

TDK Dolgozat

Molibdén ponthibák vizsgálata szilícium-karbidban a sűrűségfunkcionál-elmélet segítségével

Csóré András

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Természettudományi Kar
Fizikus MSc
Alkalmazott fizika szakirány

Témavezető:

Dr. Gali Ádám

Egyetemi Docens
BME Fizika Intézet
Atomfizika Tanszék

BME 2014.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. Biológiai jelzőrendszerek	1
1.2. Motiváció	3
2. Molibdén ponthibák szilícium karbidban	4
2.1. Polimorfizmus és politipizmus	4
2.1.1. A szilícium-karbid politípusai	5
2.2. A molibdén által kialakított hibakonfigurációk	7
3. Szilárdtestek elektronszerkezetének vizsgálata	10
3.1. Sokelektronos rendszerek Schrödinger-egyenletének megoldási módszerei	10
3.1.1. Hartree-Fock(HF) módszer	12
3.1.2. Sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT)	14
3.1.3. Hibrid sűrűségfunkcionálok	18
3.1.4. HSE06	18
3.2. Az általam számított mennyiségek	21
3.2.1. Hiperfinom-kölcsönhatás	21
3.2.2. A D-tenzor	22
3.2.3. Képződési energiák és betöltési szintek	22
4. Módszertan	24
4.1. Az alkalmazott modellek	24
4.1.1. Szupercella modell (SCM)	24
4.1.2. Síkhullámbázis	26
4.1.3. A PAW-módszer	27
4.1.4. Töltéskorrekció	28
4.2. A számítások technikai kivitelezése	29
4.2.1. Bemenő fájlok és paraméterek	29
4.2.2. A számítások főbb lépései	30
5. Eredmények és diszkusszió	32
5.1. A tökéletes 4H-SiC kristály tulajdonságai	32
5.2. Mo ponthibát tartalmazó 4H-SiC	33

5.2.1.	Non-Koopmans energiák	34
5.2.2.	A Mo hibák számított geometriája és elektronszerkezete	35
5.2.3.	Betöltési szintek	37
5.2.4.	Hiperfinom paraméterek és D-tenzor	41
5.3.	Diszkusszió	44
6.	Összefoglalás	47

Kivonat

A fluoreszcens biológiai jelzőrendszereknek számos feltételnek kell megfelelniük, melyek főleg a biokompatibilitással kapcsolatosak. Egyedülálló tulajdonságaiknak köszönhetően a vegyület típusú félvezetők kiemelt jelentőséggel bíró anyagok a biológiai jelzőrendszerek tekintetében. Fontos, hogy az alkalmazott félvezető nanokristály emissziója a (közele) infravörös (NIR) tartományba essen, ugyanis a sejtek fényelnyelése itt nagyon alacsony [1]. A félvezető nanokristályok közül is a szilícium-karbid (SiC) az egyik legmegfelelőbb jelölt erre a feladatra, azonban a tiszta SiC nanokristályok az ultraibolya (UV) tartományban emittálnak. Hogy az emisszió eltolódjon a NIR tartományba, átmeneti fém (TM) atomokkal adalékolják a SiC nanokristályokat, ezzel létrehozva mélynívójú energiaszinteket a tiltott sávban, és lehetővé téve a hibaszintek közötti NIR optikai átmeneteket.

Egy lehetséges TM atom jelölt a molibdén (Mo), mivel a kísérleti adatok azt mutatják, hogy a tömbi SiC 4H polítípusában a Mo hibák rendelkeznek NIR optikai átmenetekkel. Azonban, a NIR emisszió eredetét még nem sikerült pontosan megmagyarázni elméleti úton. Kutatásom elsődleges célja, hogy megértsük a Mo atom által kialakított hibák tulajdonságait és meg tudjuk magyarázni a tapasztalt jelenségeket, valamint a kapott kísérleti eredményeket. A Mo hibák természetének megértése tömbi SiC-ban segíthet megvalósítani nanokristályok alkalmazását a biológiai rendszerek feltérképezésében.

Tekintve, hogy csak kevés mérési eredmény áll rendelkezésre Mo-nel adalékolt tömbi 4H-SiC-ra, pontos atomi szintű szimulációkra van szükség. A szimulációkat a sűrűségfüggő elmélet (DFT) segítségével végeztük el, egy olyan funkcionállal, amellyel pontosan ki tudjuk számolni az elektronszerkezetet [2]. A különböző hibakonfigurációkra kiszámoltam az elektronszerkezetet, a betöltési szinteket, valamint a hiperfinom állandókat.

A számolási eredmények alapján azt mondhatjuk, hogy a szubsztitúciós Mo hiba egy Si atom helyén nem magyarázza sem a fotolumineszcencia, sem az elektron paramágneses rezonancia spektrumot [3]. Előzetes kutatások kimutatták, hogy az ún. aszimmetrikus divakancia (ASV) konfiguráció is létezik 4H-SiC-ban [4], ezért az Mo-ASV komplexumot is tárgyalom dolgozatomban. A kapott számolási eredmények jelentősen hozzájárulhatnak modern biológiai jelzőrendszerek kifejlesztéséhez.

1. fejezet

Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben a vegyülettípusú félvezető anyagoknak egyre szélesebb skáláját alkalmazzák az ipar különböző területein. Készítenek ilyen anyagokból tranzistorokat (pl. gallium-arzenidből [5]), félvezető detektorokat a nukleáris iparban, de az újabb generációs napelemek is várhatóan ilyen anyagokból fognak készülni, sőt, családjuk egy-egy tagja már ipari alkalmazásban is fellelhető (pl. kadmium-szulfid/kadmium-tellurid vékonyréteg napelem [6]).

Ezen anyagok egyre nagyobb mértékű elterjedése és egyre szélesebb körű felhasználása az egyedülálló fizikai tulajdonságaiknak köszönhető. A vegyület típusú félvezetők nagyobb tűrőképességgel bírnak a szélsőséges körülményekkel szemben a szilíciumhoz képest. Bár az előállítási költségek meghaladják a szilíciumgyártás költségeit, érdemes megismerni ezeknek az anyagoknak a tulajdonságait, mivel nagy lehetőségekkel kecsegtetnek.

1.1. Biológiai jelzőrendszerek

A vegyület félvezetők egy új alkalmazási területe a biológiában lehet, ún. *biológiai jelzőrendszerként*. Itt olyan fluoreszcens nanokristályokról (más néven: quantum dot (QD)) van szó, amelyek felhasználhatóak élő sejtek működésének feltérképezésére. Az organikus molekulák nyomon követése nagy jelentőséggel bír mind az orvostudományban, mind a tudományos kutatásban. A biológiai jelzőrendszerek segítségével megfigyelhető az adott molekula felhalmozódása vagy kiürülése, valamint a biológiai folyamatok is monitorozhatóvá válnak.

