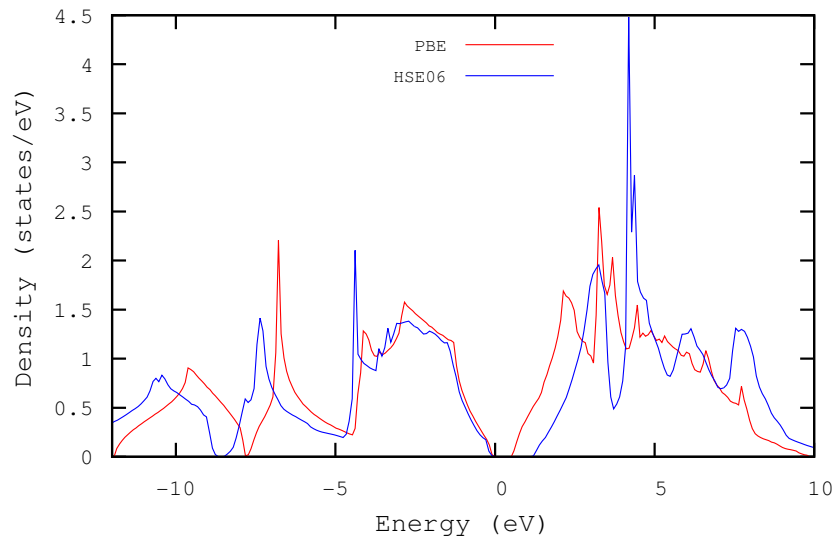


Abbildung 2.1: Zustandsdichte von Bulk Si, berechnet mit PBE und HSE06. Die HSE-Rechnung liegt mit einem Bandgap von 1.19 eV näher am experimentellen Wert von 1.11 eV als die PBE-Rechnung.

mit dotiert, kann ein substitutionelles Bismutatom vier Bindungen absättigen, sodass ein ungebundenes freies Elektron entsteht, man spricht von einem Donator. Die berechnete Zustandsdichte des gedopten Siliziums zeigt, dass an der Fermienergie kein Gap mehr vorhanden ist und die Elektronen somit leicht höhere Energieniveaus besetzen können, was eine erhöhte Leitfähigkeit nach sich zieht.

Zustandsdichte Bulk-Si (Bi-doped)

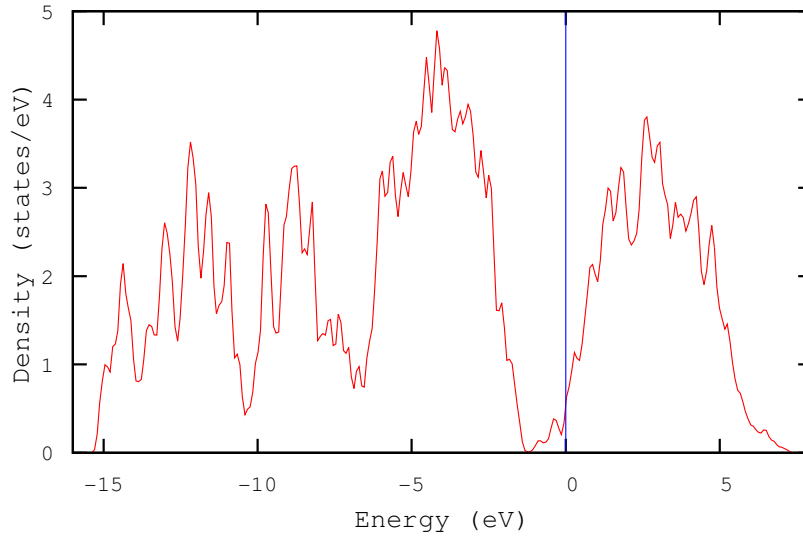


Abbildung 2.2: Die Zustandsdichte von Bi-gedoptem Bulk Silizium. Es zeigt sich, dass sich die Fermi Energie (blaue Linie) in keinem Band-Gap befindet. Die Ergebnisse wurden mithilfe des HSE06-Funktional erstellt.

Bei Betrachtung der Zustandsdichten des Bi-Atoms und der benachbarten Silizium-Atome zeigt sich, dass die p-Orbitale des Bismut einen großen Überlapp mit jenen des Siliziums aufweisen und dass die Zustandsdichte an der Fermi-Energie hauptsächlich vom s-Orbital verursacht wird. Es zeigt sich ebenfalls, dass das s-Elektron eine große räumliche Ausdehnung aufweist, da auch an übernächsten Nachbarn Energieniveaus induziert werden. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei dem freien Elektron um ein s-Elektron handelt. Aufgrund dieser Tatsache wird ein elektronischer g-Faktor von 2 zur Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit verwendet. Um die Annahme eines freien Elektrons rechtfertigen zu können, wird zusätzlich untersucht, ob in der elektronischen Bandstruktur an der Fermienergie keine flachen Bänder (geringe Krümmungen) auftreten, welche zu einer erhöhten effektiven Elektronenmasse und somit zu einem Unterschied zum freien Elektron führen würden (siehe Abbildung 2.3).



## Bandstruktur des Bi s-Elektrons

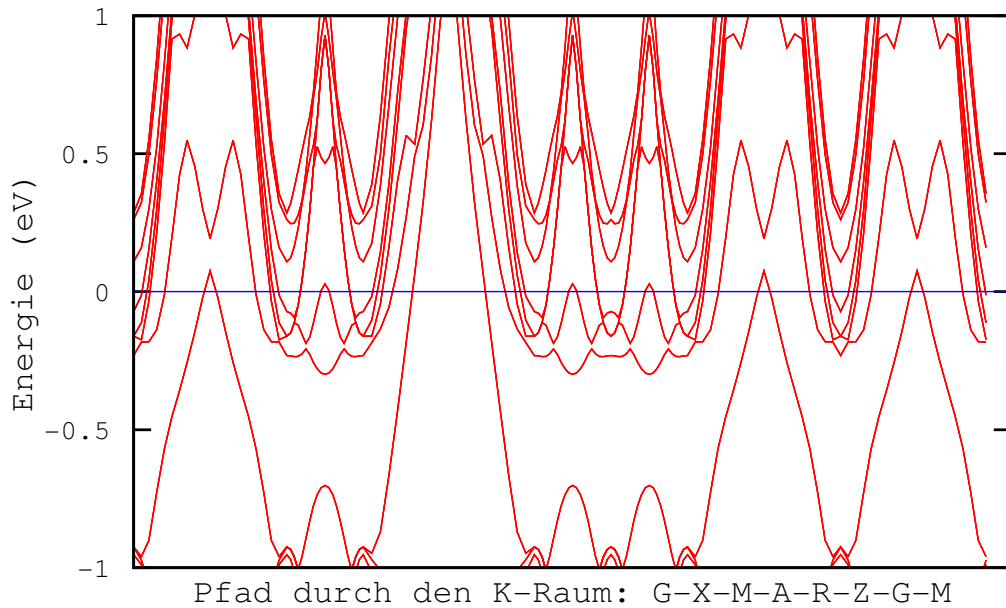


Abbildung 2.3: Die Bandstruktur des freien s-Elektrons zeigt keine starken Krümmungen an der Fermi-Energie, was die Näherung eines freien Elektrons rechtfertigt. Die Replikationen im K-Raum entstehen deshalb, weil zur Erstellung der Bandstruktur mit einer  $2 \times 1 \times 1$  Superzelle gerechnet wurde und somit zwei der drei Richtungen in die zweite Brillouin-Zone reichen.

Um zu überprüfen, ob Bismut in Silizium dazu neigt, in Clustern aufzutreten, werden große Zellen (Superzellen) generiert und die Bismut-Atome einmal nebeneinander an substitutionelle Gitterplätze gesetzt und dann weit auseinander. Es zeigt sich, dass die Gesamtenergie der entfernten Konstellation geringer ist, als jene im verbundenen Fall, weshalb diese in der Natur mit größerer Wahrscheinlichkeit anzutreffen sein wird. Das zusätzliche eingebrachte Elektron trägt also einen Spin, der in einer Spin-freien Umgebung mit keinen weiteren Spins in Wechselwirkung tritt, was die Relaxation eines Spins aufgrund der Spin-Spin Wechselwirkung minimiert (Kernspins ausgenommen). Ein wichtiger Mechanismus in diesem Material ist deshalb die Spin-Gitter-Relaxation, welche aus der Wechselwirkung des Spins mit den quantisierten Gitterschwingungen, welche Phononen genannt werden, resultiert. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit soll nun für den Bulk berechnet werden:

Die Berechnung der Relaxationszeit erfolgt gemäß den Gleichungen 1.29 und 1.30. In diese Gleichungen fließen die Larmorfrequenz, die Schallgeschwindigkeit, die

Massendichte und die Abstände zu den nächsten Nachbarn ein. Diese Größen werden für eine gegebene Konstellation ermittelt:

Die Larmorfrequenz berechnet sich mithilfe der lokalen magnetischen Flussdichte. Da das s-Elektron des Bismut auch bei weiter entfernten Si-Atomen Zustände induziert und im Bandgap des Siliziums eine endliche Zustandsdichte aufweist, wird angenommen, dass es sich bei diesem um das freie Elektron handelt, welches in einem externen Magnetfeld ausgerichtet werden kann. Deshalb wird der g-Faktor eines freien Elektrons zur Berechnung der Larmorfrequenz herangezogen ( $g = 2$ ). Die Magnetfeldstärke wird so gewählt, dass sie mit typischen Elektron-Spin-Resonanz Experimenten übereinstimmt, wo Werte von einigen 100 mT Verwendung finden. Die Larmorfrequenz ergibt sich also zu:

$$\nu_L = g_e \frac{\mu_B}{h} B \approx 2 \cdot \frac{9.274 \cdot 10^{-24}}{1.05 \cdot 10^{-34}} \cdot 500 \cdot 10^{-3} Hz = 1.4057 \cdot 10^{10} Hz \quad (2.1)$$

Für die Massendichte wird jene der simulierten Konstellation herangezogen, da auch die Phononendispersion mit dieser simuliert wird. Geringere Dotierungskonzentrationen würden größere Einheitszellen erfordern und somit die Rechenzeit zu hoch treiben. Die hier simulierte Zelle wird aus zwei kubisch flächenzentrierten Einheitszellen zusammengesetzt, wobei ein Siliziumatom durch ein Bismutatom ersetzt wird. Die Massendichte dieser Konstellation ergibt sich mit der errechneten Gitterkonstanten  $a_0 = 5.46 \text{ \AA}$  zu:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{15 \cdot m_{Si} + m_{Bi}}{a_0 \cdot a_0 \cdot 2a_0} = \frac{(15 \cdot 28.08 + 208.98) \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} kg}{2 \cdot (5.46)^3 \cdot (10^{-10})^3} \frac{kg}{m^3} \\ &= 3213.49 kg/m^3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der Abstand zum nächsten Nachbarn wird mithilfe des Programmes VESTA nach einer sehr genauen Relaxation der Atompositionen und dem Volumen der Einheitszelle ausgelesen und ergibt sich zu  $r_0 = 2.64 \text{ \AA}$ . Die Schallgeschwindigkeit geht in Glg 1.29 zur fünften und in 1.30 zur zehnten Potenz ein und ist somit der wesentliche Parameter zur Abschätzung der Größenordnung der Relaxationszeit, weshalb deren genaue Berechnung notwendig ist. Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit erfolgt hier über die Dispersionsrelation der akustischen Phononen, da deren Gruppengeschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit in einem Material bestimmt.<sup>1</sup> Die potentielle Energie eines Kristalls lässt sich nach den Auslenkungen