Maga a detektálási folyamat úgy kivitelezhető, hogy bejuttatjuk a sejtbe a nanorészecskéket, majd a sejtet megvilágítjuk egy adott hullámhosszúságú fénnel, azaz a részecskét közvetetten gerjesztjük. A gerjesztés hatására a nanokristályok elektronjai magasabb energiaszintekre képesek feljutni, majd egy karakterisztikus idő elteltével legerjesztődnek és fényt emittálnak, amelyet

detektálva elérhetjük a szóban forgó sejt *in vivo* feltérképezését [1].

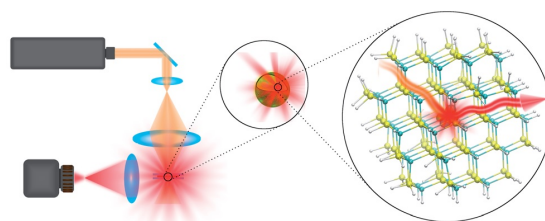
Az ideális biológiai jelzőrendszernek számos szigorú kritériumnak kell megfelelnie. A mi szempontunkból ezek közül a legfontosabb az, hogy az emittált sugárzás a (közele) infravörös (NIR) tartományba essen, ugyanis az élő sejtek abszorpciója ebben a tartományban a nagyon kicsi. Ez azt jelenti, hogy ha ezt sikerülne elérni, akkor a módszer teljes mértékben roncsolásmentes lenne, ami egyben azt is jelentené, hogy a sejtől kijövő jel intenzitása nem csökkenne jelentős mértékben, vagyis méréstechnikailag is ez egy preferált kritérium. Ezen kívül a többi feltétel az alkalmazott ágens biokompatibilitásával kapcsolatos, ám korántsem egyszerű olyan anyagot találni, amelyek maradéktalanul teljesítik ezeket a kitételeket.

Az egyik legmegfelelőbb jelölt erre a feladatra a szilícium-karbid (SiC). Előzetes kutatási eredmények azt mutatják, hogy a SiC bioinert, valamint vízzel oldható, ami szintén egy komoly követelmény [1]. Összegezve az előbbieket: azt mondhatjuk, hogy a SiC QD-ok biológiai szempontból alkalmasak lennének a feladatra.

Azonban fizikai oldalról megközelítve problémába ütközünk: a tiszta SiC emissziója az ultraibolya (UV) tartományba esik [7]. Erre egy lehetséges megoldás lenne a felület megfelelő kezelése, módosítása, mert a nagy felület/térfogat arány miatt a felületi módosítás lényegesen megváltoztathatja a teljes SiC QD fluoreszcenciáját. Sajnos, ezzel a megoldással az a probléma, hogy a QD-ok felületének a kezelésével kockára tennénk bioinert tulajdonságukat, mivel reakcióképességük jelentősen függ a felület minőségétől.

A másik lehetséges megoldás a SiC emissziós tartományának eltolására az adalékolás. Ha idegen atommal adalékoljuk a SiC nanokristályt, akkor az megváltoztathatja az optikai tulajdonságait, és akár viselkedhet az emittált sugárzás forrásaként is, amelyet SiC mátrix "véd". Ezzel a megoldással elkerülhető a QD-ok bioinertségének veszélyeztetése, valamint elérhető a NIR tartománybeli emisszió [1].

Ebből a célból egy egyszerű választás lenne átmeneti fémekkel (TM) adalékolt SiC QD-okat előállítani. Korábbi számolási eredmények azt mutatják, hogy TM-adalékolt köbös SiC ideális jelölt lenne erre a feladatra [1]. Sajnos, azonban, átmeneti fémekkel adalékolt SiC nanokristályokról nem állnak rendelkezésre kísérleti adatok az irodalomban a nehezen megvalósítható előállításuk miatt, ezért kutatásom során tömbi rendszert



1.1. ábra. NIR emisszió egy SiC QD lumineszcens centrumából. A SiC mátrixú nanokristály egy organikus cellában látható, amelyet UV gerjesztésnek vetnek alá. Az emittált sugárzást *in vivo* detektálják. [1]

vizsgáltam. A tömbi TM-adalékolt SiC politípusok közül is a 4H-, illetve 6H politípusra áll rendelkezésre a legtöbb kísérleti adat, így célszerűen (az összehasonlíthatóság miatt) ezek közül érdemes kiválasztanunk azt a rendszert, amelyet elméleti úton modellezni szeretnénk. (A politípusokról részletesen lesz szó a 2.1 alfejezetben.) Én speciálisan a TM-adalékolt 4H-SiC-dal foglalkoztam a TDK munkám keretein belül. (Bár, mivel a kristálytér a 6H-SiC-ban nagyon hasonló a 4H-ban lévőhöz, így ennek a politípusnak a tulajdonságai vélhetően nagyon hasonlóak a 6H-SiC tulajdonságaihoz.)

1.2. Motiváció

Előzetes kísérleti adatok azt mutatják, hogy molibdénnel (Mo) adalékolt 4H-SiC-ot UV fénnel gerjesztve NIR emisszió tapasztalható [8]. Azonban, elméleti úton még nem sikerült teljesen megmagyarázni, hogy az emisszió mely optikai átmenetből származhat. Annyi bizonyos, hogy a Mo atom jelenlétéhez köthető. Így tehát a kutatásom célja az volt, hogy — az esetlegesen biológiai jelzőrendszerként is felhasználható — Mo-nel adalékolt tömbi 4H-SiC-ot, mint szilárdtest-fizikai rendszert feltérképezzem és elméleti úton megmagyarázzam a NIR emisszió eredetét.

A jelenséget egyébként Mo-nel adalékolt 6H-SiC-nál is megfigyelték, ott is ugyanúgy NIR emissziót tapasztaltak: a spektrumban az intenzitás-csúcsok a 4H politípus esetében 1,1521 eV-nál, 6H esetében 1,1057 eV-nál jöttek [8]. Ezekből az energiákból könnyen kiszámolható az 1.1 Egyenlet segítségével az emittált fény hullámhossza.

$$E = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

ahol E a kijövő foton energiája joule-ban; h a Planck-állandó; c a fénysebesség és λ az emittált fény hullámhossza. AZ így kapott hullámhossz értékek a Mo-nel adalékolt 4H- és 6H-SiC-ra rendre: 1077,01 nm és 1122,21 nm. Ezekből az értékekből látható, hogy az emisszió valóban a NIR tartományba esik, tehát ezek a rendszerek teljesítik a biológiai jelzőrendszerekkel szemben támasztott szigorú fizikai feltételt és — ahogyan azt az előző alfejezetben ismertettem — biológiai szemszögből is megfelelőek lennének.