---

<sup>1</sup>Die folgende Ableitung zur Ermittlung der Phononfrequenzen orientiert sich an der Darstellung im Tutorial des PHON-Packages: <http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbdx/phon/>

in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\alpha$  (n-te Einheitszelle,  $\alpha$ -tes Atom) entwickeln, welche für kleine Auslenkungen  $\mathbf{u}_{n\alpha}$  nach dem quadratischen Term abgebrochen werden kann:

$$\begin{aligned}
W(\mathbf{u}_{n\alpha}) = & W(\mathbf{R}_{n\alpha}) + \sum_{n\alpha i} \left. \frac{\partial W}{\partial u_{n\alpha i}} \right|_{u=0} \cdot u_{n\alpha i} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \underbrace{\left. \frac{\partial^2 W}{\partial u_{n\alpha i} \partial u_{n'\alpha' i'}} \right|_{u=0}}_{:= \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \dots \text{Kraftkonstante}} \cdot u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'} + \\
& + \mathcal{O}(u^3)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Der Term linear in  $\mathbf{u}$  ergibt Null, da um die Gleichgewichtspositionen entwickelt wird und die Kräfte (Gradienten des Potentials) in diesen Positionen Null ergeben. Mithilfe der Newton'schen Gleichung und der Symmetrie der Kraftkonstanten  $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$  ergeben sich somit die folgenden gekoppelten Differentialgleichungen für die Auslenkungen der Atome:

$$M_\alpha \frac{d^2 u_{n\alpha i}}{dt^2} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \cdot u_{n'\alpha' i'} \tag{2.4}$$

Der Ansatz  $u_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \xi_{n\alpha i} e^{-i\omega t}$  führt zur Eigenwertgleichung

$$\omega^2 \xi_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha' i'} \frac{\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \xi_{n'\alpha' i'}, \tag{2.5}$$

aus welcher sich bei gegebenen  $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$  die Frequenzen der Gitterschwingungen (Phononen) bestimmen lassen. Zur Berechnung des Phononenspektrums werden zuerst die Gleichgewichtspositionen mit VASP sehr genau berechnet und anschließend die Kraftkonstantenmatrix dadurch ermittelt, dass in aufeinanderfolgenden VASP-runs immer ein einzelnes Atom leicht ausgelenkt, die daraus resultierende Kraft berechnet und das Kraftkonstantenmatrixelement gemäß

$$F_{n\alpha i} = -\partial W / \partial u_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'} \tag{2.6}$$

ermittelt wird. In dieser Arbeit wird das vorgefertigte Programm PHON zur Ermittlung der Phononendispersion verwendet, welches als Input sauberlich berechnete Kräfte verwendet und daraus die Frequenzen bestimmt.

Diese Berechnung wird für den Fall einer 2x1x1-Superzelle durchgeführt, um die

Dotierungskonzentration etwas zu verringern. Wird diese Zelle verwendet, ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der doppelten Ausdehnung der Einheitszelle in x-Richtung die Brillouin-Zone skaliert werden muss. Da die Einheitsvektoren im reziproken Raum als

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.7)$$

definiert sind, ist im Falle dieser Superzelle zu beachten, dass ausgezeichnete Punkte der Brillouin-Zone andere Koordinaten als im kubischen Fall aufweisen. Als Basisvektoren dieser Superzelle werden die drei orthogonalen Vektoren der volumsrelaxierten Zelle verwendet. Der Festkörper wird also aus einem tetragonalen Gitter mit 16 Atomen in der Basis erstellt. Bei der Relaxation wurde das Volumen der Zelle etwas verändert, sodass die Länge der Achsen etwas gestreckt wurde, sodass sich für die neuen Gittervektoren (Maße in Å)

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 11.1355 \\ 0.0000 \\ 0.0000 \end{pmatrix}, \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 5.5488 \\ 0.0000 \end{pmatrix}, \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.0000 \\ 5.5488 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ergibt. Mithilfe dieser tetragonalen Basis ergeben sich als Basisvektoren des reziproken Gitters (Maße in Å<sup>-1</sup>)

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{11.1355} \\ 0.0000 \\ 0.0000 \end{pmatrix}, \vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ \frac{2\pi}{5.5488} \\ 0.0000 \end{pmatrix}, \vec{b}_3 = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.0000 \\ \frac{2\pi}{5.5488} \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

mit der Brillouin-Zone aus Abbildung 2.4.

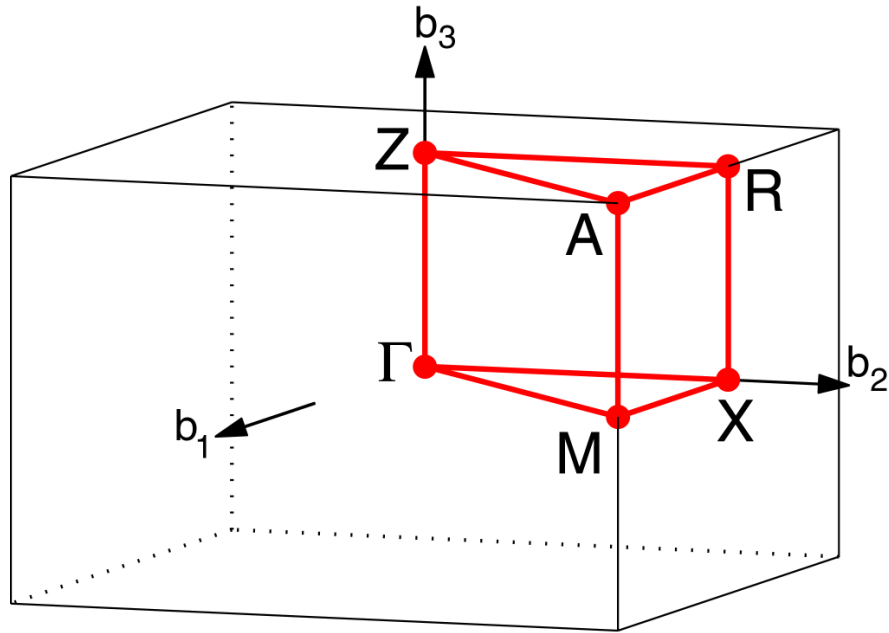


Abbildung 2.4: Die Brillouin-Zone des tetragonalen Gitters. Diese Abbildung wurde Referenz [14] entnommen.

Mithilfe der reziproken Gittervektoren lässt sich die Phononendispersion entlang interessierender Richtungen in der Brillouin-Zone berechnen. Aufgrund der periodischen Randbedingungen steckt auch bei den Phononen die gesamte Information bereits in der ersten Brillouin-Zone, weshalb die Phononendispersion entlang des Pfades  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow A \rightarrow R \rightarrow Z \rightarrow \Gamma \rightarrow M$  berechnet wird, da dieser alle Symmetriepunkte der ersten Brillouin-Zone enthält. Wie Abbildung 2.6 zeigt, ergibt sich für die Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone eine lineare Dispersionsrelation, welche am Rande der Brillouin-Zone (=für kurze Wellenlängen) nicht mehr gewährt ist. Die lineare Dispersionsrelation hat zur Folge, dass Phononen unterschiedlicher Frequenz sich ohne Störung mit der gleichen Geschwindigkeit durch den Festkörper bewegen. Diese Geschwindigkeit ist die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes  $\frac{\partial \omega}{\partial k}$  und entspricht der Schallgeschwindigkeit. Da der lineare Bereich der Phononendispersion bei kleinen  $k$ -Werten (großen Wellenlängen) liegt, sind diese Phononen bereits bei niedrigen Temperaturen angeregt.

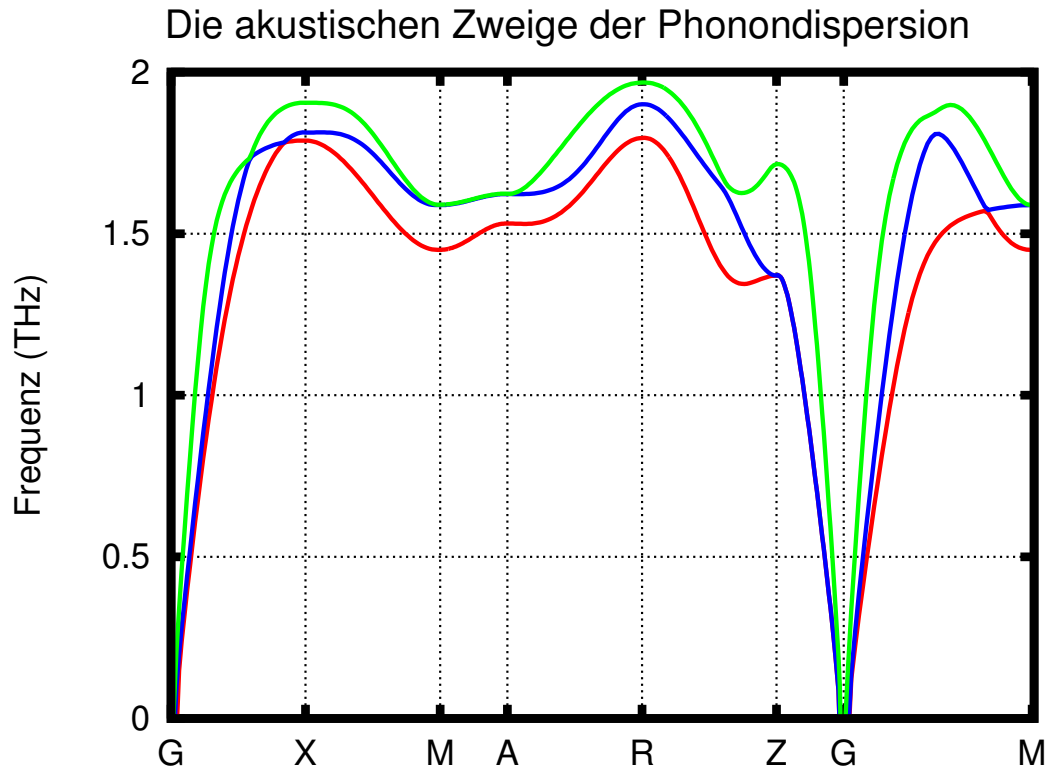


Abbildung 2.5: Die 3 akustischen Zweige der Phonondispersion für Bi-gedoptes Silizium.

Die Schallgeschwindigkeit wird ermittelt, indem durch die linearen Bereiche der Phonondispersion Geraden gelegt werden und deren Steigung ermittelt wird. Zur Berechnung dieser Steigung wird ein Python-Programm verfasst, welches durch einen gewählten Datenbereich eine Regressionsgerade legt und deren Steigung ermittelt. Der Quelltext des Programmes ist Anhang A.1 zu entnehmen. Da die Schallgeschwindigkeit mit hoher Potenz in die Relaxationszeit des indirekten Prozesses eingeht, soll hier noch gezeigt werden, wie groß der Einfluss der VASP-Relaxation auf die ermittelte Schallgeschwindigkeit ist. Mithilfe der fein relaxierten Zelle ergibt sich eine Schallgeschwindigkeit von  $3911 \frac{m}{s}$  und die obige Phonondispersionsrelation. Wird eine ungenügend relaxierte Zelle verwendet, deren absolute Energiedifferenz zur vorherigen  $200 \text{ meV}$  beträgt, ergibt sich ein stark unterschiedliches Phononenspektrum (siehe Abbildung 2.6) und eine daraus resultierende Schallgeschwindigkeit von  $3501 \frac{m}{s}$ . Es ist somit ersichtlich, dass die Schallgeschwindigkeit stark von der Genauigkeit der Berechnungen abhängig ist, weshalb auf die säuberliche Relaxation der Zellen große Acht gelegt werden muss.

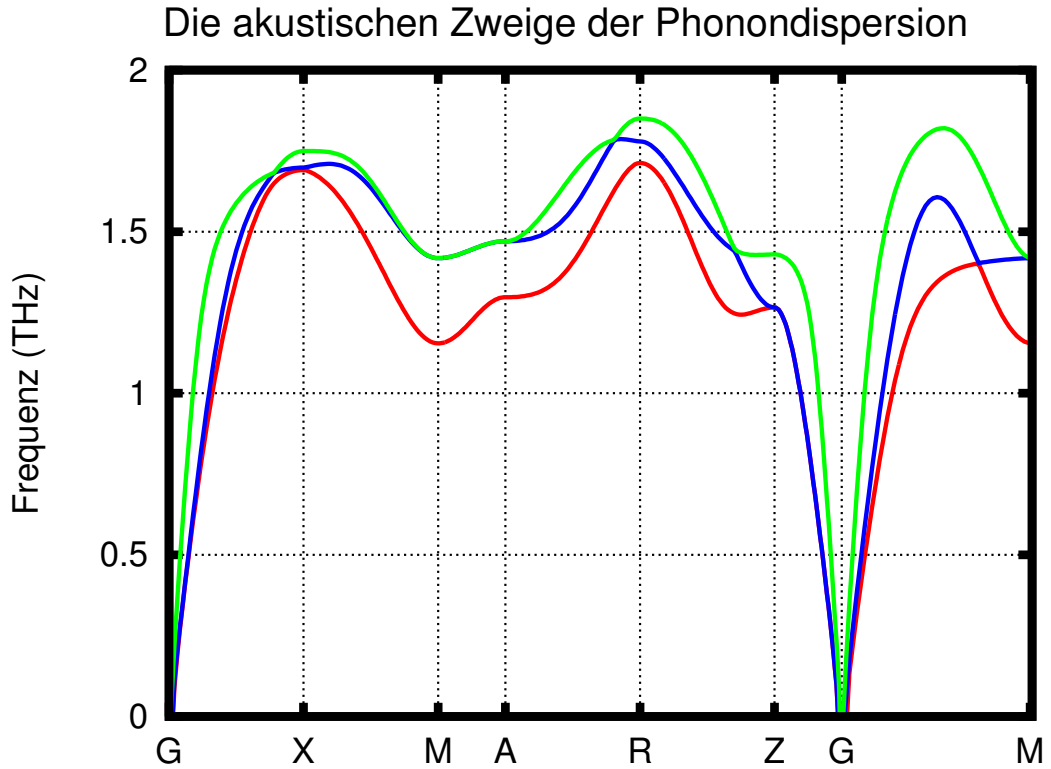


Abbildung 2.6: Die 3 akustischen Zweige der Phonondispersion, erhalten mithilfe einer nicht ausreichend genau relaxierten Zelle. Zu beachten ist hierbei, dass sich die erhaltene Schallgeschwindigkeit um 10% verändert, was enorme Auswirkungen auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit hat.

Die berechneten Werte werden in Formel 1.29 eingesetzt und es ergibt sich für den direkten Prozess eine Spin-Gitter-Relaxationszeit von:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_{1_{direct}}} &\approx \frac{\mu_0^2 \mu_B^4 \nu^2 \pi k_B}{2 \hbar^2 r_0^6 v_0^5 \rho} \cdot T \\
 &= \frac{(4\pi \cdot 10^{-7})^2 \cdot (9.27 \cdot 10^{-24})^4 \cdot (1.4 \cdot 10^{10})^2 \cdot \pi \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot (1.05 \cdot 10^{-34})^2 \cdot (2.64 \cdot 10^{-10})^6 \cdot (3.911 \cdot 10^3)^5 \cdot (3.213 \cdot 10^3)} \\
 &= 1.3544 s^{-1} \\
 &\rightarrow T_{1_{direct}} = 0.738 s
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

Dieser Wert übersteigt den gemessenen bei weitem, weshalb der direkte Prozess bei Raumtemperatur in Bismut-dotiertem Silizium vernachlässigbar klein ist. Die Relaxationszeit für den indirekten Prozess ergibt sich nach Formel 1.30 von

Waller [13] zu:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_{1_{indirect}}} &\approx \frac{163\mu_0^2\pi^2}{\pi^2\rho^2v_0^{10}} \left(\frac{\mu_B}{r_0^3}\right)^2 \int_0^{\frac{k_B\theta_D}{h}} \frac{\nu^6 e^{\frac{h\nu}{k_B T}} d\nu}{(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1)^2} \\
&= \frac{163 \cdot (4\pi \cdot 10^{-7})^2 \cdot (9.27 \cdot 10^{-24})^4}{(3.213 \cdot 10^3)^2 \cdot (3.911 \cdot 10^3)^{10} \cdot (2.64 \cdot 10^{-10})^6} \cdot 3.55 \cdot 10^{89} \\
&= 0.2306 \cdot 10^3 s^{-1} \\
&\rightarrow T_{1_{indirect}} = 4.34 ms
\end{aligned} \tag{2.11}$$

(Das Integral wurde numerisch mithilfe von Splineinterpolation in einem logarithmischen Grid berechnet (Skript: siehe Anhang A.2).)

Dieser Wert ist erstaunlich nahe am Experiment, wenn bedacht wird, dass zur Ermittlung der Formel (1.30) viele Näherungen gemacht wurden. Ob die Abweichung vom experimentellen Wert aufgrund der gemachten Näherungen oder der Existenz eines konkurrierenden Prozesses resultiert, lässt sich an dieser Stelle nicht entscheiden.



# Kapitel 3

## Simulation einer Si-Oberfläche an Luft

Da die vorhandenen Experimente zur Spin-Gitter-Relaxation an Luft ausgeführt wurden, wird untersucht, wie eine Silizium-Oberfläche sich in einer derartigen Umgebung verhält. Zuerst wird die minimale Schichtdicke des Systems ermittelt und anschließend die chemische Beschaffenheit einer derartigen Oberfläche untersucht. Dies geschieht für zwei Orientierungen der Oberfläche, nämlich in (100)- und (111)-Richtung, wobei eine (xyz)-Oberfläche jene ist, welche entsteht, wenn der Kristall so zerschnitten wird, dass die Oberflächennormale einen Richtungsvektor von (xyz) aufweist. Die Stapelfolgen sind ABCD für die (100)- und AABBC für die (111)-Oberfläche. Eine Aufsicht der beiden Oberflächen ist Abbildung 3.1 zu entnehmen.

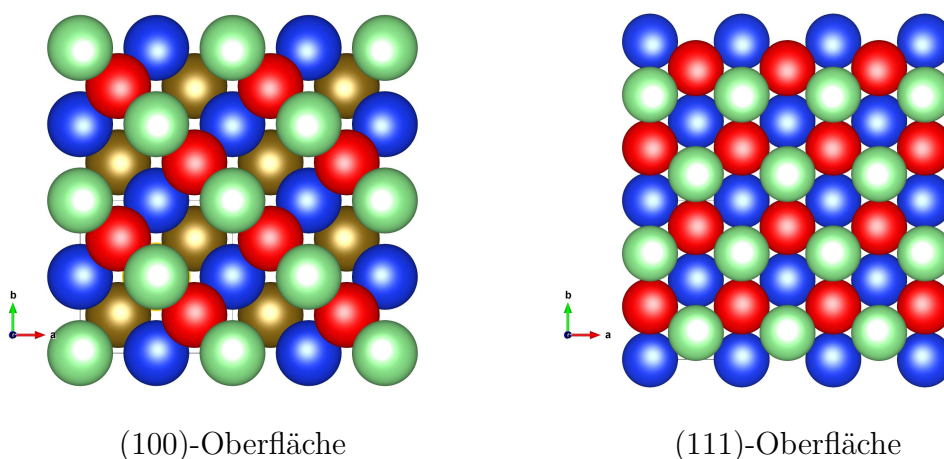


Abbildung 3.1: Darstellung der zu untersuchenden Oberflächen. Die Farbe gibt die Höhe der Atome wieder. Die Stapelfolge ist Grün-Rot-Blau-(Braun).

Wird ein Festkörper entlang einer Ebene geteilt, werden Bindungen getrennt

(es entstehen sogenannte dangling-bonds), welche in einer Oberflächenrekonstruktion abgesättigt werden. Dies kann durch eine Neuordnung der oberflächennahen Schichten geschehen oder durch das Anlagern von Fremdatomen. Eine reine Silizium (111)-Oberfläche weist eine komplizierte 7x7-Oberflächenrekonstruktion auf, welche aufgrund der hohen Zahl an Atomen in dieser Superzelle nicht simuliert wird, da damit ein enormer Rechenaufwand einhergehen würde. Es wird hingegen versucht mit einem möglichst einfachen Modell die Größenordnung der Spin-Gitter Relaxation durch die geschilderten Phononenwechselwirkungen zu erklären. Diese Vorgangsweise findet dadurch Rechtfertigung, dass durch die Luftmoleküle eine Veränderung der Oberfläche induziert werden kann. Dieser Fall wird in den nachfolgenden Simulationen untersucht.

In der Literatur( [15, Seite 53], [16]) finden sich viele Oberflächenkonstellationen, welche sich mit den in Luft vorhandenen Molekülen ergeben können, wobei die wahrscheinlichste Absättigung durch Bildung einer mit H oder OH passivierten Siliziumdioxid ( $SiO_2$ )-Schicht vonstatten geht.

### 3.1 Ermittlung der notwendigen Schichtdicke

Beim der Simulation einer Siliziumoberfläche durch einen periodischen Slab ergeben sich automatisch zwei Oberflächen pro Einheitszelle, weil die Struktur aus Wiederholungen ebendieser aufgebaut wird und somit die unterste und die oberste Schicht nicht abgesättigte Orbitale aufweisen. Um die Ladungs- und Energieverschiebungen dieser Anordnung abschätzen zu können, ist die notwendige Mindestanzahl an Siliziumschichten zu ermitteln, ab der die Positionen der mittleren Atome unverändert bleiben und deren Elektronen eine Bulk-ähnliche Zustandsdichte aufweisen. Dieser Schritt wird unternommen, damit der Übergang von der Oberfläche zum Bulk simuliert werden kann. In den nachfolgenden Berechnungen wird die Anzahl an Siliziumschichten soweit erhöht, bis die mittlere Schicht Bulk-ähnliche Zustände aufweist. Zur Erstellung der Einheitszellen wurden zwei Fortran-Programme verfasst, welche den Aufbau einer Oberfläche mit x-Schichten Silizium erledigen. Der Programmcode ist Anhang A.3 und A.4 zu entnehmen. Die Berechnungen erfolgen dergestalt, dass die untere Hälfte des Systems bei der Relaxation die fixen Bulk-ähnlichen Positionen aufweist und die Atome der oberen Hälfte frei beweglich sind. Um eine genaue Zustandsdichte zu erhalten, wird in einer zweiten statischen Berechnung die exakte Ladungsdichte mit ei-

ner kleinen Anzahl von K-Punkten berechnet und anschließend in einer dritten Simulation die Zustandsdichte bei festgehaltenen Atompositionen und fixer Ladungsverteilung mit einem dichten K-Netz ermittelt. Da die Struktur in Richtung der Oberfläche nicht wiederholt werden soll und somit das Bloch Theorem in diese Richtung nicht gültig ist, werden 2-dimensionale K-Netze zur Beschreibung der Brillouin-Zone verwendet. Die Berechnung erfolgt mithilfe des PBE-Funktional. Ein bash-Skript zur Berechnung dieser Strukturen am VSC3 ist Anhang A.5 zu entnehmen.