A kísérleti adatok csekély mennyisége miatt ahhoz, hogy tudatosan tervezzünk ilyen nanokristályokat, nagy pontosságú atomi szintű szimulációk szükségesek. Ilyen számolásokat végeztem el én is a Mo-nel adalékolt tömbi 4H-SiC-ra. A főbb eredményeket és a hozzájuk tartozó diskussziót a dolgozat 5. fejezetében ismertetem, ám előtte a 2., 3. és 4. fejezetekben részletesebben leírom — többek között — a vizsgált rendszert, az alkalmazott számítási módszereket és modelleket.

2. fejezet

Molibdén ponthibák szilícium karbidban

Mielőtt tárgyalásra kerülne a Mo ponthibákat tartalmazó rendszer, a tökéletes SiC kristály geometriájával foglalkozom. Ezt követően áttekintést nyújtok a Mo ponthibák lehetséges konfigurációjáról.

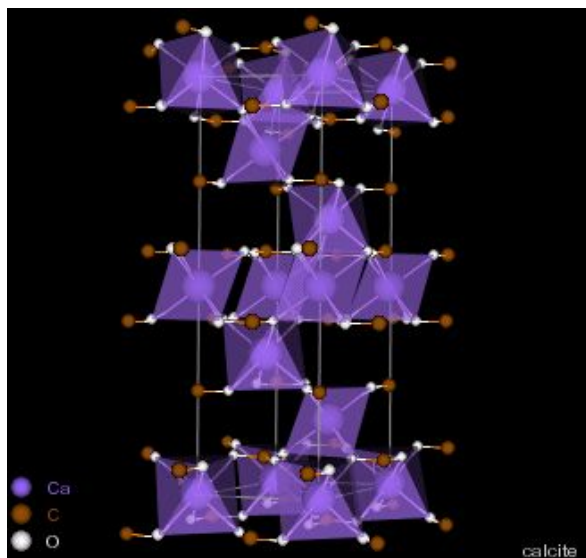
2.1. Polimorfizmus és politipizmus

A természetben, számos ásvány előfordul ugyanolyan kémiai összetételben, viszont eltérő megjelenési formában. Így például, a kalcit és az aragonit egyaránt a kalcium-karbonát (CaCO_3) megjelenési formái, azonban eltérő kristályszerkezettel rendelkeznek, amelyek az 2.1 ábrán láthatóak. Ez a jelenség a *polimorfizmus*.

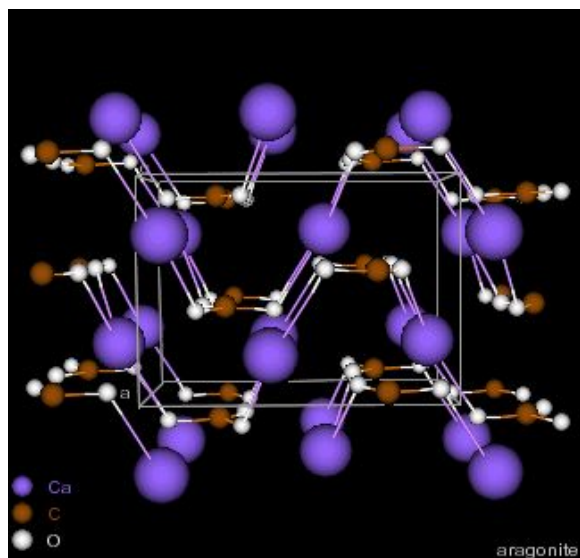
A polimorfizmus fogalmát úgy definiálhatjuk, mint egy szilárdtestfizikai rendszer azon tulajdonságát, miszerint képes többféle kristályszerkezetben létezni. Tekintve, hogy ezeknek a struktúráknak eltérő a stabilitása, a metastabil forma — megfelelő körülmények között — átalakul a stabil szerkezetté. (Az előző példában: az aragonit idővel kalcittá alakul a Föld felszíni körülményei között [9].)

A polimorfizmus egy speciális esete az ún. *politipizmus*. A politípusok egy polimorf (politípusos) anyag olyan módosulatai, amelyek ugyanazzal kétdimenziós elemi cellával rendelkeznek, azonban a harmadik irányban ezek a rétegek különböző — de jól meghatározott — sorba vannak rendezve [10]. Az elemi cella a rétegek szekvenciájának legrövidebb periodikusan ismétlődő része.

A SiC-on kívül több politípusos kristályt is ismerünk, mint például a cink-szulfid (ZnS) vagy a kadmium-jodid (CdI) [11].



(a) Kalcit



(b) Aragonit

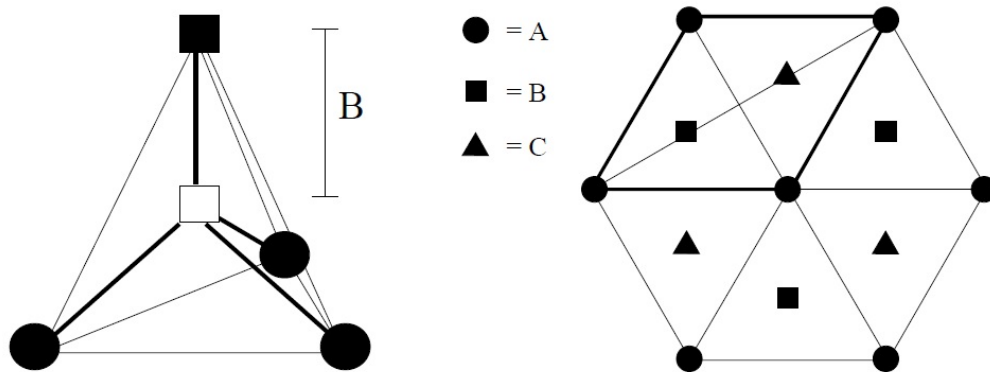
2.1. ábra. A fenti képeken látható a kalcit (2.1a ábra) és az aragonit (2.1b ábra) kristályszerkezete. Jól látszik, hogy bár ugyanazzal a kémiai összetétellel rendelkeznek, kristályszerkezetük mégis eltérő.