Die folgende Abbildung zeigt, wie sich die Zustandsdichte der Mittelebene mit zunehmender Anzahl an Schichten verändert:

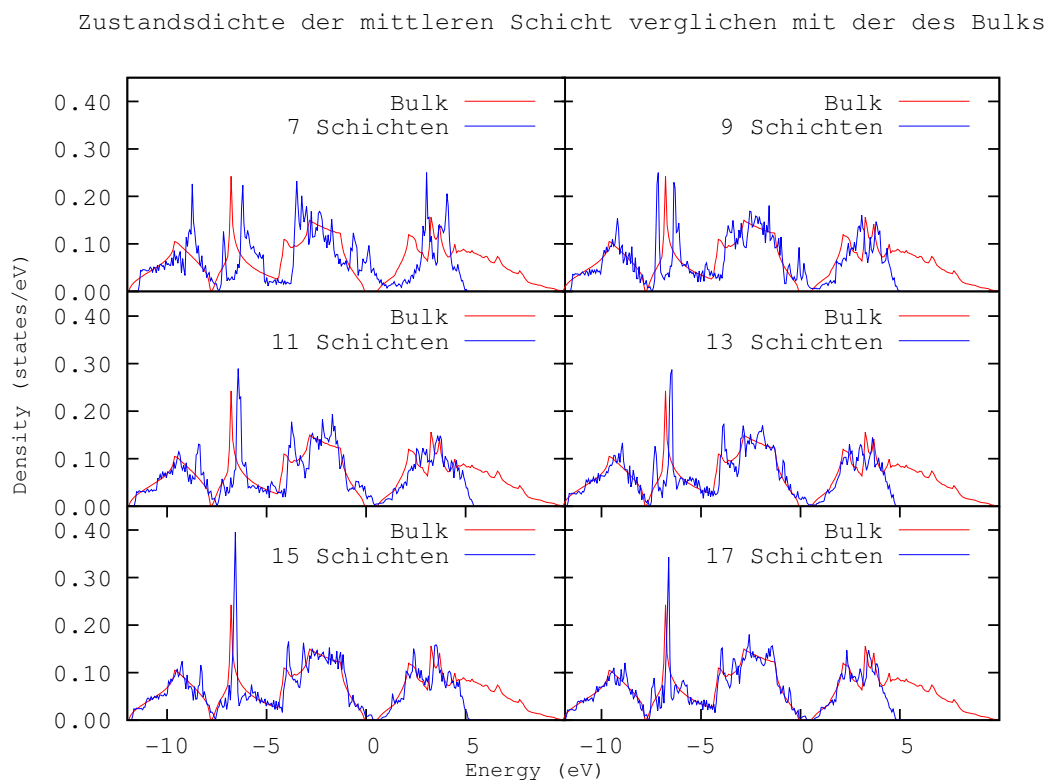


Abbildung 3.2: Veränderung der Zustandsdichte der mittleren Schicht mit zunehmender Anzahl an Silizium-Schichten für (100)-Silizium

Wie die obige Abbildung illustriert, ist es für eine akkurate Beschreibung der (100)-Oberfläche notwendig, mit einer Mindestanzahl von 11 Schichten zu rechnen, wobei im Falle einer Verunreinigung mit Bismut eine noch höhere Zahl von Schichten vorzuziehen ist, damit die Positionen der Bismut-Atome breiter variiert werden können und die Dotierungskonzentration verringert wird. Zur Ermittlung der Oberfläche wird somit mit 11 und zur Simulation des gedopten Falles mit 17 Schichten gerechnet.

Zustandsdichte der mittleren Schicht verglichen mit der des Bulks

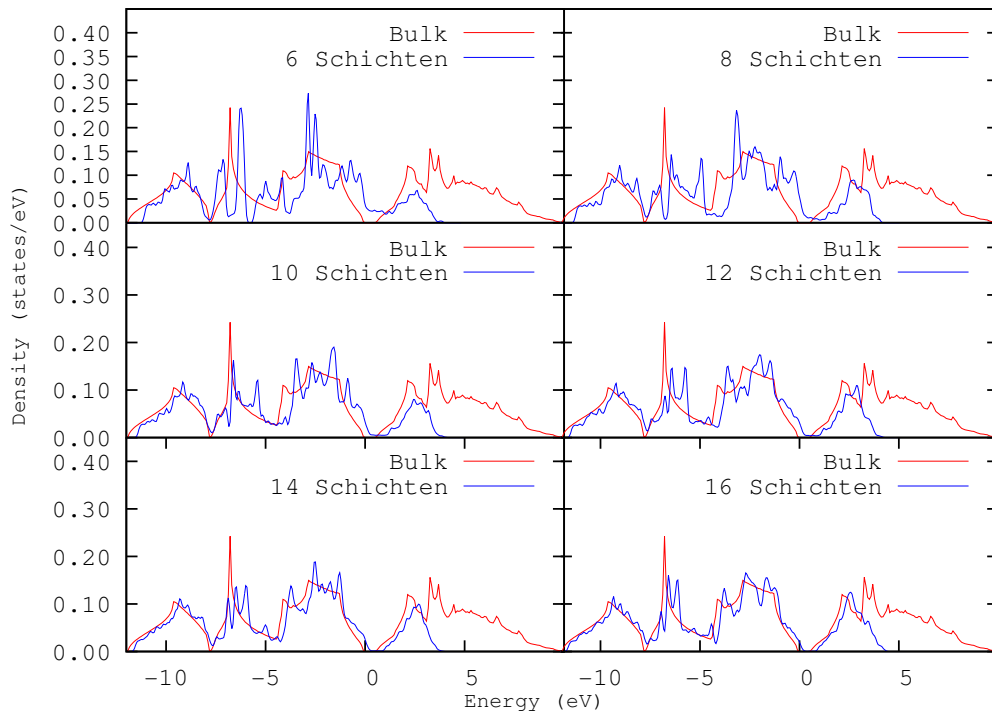


Abbildung 3.3: Veränderung der Zustandsdichte der mittleren Schicht mit zunehmender Anzahl an Silizium-Schichten für (111)-Silizium

Die selbe Vorgangsweise wird ebenso für die in (111)-ausgerichtete Oberfläche vorgenommen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist Abbildung 3.3 zu entnehmen:

Es zeigt sich, dass in (111)-Richtung mit einer Mindestanzahl von 14 Schichten gerechnet werden sollte, da in dieser Konstellation die Atome der mittleren Schicht die Zustandsdichte des Bulks aufweisen.

## 3.2 Chemische Zusammensetzung einer (100) Silizium-Oberfläche an Luft

Damit die chemische Zusammensetzung einer Silizium-Oberfläche an Luft festgestellt werden kann, werden die in der Literatur gefundenen Absättigungen der dangling-bonds nachgerechnet, um zu ermitteln, welche die energetisch günstigsten und somit wahrscheinlichsten Anordnungen sind.

### 3.2.1 Monatomare Absättigung der Silizium Oberfläche

Um Einsicht in das Verhalten der Bismut-Atome in Silizium zu erhalten, wird versucht mit möglichst einfachen Oberflächenkonstellationen zu hantieren, weshalb diese in aufsteigender Komplexität untersucht werden. Zuerst werden Silizium-Oberflächen betrachtet, deren dangling-bonds mithilfe von Sauerstoff abgesättigt werden. Weil Sauerstoff in Luft hauptsächlich in molekularer Form als  $O_2$  vorliegt, wird berechnet, ob Sauerstoff sich leichter in molekularer, oder in atomarer Form an Silizium bindet. Die folgenden Oberflächen-Konstellationen mit Sauerstoff werden gerechnet, um den energetisch günstigsten Fall zu ermitteln, wobei immer mit 11 Si-Schichten gerechnet wird. Die Parameter der VASP-Input Files werden für alle Berechnungen gleich gewählt, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können:

$\{ENCUT = 500eV(\text{Sauerstoff} - \text{Default} = 400eV), ISPIN = 2, ISMEAR = 0, SIGMA = 0.01\}$  für LDA und PBE Rechnungen und  $\{ENCUT = 400eV, ISPIN = 2, ISMEAR = 0, SIGMA = 0.1\}$  für HSE06 Rechnungen.

Die Ergebnisse sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Es zeigt sich, dass die günstigste Konstellation unter den Betrachteten jene ist, in welcher sich Sauerstoff direkt oberhalb der Siliziumoberflächenatome befindet. Es ist bei der durchgeführten Berechnung noch zu beachten, dass in den Fällen, welche mit atomarem Sauerstoff gerechnet wurden, noch die Energie eines freien  $O_2$ -Moleküls berücksichtigt werden muss, welche mit den gegebenen Parametern im Falle des Triplett Systems -9.86 eV und beim Singulett System -8.73 eV betragen (-13.97 eV für HSE06-Rechnungen). Werden diese Energien berücksichtigt, ergibt sich als günstigste Konstellation diejenige, in welcher sich dissoziierter Sauerstoff an der Oberfläche anlagert. Aus diesem Grunde werden die komplexeren Oberflächen ebenfalls mit atomarem Sauerstoff abgesättigt und die Bindung eines Sauerstoffmoleküls an Siliziumatome nicht weiter untersucht. Um die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche abschätzen zu können, ist es notwendig, die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche zu analysieren. Dies geschah für jede Konstellation und soll an diesem Punkt in einem instruktiven Beispiel illustriert werden. Die Analyse erfolgt immer anhand der Zustandsdichte der einzelnen Atome, welche erhalten wird, indem VASP-runs mit LORBIT=11 durchgeführt werden.

Anhand des Sauerstoff-Moleküls an der Oberfläche (Konstellation 4 in Tabelle 3.1) soll gezeigt werden, wie sich die Bindungen qualitativ ermitteln lassen: Es wer-

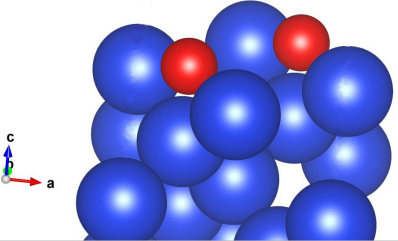
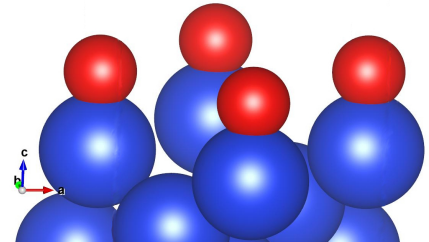
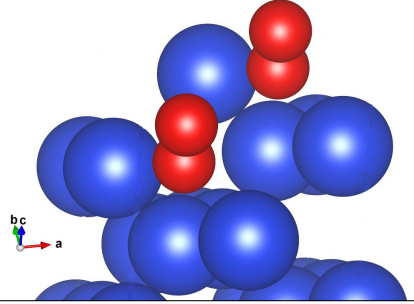
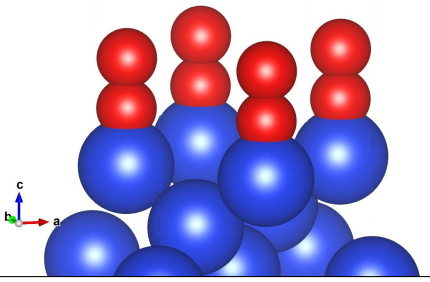
Oberflächenkonstellation	Energie der relaxierten Konstellation
	GGA: -125.77 eV LDA: -138.49 eV HSE06 (on top): -147.50 eV
	GGA: -126.97 eV LDA: -139.05 eV HSE06 (on top): -148.96 eV
	GGA: -131.29 eV LDA: -144.16 eV HSE06 (on top): -156.21 eV
	GGA: -132.44 eV LDA: -145.98 eV HSE06 (on top): -160.75 eV

Tabelle 3.1: Vergleich unterschiedlicher Sauerstoff-Oberflächen. Die Siliziumatome sind blau und die Sauerstoffatome rot gefärbt.

### Vergleich der Zustandsdichten

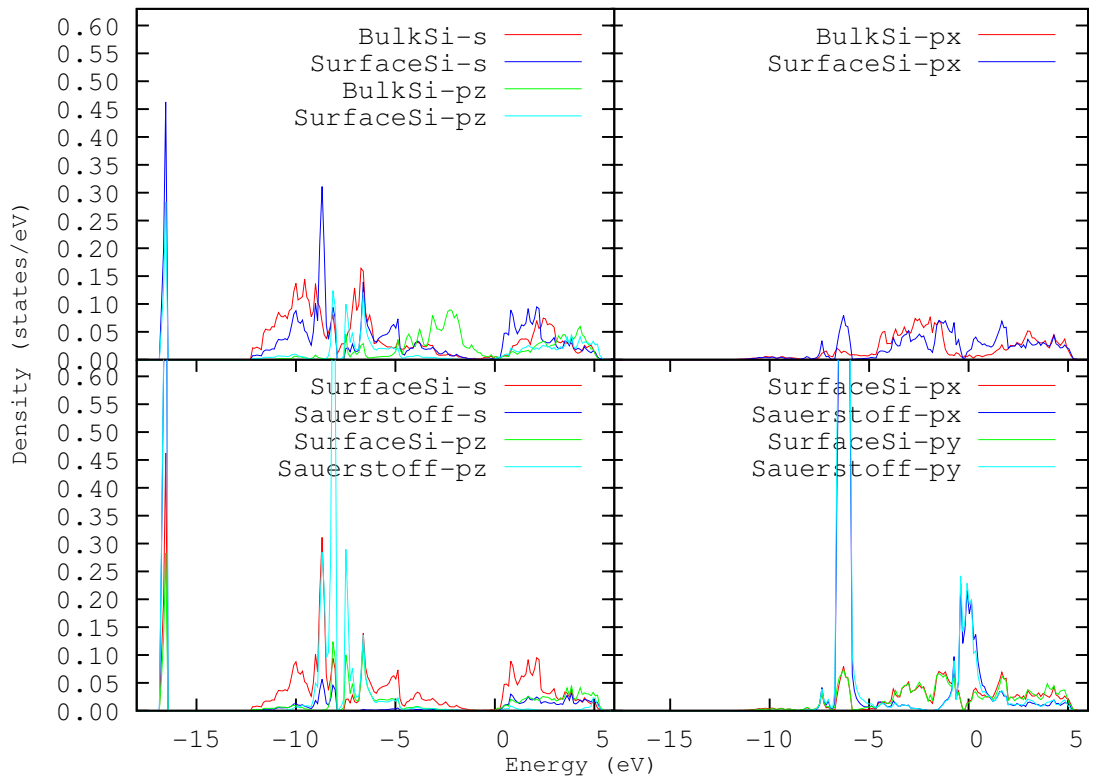


Abbildung 3.4: Illustration der Bindungsverhältnisse anhand der Zustandsdichten der einzelnen Orbitale.

den die Zustandsdichten der beteiligten Bindungspartner in ihrer ursprünglichen Konstellation berechnet (Sauerstoff - molekular, Silizium - Bulk) und anschließend mit der vorliegenden Oberflächenkonstellation verglichen. Bindungen liegen vor, sofern sich die Zustandsdichten stark überlagern, weil sich die Elektronen in diesem Fall im selben energetischen Zustand befinden.

Wie Abbildung 3.4 zeigt, ergibt sich für die s- und pz-Orbitale des Oberflächensiliziums ein großer Überlapp mit den s- und pz-Orbitalen des Sauerstoff, woraus sich schließen lässt, dass diese eine Bindung eingehen. Da die Konstellation bezüglich der z-Achse Drehsymmetrie aufweist, sind die px- und py-Orbitale ident. Der Überlapp zwischen diesen Orbitalen ist gering, sodass diese weniger stark zur Bindung beitragen und ihre molekulare Form behalten. Wird die Zustandsdichte der zweiten Schicht Silizium betrachtet, stellt man fest, dass deren px- und py- Orbitale mit jenen der ersten Silizium-Schicht stark überlappen, sodass diese Elektronen in der zweiten Schicht abgesättigt werden. Dadurch, dass sich sehr starke Bindungen ergeben, weist die dritte Schicht unterhalb der Oberfläche be-

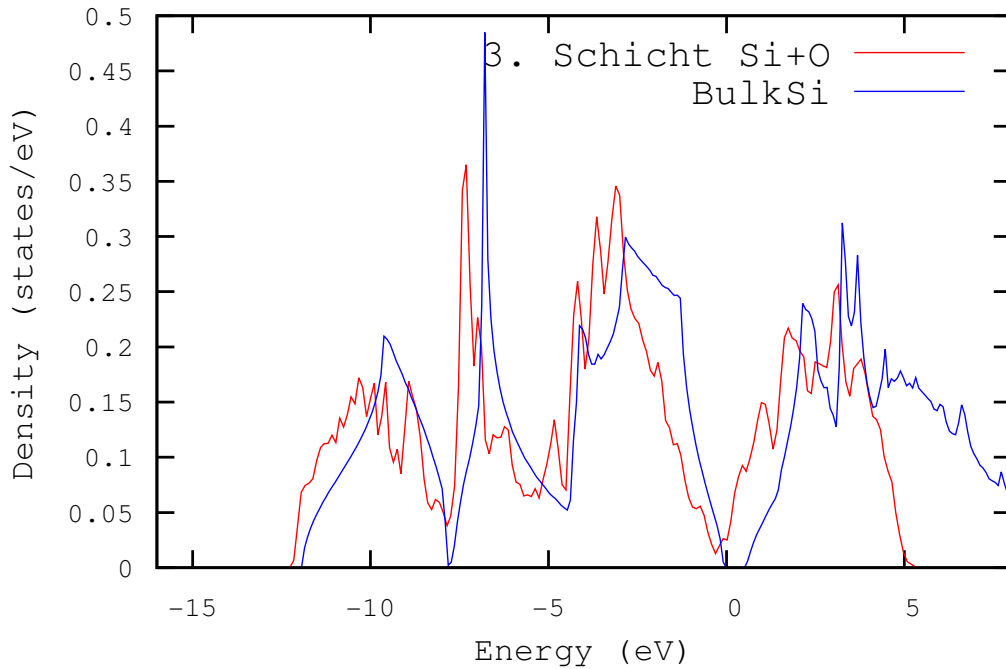


Abbildung 3.5: Die Abbildung zeigt, dass durch die Absättigung der dangling-bonds bereits die 3. Schicht unter der Oberfläche Bulk-ähnliche Zustandsdichten aufweist.

reits eine Bulk-ähnliche Zustandsdichte auf, wobei das Gap verschwunden ist, weil durch die spezielle Oberflächenkonstellation Zustände im Gap induziert werden. Dies weist darauf hin, dass die betrachtete Silizium-Oberflächenkonstruktion nur wenige Schichten unter der Oberfläche beeinflusst.

### 3.2.2 Komplexere (100) Oberflächen

Nachdem die einfachsten Oberflächen untersucht worden sind, wird die Komplexität der Konstellationen erhöht und es werden mehr Atome zur Betrachtung des Systems herangezogen. Es wird überprüft, ob es, wie in [15] geschildert, energetisch günstig ist, wenn sich Sauerstoff in die Silizium-Struktur einlagert. Hierfür werden die zuvor berechneten Konstellationen mit den nun zu untersuchenden verglichen, wobei zum richtigen Vergleich auch jene Energie mitberücksichtigt werden muss, welche etwaige noch in Luft vorhandene Moleküle in der Referenzkonstellation tragen. Wird zum Beispiel eine Konstellation, welche aus 24 Si-, 2 O- und 2 H-Atomen besteht untersucht, muss zum Vergleich mit jenen des vorherigen Abschnittes noch berücksichtigt werden, dass 2 H- und 2 Si-Atome



zusätzlich vorhanden sind, welche Energie in das System einbringen. Als Referenzkonstellation wird im Folgenden immer jene gewählt, in welcher 24 Si-, 4 O- und 2 H-Atome vorhanden sind. Es werden viele Oberflächenkonstellationen ausprobiert und die Ergebnisse der energetisch günstigsten Simulationen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Atome werden immer entweder direkt über die obersten Siliziumatome gesetzt, oder genau zwischen den Siliziumatomen. Es zeigt sich, dass die Simulationen besser vonstatten gehen, wenn die anfänglichen Positionen der Oberflächenatome größer als in der relaxierten Konstellation gewählt werden, weil im Falle zu kleiner Atomabstände anfänglich große Kräfte auf die Atome wirken, welche die Relaxation verlangsamen, sodass es in manchen Fällen zu gar keiner Relaxation kam oder der Algorithmus instabil lief. Die hier unternommenen Relaxationen geschehen also immer von großen anfänglichen Atomabständen aus, sodass die ionische Relaxation nach möglichst wenigen Schritten erfolgt. Da die Zustandsdichten der PBE-Rechnungen näher bei den HSE-Rechnungen lagen und alle Funktionale dieselben energetischen Trends aufwiesen, werden die komplexeren Oberflächen nur noch mit dem PBE (GGA)- und dem HSE06-Funktional berechnet.

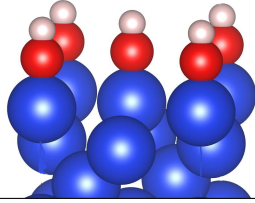
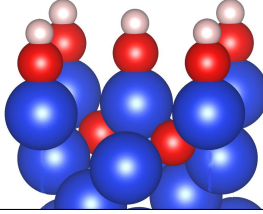
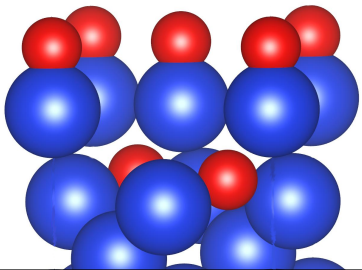
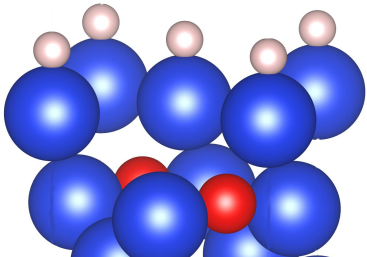
Oberflächen-konstellation	Atome oberhalb Energie (eV)	Atome in den Lücken Energie (eV)
	GGA: -154.44 HSE(on top): -183.22	GGA: -152,37 HSE(on top): -180.12
	GGA: -157.71 HSE (on top): -186.26	GGA: -157.06 HSE (on top): -184.94
	GGA: -155.77 HSE(on top): -183.59	GGA: -155.69 HSE(on top): -183.40
	GGA: -149.27 HSE(on top): -177.33	GGA: -151.91 HSE(on top): -179.93

Tabelle 3.2: Vergleich der komplexeren Oberflächenkonstellationen: Farbe der Atome: Si-blau, O-rot, H-pink. Die Energien sind bezogen auf die Referenzkonstellation mit 24 Si-Atomen, 4 O-Atomen und 2 H-Atomen.

Es stellt sich heraus, dass es energetisch am günstigsten ist, wenn sich Sauerstoff ins Silizium einlagert und sich eine OH-Schicht an der Oberfläche festsetzt und zwar dergestalt, dass das OH-Molekül sich direkt oberhalb der Oberflächen-siliziumatome befindet. Simulationen mit dieser Konstellation sollten dem Experiment am nächsten kommen, wobei angemerkt sei, dass sich an Luft eine weitaus dickere  $SiO_2$ -Schicht bilden wird (5-20 Å nach einigen Tagen gemäß [15]). Da Rechnungen in einem derart großen System lange Rechenzeiten aufweisen, wird in dieser Arbeit untersucht, ob sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit mit kleineren Systemen modellieren lässt. In Anbetracht des experimentellen Setups, ist die magnetische Struktur des ungedopten Materials interessant, da vorhandene

magnetische Momente mit dem ungepaarten Spin des Bi s-Elektrons wechselwirken könnten und somit die Spin-Spin-Relaxation die Spin-Gitter-Relaxation dominieren würde. Es zeigt sich, dass in dieser Oberflächenkonstellation keine magnetischen Momente ausgerichtet werden.

### 3.3 Chemische Zusammensetzung einer (111)-Oberfläche an Luft

Verglichen mit der (100)-Oberfläche weist eine (111)-Oberfläche eine höhere Dichte der Oberflächenatome auf. Im Vakuum werden die dangling-bonds durch eine  $7 \times 7$  - Oberflächenrekonstruktion abgesättigt (siehe Abbildung). Dieser Tatsache zum Trotz wird diese Rekonstruktion hier nicht simuliert, da damit eine Komplexität erreicht würde, welche eine Simulation der Oberfläche an Luft und die erwünschte Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit unmöglich machen würde.