Source: <http://www.jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st5.html>

2.1.1. A szilícium-karbid politípusai

Bár a SiC politípusok mindegyike ugyanúgy 50%-ban tartalmaz szén(C) atomokat és 50%-ban szilícium(Si) atomokat, az egyes politípusoknak politípusnak más-más elektromos tulajdonságai vannak. Míg több, mint 250 SiC politípus ismert, jelenleg csupán néhány előállítható reprodukálható formában. Elektronikai alkalmazásokhoz főleg a köbös 3C-SiC, a hexagonális 4H-, illetve 6H-SiC, valamint a romboéderes 15R-SiC áll fejlesztés alatt, így a dolgozatomban is ezeken a struktúrákon keresztül szeretném érzékeltetni a SiC politípusizmusát. A politípusokat a kétdimenziós Si-C kettős rétegek sorrendjével tudjuk jellemezni [12]. Tekintve, hogy mindegyik rétegnek hexagonális elemi cellája van, a politípusok felépíthetőek ezeknek az elemi celláknak a megfelelő sorba rendezésével [11].

A továbbiakban politípusok felépítését és szokásos elnevezéseit tekintem át röviden. A rétegzés sorrendjének azonosítására háromféle jelölés terjedt el: az *ABC*-, a *Ramsdell*- és a *Jagodzinski*-féle jelölés. Most tekintsünk három kettős réteget, jelöljük ezeket 'A', 'B' és 'C' szimbólumokkal (*ABC* jelölés). Míg mindegyik politípus szorosan illesztett SiC tetraéderekből épül fel, a Si-C kettős rétegek eltérő módon követhetik egymást az ún. *c-tengely* irányában, amely a rétegek síkjára merőleges irány. Ezek az egységek háromféle konfigurációban követhetik egymást, ez látható a 2.2 ábrán.

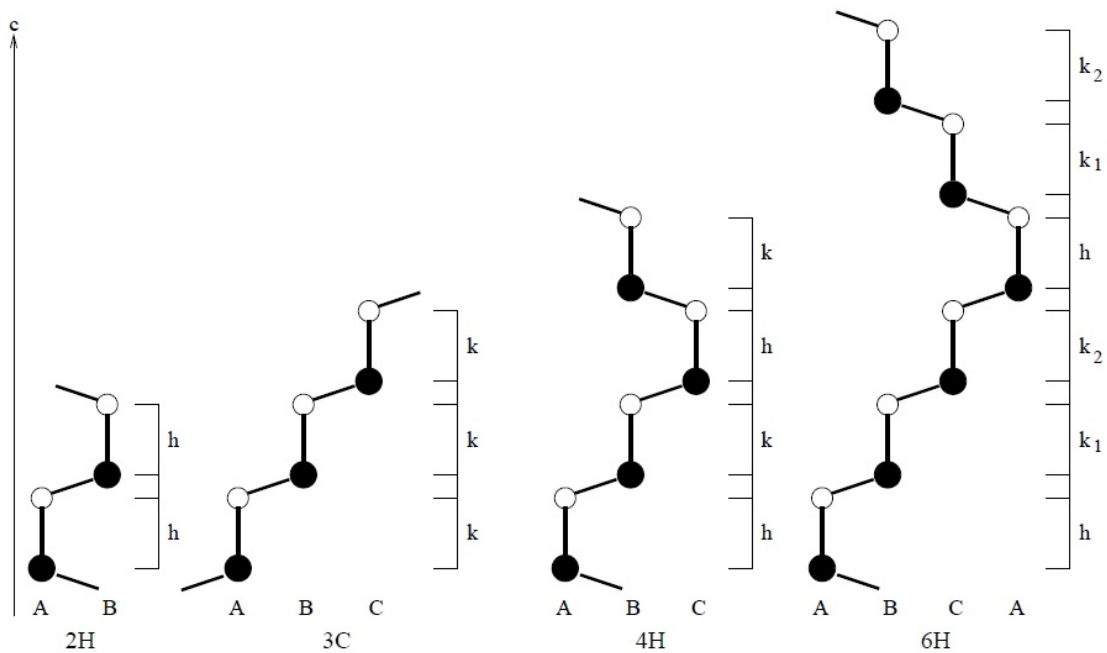


2.2. ábra. Sematikus ábra a SiC tetraéderről (bal ábra) és a három különböző réteg egymáshoz képesti lehetséges elhelyezkedéséről (jobb ábra) a [0001] kristálytani irányból (hexagonális rendszerben) nézve. A C (Si) atomok rácshelyeit jelölik az 'A', 'B' és 'C' szimbólumok (amelyekkel az egyes rétegeket is jelöljük). Jól látható a választott atomok (C vagy Si) hexagonális elrendeződése [11].

Válasszuk most a C-atomok rácshelyei által meghatározott két dimenziós réteget 'A' rétegnek. Ezek hexagonális rácsot alkotnak. Az 'A' réteget követheti egy 'B' vagy 'C' típusú réteg, amelyeket a következő rétegben lévő C-atomok rácshelyei alkotnak. Ezt illusztrálja a 2.2 ábra.

Minden egyes politípus leírható az említett három különböző kettős réteg megfelelő sorrendbe rakásával és egyértelműen azonosíthatók a megfelelő jelölés felhasználásával. A legegyszerűbb ABC jelölést mutattam be az eddigiekben, viszont egyes esetekben túlságosan hosszú és bonyolult lenne ezt alkalmazni (nagy elemi cellák esetén). Ezzel ellentétben a legelterjedtebb Ramsdell-féle [11] jelölés lehetőséget ad minden politípust egy rövid karaktersorozattal azonosítani (a dolgozatban végig ezt a jelölést alkalmazom). A jelölés alfanumerikus: egy egész számból, valamint a H , C , R betűk valamelyikéből áll. Az egész szám azt mutatja meg, hogy a politípus elemi cellája hány kettős rétegből épül fel. A betű jelöli a politípus globális rács típusát úgy, mint H = hexagonális; C = köbös; R = romboéderes. A 2.3 ábrán láthatóak a főbb politípusok struktúrája, kihangsúlyozva a felépítésüket, valamint az egyes jelöléseket.