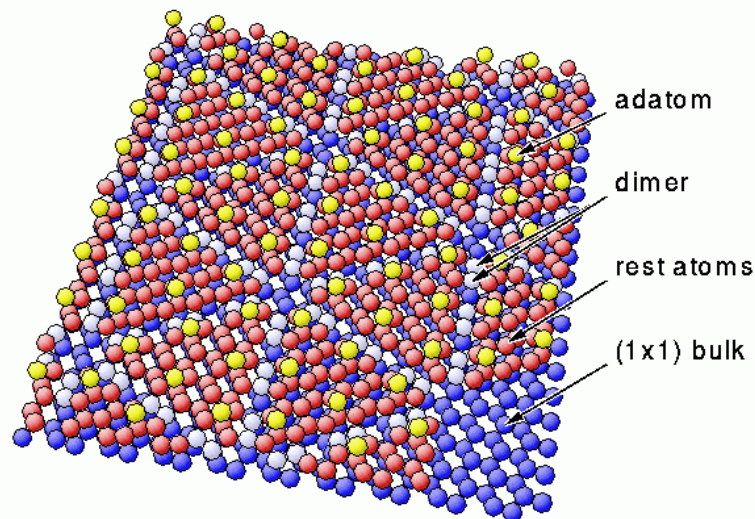


Abbildung 3.6: Darstellung der  $7 \times 7$  Rekonstruktion der (111)-Oberfläche: es ist schön ersichtlich, dass zur Beschreibung dieser Konstruktion viele Atome in der Einheitszelle von Nöten wären, weshalb hier ein anderer Weg beschritten werden muss. Die Abbildung wurde von <http://nanowiz.tripod.com/sisteps/si111.htm> entnommen.

Es wird hingegen wie im vorherigen Abschnitt vorgegangen und nur eine kleine Zelle verwendet, da davon ausgegangen wird, dass die Luftmoleküle die Gestalt der Oberfläche entscheidend beeinflussen und die Rekonstruktion unter Fremda-

tomen anders gestaltet sein wird. Der Vorteil dieser Vorgangsweise besteht in den kürzeren Rechenzeiten, welche es gestatten eine breitere Palette an Oberflächen simulieren zu können. Es werden ähnliche Oberflächenkonstellationen, wie in Abschnitt 3.2 untersucht. Die Berechnungen erfolgen mit denselben Parametern, da diese befriedigende Ergebnisse lieferten. Die (111)-Oberflächen werden nur mit dem PBE-Funktional berechnet, weil Ergebnisse, welche mit diesem erhalten wurden, mit den HSE06-Berechnungen übereinstimmten und zur Bestimmung der Oberflächenkonstellationen nur die Energiewerte benötigt werden. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Energiewerte sind auf eine Konfiguration mit 24 Si-, 4 O- und 2 H-Atomen bezogen. Die zwei oberen Zeilen illustrieren die Positionen der Oberflächenatome, wobei in der linken Spalte die Atome direkt über das oberste Siliziumatom platziert wurden und in der rechten Spalte dazwischen. Bei den komplexen Konstellationen wird immer nur einer der beiden Fälle dargestellt.

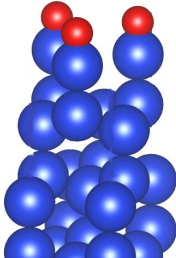
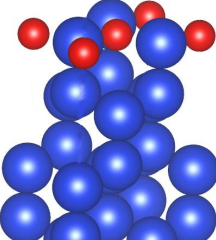
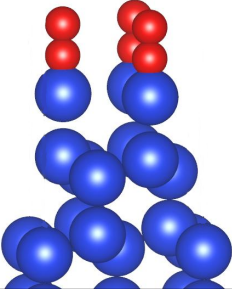
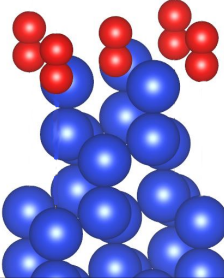
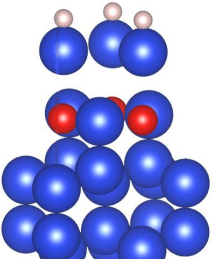
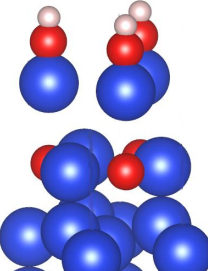
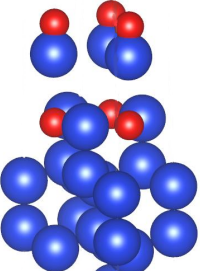
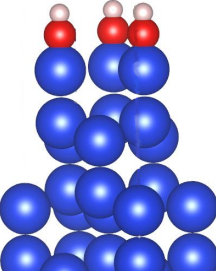
Oberflächenkonstellation	Energie (eV)	Oberflächenkonstellation	Energie (eV)
	-152.45		-151.76
	-147.35		-147.85
	oben: -147.37 zwischen: -140.58		oben: -154.62 zwischen: -152.34
	oben: -153.62 zwischen: -155.53		oben: -152.19 zwischen: -150.11

Tabelle 3.3: Vergleich der (111)-Oberflächenkonstellationen

Wie aus Tabelle 3.3 hervorgeht, ist es auch in (111)-Richtung energetisch günstiger, wenn Sauerstoff in die oberen Schichten eindringt und mit weiteren Oberflächenfremdatomen die dangling-bonds absättigt. Es wird festgestellt, dass die (111)-Oberfläche eine besonders ausgeprägte Affinität zur Sauerstoffabsättigung aufweist, da die energetisch günstigste Konstellation jene ist, bei welcher

sich Sauerstoff zwischen den Silizium-Atomen ansiedelt. Verglichen mit allen anderen simulierten Konstellationen, ist dies auch der einzige Fall, bei dem es für die absättigenden Atome und Moleküle günstiger ist, sich zwischen den Siliziumatomen zu positionieren, als über diesen. Dies wird daran liegen, dass diese Konstellation die größte Ähnlichkeit zur  $SiO_2$ -Struktur aufweist, welche in [15] als die in der Natur anzutreffende Oberflächenkonstellation angeführt ist.

# Kapitel 4

## Bismut-gedopte

## Siliziumoberflächen an Luft

Nachdem im vorherigen Kapitel herausgefunden wurde, wie eine Siliziumoberfläche an Luft beschaffen sein könnte, soll nun untersucht werden, wie sich eine solche unter Dotierung mit Bismut verhält. Die erreichbaren substitutionellen Dotierungskonzentrationen liegen im Bereich von  $\approx 10^{20}/\text{cm}^3$  (gemäß [17]), was umgerechnet  $10^{-4}/\text{\AA}^3$  ergibt. Die Größen der bisher simulierten Zellen betragen  $406 \text{\AA}^3$  für die (100)-Oberfläche mit 11 Si-Schichten und  $466 \text{\AA}^3$  für die (111)-Oberfläche mit 12 Si-Schichten. Pro Einheitszelle wäre somit im Experiment mit  $\approx 0.05$  Bi-Atomen zu rechnen. Diese geringe Konzentration lässt sich mit den gegebenen Ressourcen nicht simulieren, weshalb die hier angestellten Berechnungen einen überdotierten Fall darstellen. Die Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit erfolgt analog zu jener im Bulk-Fall, sodass der folgende Weg zu beschreiten ist: Zuerst ist zu ermitteln, an welchen Positionen sich das Bismut Atom am wahrscheinlichsten befinden wird. Anschließend muss ermittelt werden, welches Elektron nicht an den Bindungen teilnimmt und somit ungepaart ist, da sich nur dieses aufgrund des Pauli-Prinzips in einem externen Magnetfeld ausrichten kann. Mithilfe dieser Information wird die Larmorfrequenz berechnet. Anschließend ist die Schallgeschwindigkeit zu ermitteln, um Aussagen über die Spin-Gitter-Relaxationszeit treffen zu können.

### 4.1 Ermittlung der Position des Bi-Atoms

In Kapitel 2 wurde ermittelt, dass es für Bi-Atome energetisch ungünstig ist, in Clustern aufzutreten. Deshalb wird zur Ermittlung der Positionen der Bi-

Atome nur ein einziges Bi-Atom betrachtet. Um die Dotierungskonzentration etwas zu verringern, wird mit einer erhöhten Schichtdicke von 17 Si-Atomen in einer (100) Oberfläche gerechnet. Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit abschätzen zu können, wird in ersten Simulationen das energetisch günstigste Ergebnis der monoatomaren Abstättigung der dangling-bonds verwendet. Die Berechnungen erfolgen dergestalt, dass die gedoppte Konstellation relaxiert wird, wobei das Volumen und die Form der Zelle bei der Relaxation verändert werden können, was mit Hilfe des Flags (ISIF=3) erreicht wird. Diese Einstellung wird deshalb gewählt, weil ein Bismut Atom einen größeren Wigner-Seitz-Radius aufweist, als ein Silizium-Atom, sodass es zu Volumsverzerrungen kommen könnte. Die Parameter der Berechnungen und eine simulierte Zelle sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

Die Berechnungen ergeben, dass sich die Abstände zwischen den Bismut und Siliziumatomen aufgrund des großen Wigner-Seitz-Radius des Bi-Atoms von  $2.36 \text{ \AA}$  auf  $2.65 \text{ \AA}$  vergrößern, sodass sich die Abstände der benachbarten Siliziumatome zu deren Nachbarn verringern. Wird das Bismutatome an einer Zwischenstelle eingebracht, ergeben sich nach wenigen Schritten äußerst hohe Energien und es wird keine stabile Konstellation gefunden. Die Richtigkeit der Simulationen wird experimentell gestützt, da White et al. [18] mithilfe der Rutherford-Backscattering Spektroskopie beobachteten, dass sich Bismut in Silizium an substitutionellen Positionen befindet. Weitere Berechnungen ergeben, dass ein Silizium-Atom, welches nahe an der Oberfläche an einer Zwischenstelle platziert wird, an die Oberfläche wandern wird, weil eine derartige Konstellation geringere Energien aufweist. Dieser sogenannte push-out wurde während des Annealings mit Lasern oder Elektronenstrahlen experimentell gefunden ([19], [20, p.59]). Es stellt sich heraus, dass ein substitutionelles Bismut-Atom mehrere Schichten unter der Oberfläche die geringste Energie nach sich zieht, sofern es im Festkörper eingebunden werden muss (ein freies Bismut Atom mit einer Fehlstelle wäre energetisch noch günstiger). Die Energiebilanzen sprechen also dafür, dass das Bismut-Atom sich nicht an der Oberfläche aufhalten, sondern eine Fehlstelle im Bulk besetzen wird. Zur selben Erkenntnis gelangten C.D. Weis et al. mithilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [21]. Die Betrachtung der (111)-Oberflächen liefert dieselben Resultate. Die Simulationen beider Oberflächen ergeben somit als Aufenthaltsort der Bismutatome vorzugsweise Bulk-ähnliche Umgebung. Bezüglich der Spin-Gitter-Relaxationszeit sind somit die in Kapitel 2 erhaltenen Ergebnisse zu erwarten.