A politípusokban — szomszédos rétegek szimmetriáját tekintve — előfordulhatnak kvázi-köbös és kvázi-hexagonális rácshelyek (de nem szükségszerűen található meg mindkettő egy-azon politípuson belül) [12]: ha egy réteget két ugyanolyan szomszédos réteg határol, akkor ez hexagonális szimmetriájú lesz, egyéb esetben köbös. Ezeket k -val, illetve h -val jelöltük, ez a — már említett — Jagodzinski-féle jelölés. Ha több különböző köbös/hexagonális rácshely van az elemi cellában, akkor a betűket ellátjuk alsó indexekkel, azaz k_i/h_i -vel jelöljük ezeket ahol az i index jelöli a adott köbös/hexagonális réteg sorszámát. A legfontosabb SiC politípusok jelöléseit



2.3. ábra. Rétegzési sorrend a főbb SiC politípusokra a c-tengely mentén. A kvázi-köbös és kvázi-hexagonális rácshelyeket rendre k -val és h -val jelöltük [11].

a 2.1 táblázat tartalmazza.

2.1. táblázat. A SiC politípusokra alkalmazott főbb jelölések

Ramsdell-jelölés	ABC-jelölés	Jagodzinski-jelölés
2H-SiC [11]	AB	hh
4H-SiC [11]	ABAC	khkh
6H-SiC [11]	ABCACB	hkkhkk
3C-SiC [11]	ABC	kkk
15R-SiC [12]	ABCACBCABACACB	hkkhkhkhkhkhkhkhk

2.2. A molibdén által kialakított hibakonfigurációk

Az TM atomok nagy mértékben befolyásolhatják mind az egykomponensű, mind a vegyület típusú félvezetők elektromos és optikai tulajdonságait a nyílt d-pályáiknak köszönhetően. A TM atomok hatása már nagyon alacsony koncentrációk mellett (akár jóval a ppm tartomány alatt) is

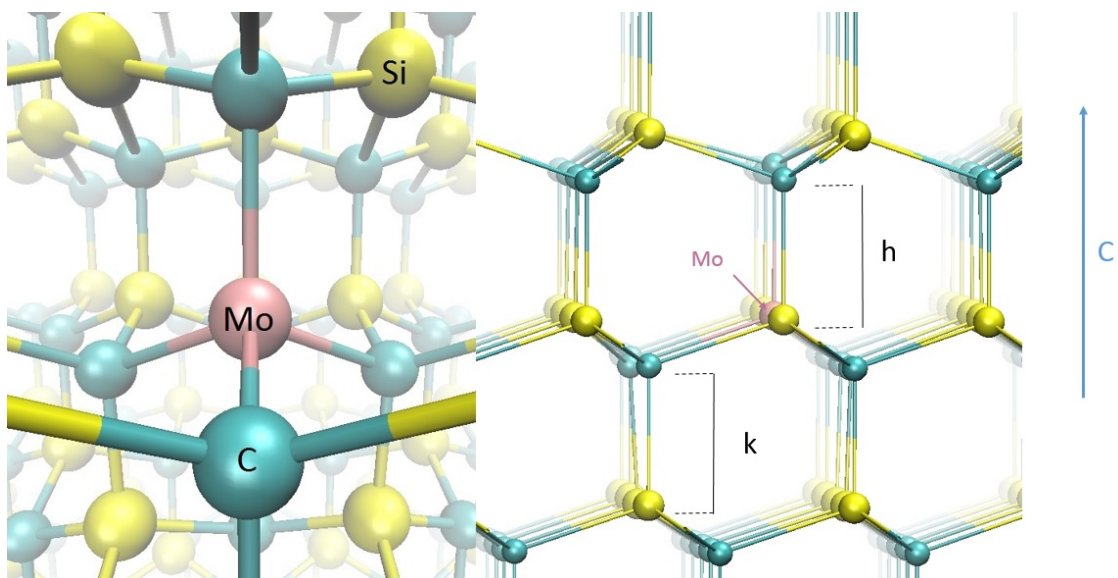
megmutatkozik. Éppen ezért rendkívül érzékeny mérési módszerek szükségesek az ilyen rendszerek feltérképezésére és jellemzésére mint például az Elektron Spin Rezonancia(ESR) módszer. Fontos megjegyezni, hogy ESR-rel a $S = 0$ spinnel rendelkező hibák nem kimutathatóak.

A 2.2 táblázatban látható a semleges és töltött Mo ponthibák előfordulása a főbb SiC politípusokban (ESR mérések alapján) [3]. A Mo atom elektronszerkezete $[Kr]4d^55s^1$, azaz 6 vegyértékelektronja van. Az első oszlopban a nemkötő elektronok atomi pályáit és számát jelöltem a SiC mátrixban, szubsztitúciós Mo hibát feltételezve.

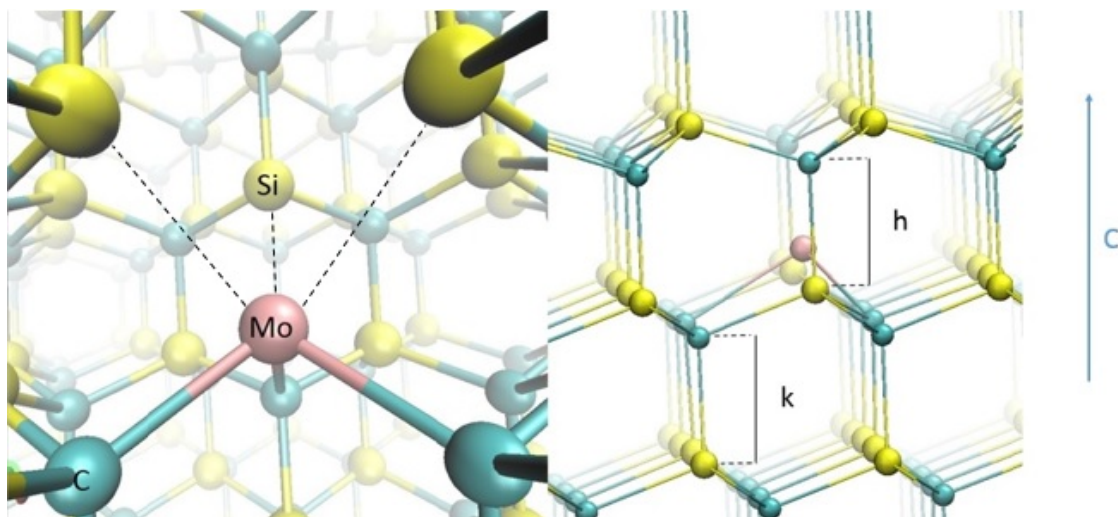
2.2. táblázat. ESR-rel detektálható Mo ponthibák előfordulása SiC-ban [3]

Vegyértékelektronok	Töltésállapot	S	Politípus
$(4d^0)$	Mo^{2+}	0	Nem mérhető ESR-rel.
$(4d^1)$	Mo^+	1/2	6H-SiC
$(4d^2)$	Mo^0	1	4H-, 6H-, és 15R-SiC
$(4d^3)$	Mo^-	3/2	6H- és 15R-SiC

A dolgozatban speciálisan a Mo-nel adalékolt 4H-SiC-ot vizsgálom. Előzetes eredmények azt mutatják, hogy kétféle ponthiba-konfigurációt alakíthat ki a Mo-atom [4]: az egyik a szubsztitúciós Mo-hiba Si atom helyén (Mo_{Si}) (2.4 ábra), a másik pedig szomszédos C és Si atomok hiánya miatt keletkező divakanciában elhelyezkedő Mo-atom, — szintén a Si atom helyén ($Mo_{Si} - Vac_C$) — ezzel kialakítva az ún. *aszimmetrikus "split" vakancia (ASV)* komplexumot (2.5 ábra), más szavakkal: a Mo-ASV komplexum. A divakancia azért lesz aszimmetrikus, mert a C atom hiánya miatt a Mo nem középen helyezkedik el, hanem — a C és Si atomok méretkülönbsége miatt — közelebb a 3 C atomhoz.



2.4. ábra. Az ábrán egy h pozícióban lévő MoSi_2 hibát láthatunk (bal oldali ábra), az atomok színkódolásának feltüntetésével. A jobb oldali ábrán látható, hogy a hiba valóban egy h pozícióban helyezkedik el. Kék nyíllal jelöltem a c -tengely irányát.



2.5. ábra. Az ábrán egy $h-h$ pozícióban lévő $\text{MoSi}_2 - \text{Vac}_C$ hibakonfiguráció és az atomok színkódolása látható (bal oldali ábra). A Mo atom 3 C atommal hoz létre "kötést". A 4. — szintén h elhelyezkedésű — C atom hiányzik, így a Mo atom nemkötő elektronjai pd hibrid pályákon fognak elhelyezkedni a Mo és a 3 Si atom között. A jobb oldali ábrán láthatjuk, hogy valóban $h-h$ pozícióban helyezkedik el, mind a Mo atom, mind a vakancia. A c -tengely irányát itt is kék nyíllal jelöltem.

3. fejezet

Szilárdtestek elektronszerkezetének vizsgálata

A számítógépes teljesítmény erőteljes növekedésének köszönhetően, az elmúlt pár évtizedben az első elvű kvantummechanikai szimulációk a fizikának egy töretlenül fejlődő területe. Számos módszert fejlesztettek ki a sokelektronos rendszerek minél pontosabb leírására, amelyek egyre kevesebb számítógépes kapacitást igényelnek. Ennek köszönhetően a molekulák és szilárdtestek számítógépes szimulációját egyre szélesebb körben használják.

3.1. Sokelektronos rendszerek Schrödinger-egyenletének megoldási módszerei

Amikor egy szilárdtest elektronszerkezetét szeretnénk leírni, a fő feladatunk az, hogy megoldjuk a rendszer időfüggetlen Schrödinger-egyenletét (3.1 egyenlet).

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E_0\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.1)$$

A 3.1 egyenletben Ψ jelöli a teljes rendszer hullámfüggvényét és az ehhez tartozó energiasajátérték (E_0) az adott rendszer képződési energiája, ami a $\hat{H}$ Hamilton-operátor sajátértéke. A hullámfüggvény változói az elektronok és atomok pozíciói, ezeket rendre $\mathbf{r}_i$; $\mathbf{R}_j$ változókkal jelöltem és $i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, \dots, N$. Az N változó jelöli az atomok számát, n pedig az elektronokét.

A Hamilton-operátor több különböző operátorra bontható szét, amelyek a következőket reprezentálják: az elektronok és a magok kinetikus energiái ($\hat{T}_{\text{el}}$, $\hat{T}_{\text{nuc}}$); az atommag-atommag, az

elektron-elektron és az atommag-elektron Coulomb kölcsönhatások ($\hat{V}_{\text{el-el}}, \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}, \hat{V}_{\text{nuc-el}}$). Ezek alapján a Hamilton-operátor a következő formában írható fel:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc-el}}. \quad (3.2)$$

A Schrödinger-egyenlet (3.1 egyenlet) analitikus megoldása egy ilyen sokelektronos rendszerre kivitelezhetetlen, ezért közelítő megoldási módszerekre van szükség. A probléma nagyban leegyszerűsíthető az ún. *Born-Oppenheimer (BO)* közelítés [13] alkalmazásával. A BO közelítés lényege abban áll, hogy a vizsgált rendszer teljes hullámfüggvénye felírható a tisztán az elektronokra (Φ) és tisztán az atommagokra vonatkozó hullámfüggvények (Θ) szorzatával a 3.3 egyenlet szerint.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Theta(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.3)$$

A Φ függvény argumentumai az elektronok pozíciói, míg a Θ függvény változóit az atommagok pozíciói képezik.

Első lépésként írjuk fel csak az elektronokra vonatkozó hullámegyenletet az 3.4 egyenlet szerint, ahol az atommagok "be vannak fagyva" az egyensúlyi helyzetükbe. Ezzel a közelítéssel bátran élhetünk, hiszen kis kitérések esetén (azaz alacsony hőmérsékleten) az atommagok mozgása az elektronokéhoz képest — a több nagyságrendi tömegkülönbségből fakadóan — elhanyagolható.

$$(\hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{nuc-el}}) \Phi = E_{\text{el}} \Phi \quad (3.4)$$

Az elektronok teljes energiasajátértéke az atomi pozíciók függvénye lesz, azaz E_{el} argumentumai az $\mathbf{R}_i$ változók, ahol $i = 1, 2, \dots, N$. Az atommagokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet az alábbi alakot ölti.

$$(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}) \Theta = E_{\text{nuc}} \Theta \quad (3.5)$$

A 3.5 egyenletben E_{nuc} jelöli a rendszerben található atommagok teljes energiáját. Összeadva az elektronokra és a magokra kapott totális energiákat kapjuk a szilárdtest (vagy molekula) képződési energiáját a 3.6 egyenlet szerint.

$$E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}} = E_0 \quad (3.6)$$

Bár a Schrödinger-egyenlet megoldását sokelektronos rendszerekre nagyban leegyszerűsíti

a BO közelítés alkalmazása, E_0 és Ψ előállítása még így is túlságosan bonyolult, így további közelítésekre van szükség. Két — jól megkülönböztethető — családja van az ilyen eljárásoknak: a *Hartree-Fock módszerek* és a *Sűrűségfüggvény Elméletén (DFT)* alapuló algoritmusok. A továbbiakban ezeket tekintem át röviden.