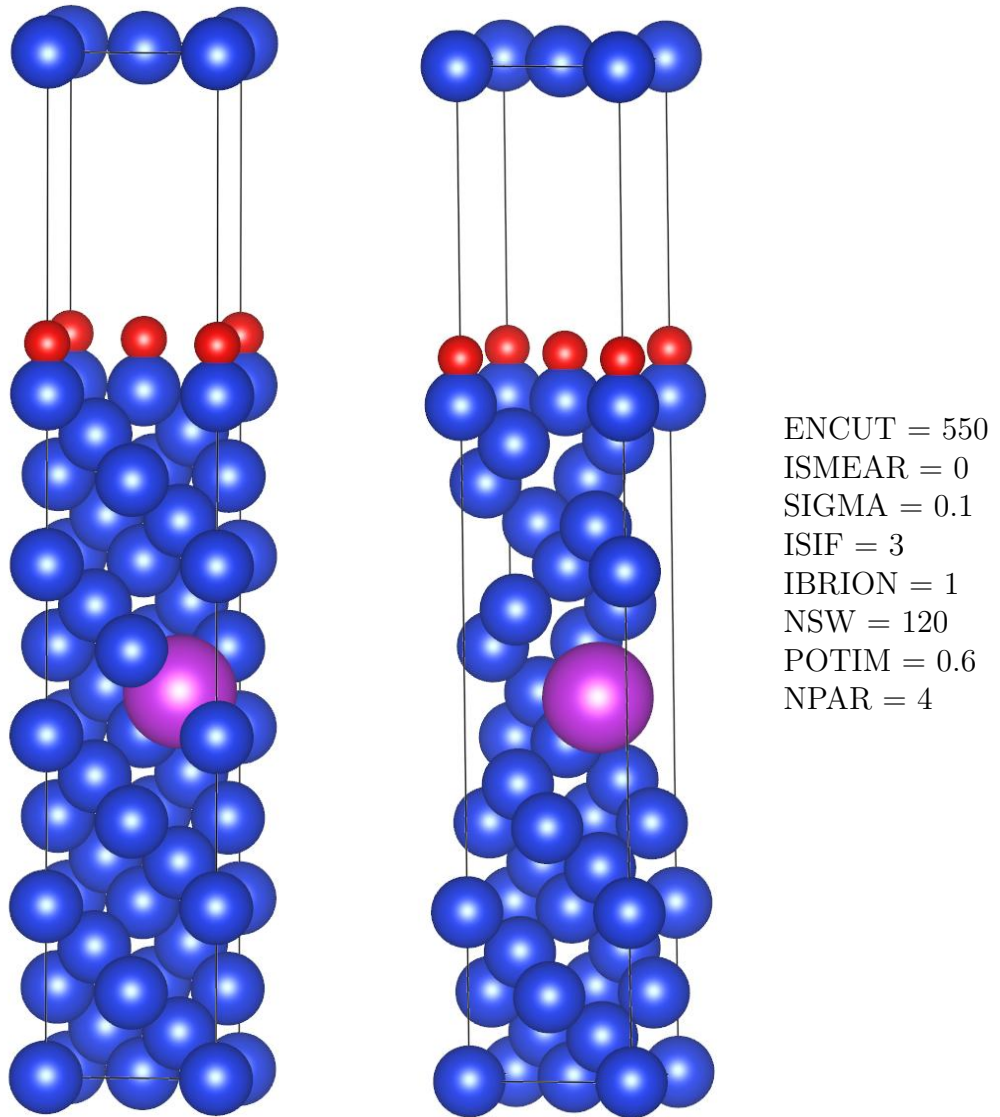


Abbildung 4.1: Anfangs- und Endkonstellation einer Relaxation der Bi-dotierten Si-Oberfläche. Das Bismutatom ersetzt ein Siliziumatom und ist somit substitutionell. (O-rot, Si-blau, Bi-violett)

# Kapitel 5

## Konklusio

In dieser Arbeit wurden einige experimentell gefundene Ergebnisse mithilfe der Dichtefunktionaltheorie gestützt: Es wurde ermittelt, dass Bismut sich im Bulk, sowie an der Oberfläche an substitionellen Stellen befindet und sich die Umgebung durch den großen Wigner-Seitz-Radius stark verändert, was eine hohe Dotierungskonzentration schwierig macht [18–20]. Die Beschaffenheit einer Siliziumoberfläche an Luft wurde gemäß Literaturvorschlägen analysiert und es wurde als energetisch günstigste Oberflächenkonstellation jene gefunden, in welcher Sauerstoff sich unter der Oberfläche einlagert, was sich mit den experimentellen Befunden deckt, dass sich an einer Siliziumoberfläche eine Siliziumdioxidschicht bildet [15]. Die Beobachtung, dass Bismutatome sich vorwiegend in Bulk-ähnlicher Umgebung aufhalten und knapp unter der Oberfläche nach außen wandern, bzw. mit den Oberflächenatomen reagieren wurde in den Simulationen ebenfalls nachvollzogen. Die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten für einen direkten und einen indirekten Prozess wurden nach den Betrachtungen von Waller [13] für den Bulk-Fall berechnet. Da sich Bismut nicht in oberflächennahen Schichten aufhält, wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit für die untersuchten Prozesse in einem dünnen Slab nicht wesentlich von jener im Bulk abweichen.

# Anhang A

Im Zuge dieser Arbeit wurden einige selbst verfasste Programme verwendet, deren Programmcode hier ersichtlich ist:

## A.1 Ermittlung der Steigungen aus den Phonondispersionen

Die Schallgeschwindigkeit wurde mithilfe des folgenden Python-Skripts ermittelt.

```
1 import os
2 import numpy as np
3
4 x = []
5 y = [[], [], []]
6 #lies die Frequenzen aus einem File in Listen
7 for line in open("FREQ1", "r"):
8     x.append(float(line.split()[0]))
9     for i in range(3):
10        y[i].append(float(line.split()[i+1]))
11 #konvertiere die Daten in Arrays
12 x = np.array(x)
13 for i in range(3):
14    y[i]=np.array(y[i])
15 #bestimme einen Bereich in welchem die Frequenzen
16 #berechnet werden sollen
17 #G-X = 0 - 0.5
18 bereich = [0., 0.2]
19 x_calc = x[np.where((x>bereich[0]) & (x<bereich[1]))[0]]
20 y_calc = [[], [], []]
21 for i in range(3):
22    y_calc[i] = y[i][np.where((x>bereich[0]) & (x<bereich[1]))[0]]
23 #berechne die Regressionsgeraden und deren Steigung
24 k = []
25 d = []
26 for i in range(3):
27    k.append(np.polyfit(x_calc, y_calc[i], 1)[0])
28    d.append(np.polyfit(x_calc, y_calc[i], 1)[1])
29 x_ = np.linspace(bereich[0], bereich[1], 200)
30 y_ = [[], [], []]
31 for i in range(3):
```

```

32     y_[i]=k[i]*x_+d[i]
33 #Schreibe die Regressionsgeraden in ein File
34 g = open("lines","w")
35 for i in range(len(x_)):
36     g.write("%f%f%f%f\n" %(x_[i],y_[0][i],y[1][i],y[2][i]) )
37 g.close()
38 #Gib die Steigungen am Terminal aus
39 print k[0],k[1],k[2]

```

## A.2 Numerische Berechnung des Waller-Integrales

Die Berechnung des Waller-Integrales erfolgte mithilfe des folgenden Skriptes, wobei die Stützpunkte der Integration logarithmisch gewählt wurden.

```

1 import os
2 import numpy as np
3 from scipy.interpolate import UnivariateSpline
4 #Berechne h*kb/T
5 hkbt = 1.6*10**(-13)
6 #definiere den Integranden
7 def integrand(x,hkbt):
8     e = 2.71828182845904523536
9     return (x**6.*e**(hkbt*x))/(e**(hkbt*x)-1.)**2.
10 #Integriere mithilfe der Spline-Interpolation#
11 #und ueberpruefe das Ergebnis mithilfe steigender#
12 #Anzahl an Stuetzpunkten#
13 for steps in [100,1000,10000]:
14     v = np.linspace(0.,np.log(8.74*(10.**12.)),steps)
15     v = np.exp(v)
16     spl = UnivariateSpline(v,integrand(v,hkbt),k=3.)
17     a=spl.integral(1.,8.74*10.**12.)
18     print steps, a

```

## A.3 Fortran Skript zur Erstellung der (100)-Oberflächen

Das folgende Skript dient zum Aufbau von x Schichten einer beliebigen Diamantstruktur, deren Oberfläche in (100)-Richtung ausgerichtet ist.

```

1 program layer
2
3 implicit none
4
5 !hier ist die Anzahl der Schichten bei layers festzulegen!
6 integer :: layers=14,rest, wholes, i, beweglich
7 !Die Matrix A ist dazu da, um die Ortsvektoren auf die Einheitszelle zu!
8 !normieren, sodass keine Laenge groesser als 1 ist!
9 real, dimension(3,3) :: A = reshape( (/1.,0.,0., 0., 1., 0.&

```

```

10 |,0., 0., 0.16666/), (/3, 3/ )
11 |!Die positions Matrix erhaelt die Postionen der Atome, hier ist die!
12 |!Anzahl der Schichten nochmals einzugeben!
13 |real, dimension(3,1:2*14+1) :: positions
14 |real, dimension(3) :: shift = (/0.25,0.25,0.25/),skip = (/0.,0.,1./)
15 |!Die new_positions Matrix ist dazu bestimmt, die normierten!
16 |!Positionen darin zu speichern!
17 |real, dimension(3,1:2*14+1) :: new_positions
18 |!die Anzahl der beweglichen Schichten (von oben gezaehlt)!
19 |!kann hier eingegeben werden!
20 |beweglich = 11
21 |!in der folgenden Schleife werden die Atompositionen Schicht!
22 |!für Schicht kreiert und in der Positions Matrix gespeichert!
23 |do i = 1, layers
24 |     wholes = int(i/4)
25 |     if (mod(i,4) == 1) then
26 |         positions(:,1+8*wholes)=(/0.,0.,0./)+wholes*skip
27 |         positions(:,2+8*wholes)=(/0.5,0.5,0./)+wholes*skip
28 |     else if (mod(i,4) == 2) then
29 |         positions(:,3+8*wholes)=positions(:,1+8*wholes)+shift
30 |         positions(:,4+8*wholes)=positions(:,2+8*wholes)+shift
31 |     else if (mod(i,4) == 3) then
32 |         positions(:,5+8*wholes)=(/0.5,0.,0.5/)+wholes*skip
33 |         positions(:,6+8*wholes)=(/0.,0.5,0.5/)+wholes*skip
34 |     else if (mod(i,4) == 0) then
35 |         positions(:,7+8*(wholes-1))=positions(:,5+8*(wholes-1))+shift
36 |         positions(:,8+8*(wholes-1))=positions(:,6+8*(wholes-1))+shift
37 |     end if
38 | end do
39 |
40 | new_positions= matmul(A, positions)
41 | !Die Positionen werden abschliessend in ein File-geschrieben,!
42 | !sodass sie einfach in ein POSCAR eingegeben werden können!
43 | open(12, file='myoutput')
44 | do i=1,2*layers
45 |     if (i <= 2*(layers-beweglich)) then
46 |         write(12,*)new_positions(:, i), " _ _ _ _ _ _ _ _ F _ F _ F"
47 |     else
48 |         write(12,*)new_positions(:, i), " _ _ _ _ _ _ _ _ T _ T _ T"
49 |     end if
50 | end do
51 | end program

```

## A.4 Fortran Skript zur Erstellung der (111)-Oberflächen

Zur Berechnung der (111)-Oberflächen wurden relativ große Einheitszellen verwendet, welche mit dem folgenden Fortran-Programm erstellt wurden. Da diese Ausrichtung eine Stapelfolge von AABBC aufweist, ist der Parameter dieses Programmes die Anzahl der Doppelschichten.

```
1 | program layer111
```

```

2
3 implicit none
4 !doublelayers: Anzahl der erwuenschten Doppelschichten!
5 integer::doublelayers=9,rest , wholes , i , &
6 beweglich_double , nlines
7 !stauch_z gibt die Stauchung der z-Richtung an,
8 !um die z-Koordinaten der Positionen zu normieren
9 real :: stauch_z = 5.
10 !A... Matrix zur Umrechnung in gestauchte Koordinaten
11 real, allocatable :: A(:, :)
12 !Die Basisvektoren stehen in basis
13 !Die verlaengerten Basisvektoren zur Beschreibung
14 !in gestauchten Koordinaten stehen in der new_basis
15 real, dimension(3,1:4) :: basis , new_basis
16 !Die Positionen der kleinsten Einheitszelle werden
17 !in der File unit_positions bereitgestellt
18 !und in die unit_positions Matrix eingelesen
19 real, dimension(3,1:2*17) :: unit_positions
20 !Die positions Matrix wird die ungestauchten
21 !Positionen enthalten
22 real, allocatable :: positions (:, :)
23 real, dimension(3) :: skip = (/0.,0.,1./)
24 !Die new_positions Matrix wird die gestauchten
25 !Positionen enthalten
26 real, allocatable :: new_positions (:, :)
27
28 allocate(positions(3,1:4*doublelayers+1))
29 allocate(new_positions(3,1:4*doublelayers+1))
30 allocate(A(3,3))
31 A = reshape( (/1.,0.,0., 0., 1., 0.,0.,&
32 0., 1./stauch_z/), (/3, 3/) )
33 !Die Anzahl der beweglichen Doppelschichten
34 beweglich_double = 4
35
36 basis(:,1) = (/0.7070, 0.000, 0.000/)
37 basis(:,2) = (/0.0000, 1.224, 0.000/)
38 basis(:,3) = (/0.0000, 0.000, 1.732/)
39
40 new_basis=basis
41 new_basis(:,3) = new_basis(:,3)*stauch_z
42 !Finde heraus, wie viele Zeilen die unit_positions-
43 !File enthaelt
44 open(unit=11,file="unit_positions")
45 nlines = 0
46 DO
47 READ (11,*, END=10)
48 nlines = nlines + 1
49 END DO
50 10 CLOSE(11)
51 write(*,*) nlines
52 !Schreibe die Positionen in die unit_positions Matrix
53 open(unit=11,file="unit_positions")
54 do i = 1,nlines
55 READ (11,*) unit_positions(1,i), unit_positions(2,i), unit_positions(3,i)
56 write(*,*) positions(:,i), i

```

```

57 end do
58
59 open(unit=12, file="new_positions")
60 !Baue die Schichten mit aufsteigender z-Koordinate auf
61 do i = 1, doublelayers
62 positions(:,4*(i-1)+1) = unit_positions(:,4*mod((i-1),3)+1)+real((i-1)/3)*skip
63 positions(:,4*(i-1)+2) = unit_positions(:,4*mod((i-1),3)+2)+real((i-1)/3)*skip
64 positions(:,4*(i-1)+3) = unit_positions(:,4*mod((i-1),3)+3)+real((i-1)/3)*skip
65 positions(:,4*(i-1)+4) = unit_positions(:,4*mod((i-1),3)+4)+real((i-1)/3)*skip
66 write(*,*) (i-1)/3
67 end do
68 !Berechne die gestauchten Koordinaten und schreibe sie in ein Textfile
69 do i = 1,4*doublelayers
70 new_positions(:,i)=matmul(A,positions(:,i))
71 if (real(i)/4. <= doublelayers-beweglich_double) then
72 write(12,*) new_positions(:,i), "F_F_F"
73 else
74 write(12,*) new_positions(:,i), "T_T_T"
75 end if
76 end do
77
78 write(12,*)
79 !Schreibe die neue Basis in ein Textfile
80 do i = 1,3
81 write(12,*) new_basis(:,i)
82 end do
83 deallocate(positions, new_positions,A)
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93 end program

```

## A.5 typisches bash-script zum Rechnen am VSC3

Das folgende Skript illustriert, wie die Rechnungen am VSC3 durchgeführt wurden, wobei alle notwendigen Informationen über die VASP-files in den Bash-Skripten einsichtig sind, weil sie aus dem Terminal erstellt wurden.

```

1 #!/bin/sh
2 #SBATCH -J 7layerspure
3 #SBATCH -N 1
4 #SBATCH --tasks-per-node=16
5 #SBATCH --mail-type=END,FAIL
6 #SBATCH --mail-user=johannesgugler@hotmail.com
7
8 export I_MPI_PMI_LIBRARY=/cm/shared/apps/slurm/current/lib/libpmi.so
9
10 vaspbin="vasp.5.3.5_mkl_maxx"

```

```

11
12 INDIR=$PWD
13 VASP_DIR=$HOME/vasp_lib
14 WORKDIR="$GLOBAL/7Si_pure"
15 mkdir -p $WORKDIR
16 cd $WORKDIR
17 mkdir relax
18 cd relax
19 cat >INCAR <<!
20 System = (100) pure Si 7layers;
21 ENCUT = 500
22 ISMEAR = 0
23 SIGMA = 0.01
24 ISPIN = 2
25 IBRION = 1
26 NSW = 120
27 POTIM = 0.5
28 PREC = Accurate
29 PRECFOCK = Accurate
30 NPAR = 4
31 !
32 cat >KPOINTS <<!
33 K-Points
34 0
35 Monkhorst Pack
36 9      9      1
37 0      0      0
38 !
39 cat >POSCAR <<!
40 fccSi (100) surface
41 5.460000000000000
42 1.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
43 0.000000000000000 1.000000000000000 0.000000000000000
44 0.000000000000000 0.000000000000000 6.000000000000000
45 14
46 Selective dynamics
47 Direct
48 0.00000000 0.00000000 0.00000000 F F F
49 0.50000000 0.50000000 0.00000000 F F F
50 0.25000000 0.25000000 4.16666679E-02 F F F
51 0.75000000 0.75000000 4.16666679E-02 F F F
52 0.50000000 0.00000000 8.33333358E-02 F F F
53 0.00000000 0.50000000 8.33333358E-02 F F F
54 0.75000000 0.25000000 0.12500000 T T T
55 0.25000000 0.75000000 0.12500000 T T T
56 0.00000000 0.00000000 0.166666672 T T T
57 0.50000000 0.50000000 0.166666672 T T T
58 0.25000000 0.25000000 0.208333343 T T T
59 0.75000000 0.75000000 0.208333343 T T T
60 0.50000000 0.00000000 0.25000000 T T T
61 0.00000000 0.50000000 0.25000000 T T T
62 !
63 cp -p $HOME/NewPots_3.10.13/potpaw_PBE_52/Si/POTCAR $PWD/POTCAR
64 cp -p $HOME/vasp_lib/$vaspbin $PWD/vasp
65

```



```

66 srun -n $SLURM_NPROCS ./vasp
67 rm vasp
68 cd $WORKDIR
69 mkdir stat_selfcon
70 cp $WORKDIR/relax/* $WORKDIR/stat_selfcon/
71 cd stat_selfcon
72 rm INCAR KPOINTS POSCAR
73 mv CONTCAR POSCAR
74 cat >INCAR <<!
75 System = (100) pure Si 7layers;
76 ENCUT = 500
77 ISMEAR = 0
78 SIGMA = 0.01
79 ISPIN = 2
80 IBRION = -1
81 NSW = 0
82 NELMIN = 20
83 PREC = Accurate
84 PRECFOCK = Accurate
85 NPAR = 4
86 !
87
88 cat >KPOINTS <<!
89 K-Points
90 0
91 Monkhorst Pack
92 19      19      1
93 0       0       0
94 !
95 cp -p $HOME/vasp_lib/$vaspbin $PWD/vasp
96 srun -n $SLURM_NPROCS ./vasp
97 rm vasp
98
99 cd $WORKDIR
100 mkdir stat_nonselfcon
101 cp $WORKDIR/stat_selfcon/* $WORKDIR/stat_nonselfcon/
102 cd stat_nonselfcon
103 rm INCAR KPOINTS POSCAR
104 mv CONTCAR POSCAR
105 cat >INCAR <<!
106 System = (100) pure Si 7layers;
107 ENCUT = 500
108 ICHARG = 11
109 LORBIT = 11
110 ISMEAR = 0
111 SIGMA = 0.01
112 ISPIN = 2
113 IBRION = -1
114 NSW = 0
115 NELMIN = 20
116 PREC = Accurate
117 PRECFOCK = Accurate
118 NPAR = 4
119 !
120

```

```
121 cat >KPOINTS <<!
122 K-Points
123 0
124 Monkhorst Pack
125 37      37      1
126 0      0      0
127 !
128
129 cp -p $HOME/vasp_lib/$vaspbin $PWD/vasp
130
131 srun -n $SLURM_NPROCS ./vasp
132 rm vasp
133 cd $WORKDIR/relax/
134 rm WAVECAR CHG
135 cd $WORKDIR/stat_selfcon/
136 rm WAVECAR CHG
137 cd $WORKDIR/stat_nonselcon/
138 rm WAVECAR CHG
139
140 cp -rp $WORKDIR/* $INDIR
141
142 exit
```

# Danksagung

Ich möchte mich abschließend bei jenen Menschen bedanken, ohne die die Erstellung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre: Bei meiner Familie für die grandiose Unterstützung während meines ganzen Lebens. Bei meinen Kollegen, welche immer zur Stelle waren, wenn ich Fragen hatte und bei meinem Betreuer Prof. Dr. Peter Mohn dafür, dass er jederzeit ein offenes Ohr für mich hatte und mich immer tatkräftig unterstützte.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, 2006.
- [2] M. Born und J.R. Oppenheimer, "Quantum theory of molecules," *Ann. d. Physik*, vol. 84, no. 457-484, 1927.
- [3] D. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods," *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 24, no. 89-110, 1928.
- [4] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Z.Phys*, vol. 61, no. 126-148, 1930.
- [5] P. Hohenberg und W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. B864-867, 1964.
- [6] W. Kohn und L. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 14, no. A1133-1138, 1965.
- [7] P.A.M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 376, 1930.
- [8] D.M. Ceperley und B.J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 566-569, 1980.
- [9] S.H. Vosko, L.Wilk und M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys*, vol. 58, no. 1200-1211, 1980.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 3865-3868, 1996.
- [11] J. Heyd, G.E. Scuseria und M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 8207, 2003.

- [12] G. E. Pake, *Paramagnetic resonance, an introductory monograph*. New York, W.A. Benjamin, 1962.
- [13] I. Waller, “Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern,” *Z. Physik*, vol. 79, no. 370, 1932.
- [14] W. Setyawan, S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 2, 2010.
- [15] X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [16] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami und M. Ohwada, “Growth of native oxide on a silicon surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1272, 1990.
- [17] L. Eriksson, J.A. Davies, N.G. E. Johansson and J. W. Mayer, “Implantation and Annealing Behavior of Group III and V Dopants in Silicon as Studied by the Channeling Technique,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 842, 1969.
- [18] C.W. White, S.R. Wilson, B.R. Appleton and F.W. Young Jr., “Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group-III and group-V dopants in silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 738, 1980.
- [19] J.P. de Souza and P.F.P. Fichtner, “Electrical activation of bismuth implanted into silicon by rapid thermal annealing and kinetics of defects,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 1, 1993.
- [20] C.W. White, B.R. Appleton, B. Strizker, D.M. Zehner and S.R. Wilson, *Laser and Electron Beam Solid Interactions and Laser Processing*. Elsevier, New York, 1981.
- [21] C.D. Weis et. al., “Electrical activation and electron spin resonance measurements of implanted bismuth in isotopically enriched silicon-28,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 172104, 2012.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Kohn-Sham Flussdiagramm . . . . .	10
2.1	Zustandsdichte von Bulk-Si . . . . .	17
2.2	Zustandsdichte von Bi-gedoptem Bulk-Si . . . . .	18
2.3	Bandstruktur des s-Elektrons im Bi-gedopten Siliziumbulk . . . . .	19
2.4	Brillouin-Zone des Tetragonalen Gitters . . . . .	23
2.5	Phononendispersion des Bulks . . . . .	24
2.6	Phononendispersion des Bulks bei schlecht relaxierter Zelle . . . . .	25
3.1	Vogelperspektive der (100) und (111) Oberfläche . . . . .	27
3.2	Zustandsdichte über Schichtgröße für (100)-Richtung . . . . .	29
3.3	Zustandsdichte über Schichtgröße für (111)-Richtung . . . . .	30
3.4	Bindungsverhältnisse zw. molekularem Sauerstoff und Silizium . . . . .	33
3.5	Vergleich der 3.Schicht SiO mit dem BulkSi . . . . .	34
3.6	7x7 Rekonstruktion einer reinen Si (111)-Oberfläche . . . . .	37
4.1	Relaxation einer Bi-dotierten (100) Oberfläche . . . . .	43

# Tabellenverzeichnis

3.1	Monatomare Absättigungen der (100)-Oberfläche mit Sauerstoff .	32
3.2	Vergleich von komplexeren (100) Oberflächenabsättigungen . . .	36
3.3	Vergleich der (111) Oberflächenkonstellationen . . . . .	39