3.1.1. Hartree-Fock(HF) módszer

A szilárdtestek (vagy molekulák) elektronjait helyettesíthetjük olyan kvázirészecskékkal, amelyek egymástól függetlenül mozognak és nem hatnak kölcsön. Ezek az ún. *egyelektronok*. Mindegyik különálló egyelektron saját hullámfüggvénnyel rendelkezik, ami nem kapcsolódik semelyik másik részecskéhez.

Tehát azt feltételezzük, hogy a teljes rendszer hullámfüggvénye leírható egyetlen *Slater-determinánssal* (3.7) [14], amely független, ortonormált egyelektron hullámfüggvényeket tartalmaz.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) & \Psi_1^\beta(\mathbf{r}_1) & \Psi_2^\alpha(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_n^\beta(\mathbf{r}_1) \\ \Psi_1^\alpha(\mathbf{r}_2) & \Psi_1^\beta(\mathbf{r}_2) & \Psi_2^\alpha(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_n^\beta(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1^\alpha(\mathbf{r}_{2n}) & \Psi_1^\beta(\mathbf{r}_{2n}) & \Psi_2^\alpha(\mathbf{r}_{2n}) & \dots & \Psi_n^\beta(\mathbf{r}_{2n}) \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

A determinánsban $\Psi_i^\alpha(\mathbf{r}_j)$ az $\mathbf{r}_j$ pozícióban lévő, α spinnel rendelkező j . egyelektron hullámfüggvénye. Az i index a az elektronpályák sorszámát jelöli. Mivel egyetlen pályán maximum 2 elektron helyezkedhet el ellenkező spinnel (*Pauli elv*), $j = 1, 2, \dots, 2n$ és $i = 1, 2, \dots, n$.

A HF módszer használatakor azokat az egyelektron hullámfüggvényeket keressük, amelyre az

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.8)$$

energiakifejezés középértéke minimális a 3.9 egyenlet szerinti ortogonalitási feltétel mellett. Ezt nevezzük *variációs elvnek*. Ez a minimális energiaérték lesz a rendszer teljes energiája (E_0) alapállapotban. Végigvive a számolást kapjuk az ún. *Hartree-Fock-egyenleteket* külön-külön minden i . egyelektronra (3.10) [11].

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.9)$$

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i, \quad (3.10)$$

ahol $\hat{F}$ a *Fock-operátor*, ami felírható a 3.11 egyenlet szerint [11].

$$\hat{F} = \hat{H}_i^{\text{core}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n [2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (3.11)$$

ahol $\hat{H}^{\text{core}}$ az egyelektronra vonatkozó törzs Hamilton operátor, $\hat{J}_{ij}$ a Coulomb-operátor, $\hat{K}_{ij}$ pedig a kicserélődési kölcsönhatást jelöli. A felsorolt operátorok a következő alakokban írhatóak fel [11].

$$\hat{H}^{\text{core}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_I} \quad (3.12)$$

$$\hat{J}_{ij}\Psi_i = \langle \Psi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_j \rangle \Psi_i \quad (3.13)$$

$$\hat{K}_{ij}\Psi_i = \langle \Psi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_i \rangle \Psi_j \quad (3.14)$$

A Fock operátor lényegében egy effektív egyelektron Hamilton operátor. A törzs Hamilton-operátor az elektronok kinetikus energia, valamint a magok és elektronok közti Coulomb kölcsönhatás operátorából áll. Az 3.12 egyenletben Z_I jelöli az I . ion rendszámát és $I = 1, 2, \dots, N$. Az elektronok egymás közti Coulomb kölcsönhatását $\hat{J}_{ij}$ operátor reprezentálja, ahol az i és j indexek jelölik azt a két elektront, amelyek közt épp tekintjük a kölcsönhatást. A $\hat{K}_{ij}$ operátor jelöli a kicserélődési kölcsönhatást az i . és j . elektron között. Míg a Coulomb-kölcsönhatás spinfüggetlen, a kicserélődés csak azonos spinű elektronok között lép fel.

Ezek után a feladatunk az, hogy megoldjuk a 3.10 egyenletet, ahol Ψ_i hullámfüggvények a Slater-determináns egyelektronjaihoz tartoznak és gyakran hívják őket *Hartree-Fock pályáknak*. Tekintve, hogy ezek a hullámfüggvények szerepelnek a Coulomb és kicserélődési operátorok definíciójában, egy iterációs eljárásra van szükségünk a probléma megoldásához. Ezt az eljárást *Önkonzisztens Mező módszerének (Self-Consistent Field (SCF))* nevezik. A Fock operátor változó egyelektron hullámfüggvények. Ezt beírva a 3.1 egyenletbe és megoldva azt megkapunk egy új hullámfüggvény-szettet, amelyek egy újabb Fock operátor változó lesznek, amelynek ismét kiszámolhatjuk a sajátfüggvényeit, és így tovább. Ezzel a procedúrával addig számolhatjuk az újabb és újabb sajátfüggvény-halmazokat, amíg az összes elektron teljes energiájának változása két lépés között egy előre meghatározott küszöb alá nem csökken. Ekkor azt mondjuk, hogy

az iteráció bekonvergált. Végeredményben a HF hullámfüggvény a rendszer elektronjaira az a Slater determináns lesz, amelyet az iteráció utolsó lépésében kapott egyelektron spinpályákból építünk fel.

Az előállított egyelektron hullámfüggvényekből a teljes elektronenergiája a vizsgált rendszernek megkapható a 3.15 egyenlet alapján [11].

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i + \langle \Psi_i | \hat{H}_i^{\text{core}} | \Psi_i \rangle) \quad (3.15)$$

Fontos megjegyezni, hogy a bemutatott módszernek vannak hiányosságai: a relativisztikus effektusokat és az elektron korrelációs kölcsönhatást teljesen elhanyagoltuk ebben a képben. Az elektronok korrelációja a köztük lévő Coulomb tasztításból ered: két elektron nem fordulhat elő egymás közvetlen közelében. Mivel a Slater-determináns független spinpályákból épül fel, ezt a jelenséget figyelmen kívül hagyja ez a közelítés.

Ebben az alfejezetben bemutatott HF módszer az ún. *megszorításos* HF módszer [11]. Ez a módszer zárt atomhéjú rendszerekre alkalmazható megfelelően. A Mo egy nyílthéjú atom, így ezt más eljárásokkal kell kezelünk. Ilyen a *megszorítás nélküli* HF (UHF) és a *megszorításos nyílt héjú* HF (ROHF) módszer.

Az UHF módszerben a Schrödinger-egyenletet külön oldjuk meg az α és β spincsatornákra. Ez azt jelenti, hogy az rendszer hullámfüggvénye függetlenül variálódik a két csatornában, aminek az lesz az eredménye, hogy a teljes hullámfüggvény nem lesz a spinoperátor sajátfüggvénye, illetve a spinoperátor sajátértéke el fog térni a várttól. Ez a *spinszenyezés* jelensége. Ezt kiküszöbölendő vezették be az ROHF módszert, amelyben megköttük, hogy a két spincsatornában kapott hullámfüggvények megegyezzenek. Ezzel már valódi spin sajátállapotokat kapunk.

3.1.2. Sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT)

A sokelektronos Schrödinger-egyenlet megoldási módszereinek másik nagy csoportját a *Sűrűségfunkcionál Elméleten (DFT)* alapuló eljárások képezik. A DFT létjogosultságát az ún. *Hohenberg-Kohn tételek* adják [15]. Az *első tétel* kimondja, hogy adott sokrészecske rendszer esetén a külső potenciál ($V(\mathbf{r})$) az alapállapotú részecskesűrűség ($n_0(\mathbf{r})$) egyértelmű funkcionálja. Ebből következik, hogy az alapállapotú rendszer teljes elektron hullámfüggvénye is egyértelmű funkcionálja az alapállapotú elektronsűrűségnek. Definiálható az univerzális funkcionál a 3.16 egyenlet szerint.

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_{el} + V_{el-el} | \Psi \rangle \quad (3.16)$$

A fentiekből bevezethetjük az energiafunkcionált:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

A 3.17 egyenlet alapján az alapállapot energiája az alapállapot részecskesűrűség energiája lesz.

A *második tétel* szerint a energiafunkcionál az alapállapot elektronsűrűségénél veszi fel minimumát. Ez tehát azt jelenti, hogy az alapállapot energiafunkcionál megtalálása ugyanúgy variációs probléma, mint a HF módszer esetén, csak most a részecskesűrűség szerint variálunk, a

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

feltétel figyelembevételével, ahol

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.19)$$

A fentiek szellemében most tekintsük át a DFT módszer lépéseit. Ebben a formalizmusban is alkalmazható a BO közelítés és az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet a 3.4 egyenlet alapján írható fel, ahol a Hamilton-operátor kifejezhető a 3.20 formulával.

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}} \quad (3.20)$$

Tekintve, hogy a $\hat{T}_{\text{el}}$ és $\hat{V}_{\text{el-el}}$ operátorok csupán az elektronok teljes számától függenek, így ezek ugyanazok lesznek bármilyen N -elektronos rendszerre, tehát a feladat az, hogy a $E[n(\mathbf{r})]$ -t minimalizáljuk a $\hat{V}_{\text{el-nuc}}$ függvényében, amely operátor a külső tér potenciálját reprezentálja, amit környező atommagok hoznak létre [11].

Az alapállapot energiafunkcionál előállításához ismernünk kellene a 3.16 egyenletben szereplő univerzális funkcionált. Ennek hiányában az ún. *Kohn-Sham (KS) módszerrel* keressük a megoldást. Helyettesítsük az adott rendszer elektronjait olyan nem-kölcsönható elektronokkal, amelyeknek alapállapot sűrűsége megegyezik az eredeti szilárdtest elektronjainak alapállapot sűrűségével [15]. Az új rendszer Hamilton-operátorát a 3.21 képlettel írhatjuk fel. Ezeket a nem-kölcsönható elektronokat nevezi az irodalom *Kohn-Sham (KS) elektronoknak*.

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{eff}} \quad (3.21)$$

Tekintve, hogy a 3.21 képletben szereplő Hamilton-operátor egy nemkölcsönható rendszert

ír le, a $\hat{V}_{\text{eff}}$ effektív potenciál tartalmazza rendre a külső — atommagok által kiváltott — potenciálteret; az elektron-elektron Coulomb taszítást, valamint a kicserélődési-korrelációs tagot ($E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$) [11]. Az effektív potenciális energiakifejezés ($U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$) alább látható (3.22).

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d^3rd^3r' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.22)$$

A kicserélődési-korrelációs energiafunkcionál meghatározása, vagy precízebben, pontos közelítése érdekében számos sémát kidolgoztak az elmúlt pár évtizedben.

A 3.22 egyenlet minimalizálása a 3.23 kifejezéshez vezet [11].

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d^3rd^3r' + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})], \quad (3.23)$$

ahol

$$V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.24)$$

A Schrödinger-egyenlet megoldásával ismét egy önkonzisztens egyenletrendszerhez jutunk 3.25, akárcsak a HF módszerek esetében, amely megoldható az SCF módszerrel [11]. A 3.25 egyenletben ε_i és Ψ_i az i . KS részecske energiája és állapota.

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i. \quad (3.25)$$

A DFT néhány implementációja alacsonyabb számítógépes teljesítményt igényel, mint a HF módszerek, aminek eredményeképpen a DFT alapú eljárások jelentős mértékben elterjedtek az elmúlt évtizedekben, főleg a szilárdtestfizikai szimulációkban.

Közelítések a Kohn-Sham DFT-n belül

A legnagyobb probléma a DFT-vel az, hogy az egzakt kicserélődési-korrelációs energiafunkcionálok nem ismertek, kivéve a szabad elektrongázra. A továbbiakban két korrekciót fogok ismertetni (habár az évek során sokkal többet fejlesztettek ki a megfelelő pontosság elérése érdekében) általános elektronrendszert tekintve.

Lokálissűrűség Közelítés (Local Density Approximation - LDA). Az LDA-ban a pontos kicserélődési-korrelációs energiaértéket az $\mathbf{r}$ pozícióban helyettesítjük a $n(\mathbf{r})$ sűrűségű homogén elektrongázra érvényes értékkel (3.26) [11].

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(n)n(\mathbf{r})d^3r = E_{xc}^{LDA}[n] \quad (3.26)$$

A spinpolarizált DFT esetében az elektronsűrűség szerinti variálás ad egy megkötést a spinsűrűségekre, így azt mondhatjuk, hogy a spinkontamináció nagyon alacsony, mind LDA, mind — a későbbiekben bemutatott — GGA közelítés esetén. A spinpolarizált LDA formulát a 3.27 képlet mutatja.

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r \approx \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}(n_{\alpha}(\mathbf{r}), n_{\beta}(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r = E_{xc}^{LSDA}[n], \quad (3.27)$$

ahol az elektronsűrűség:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\alpha}(\mathbf{r}) + n_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

A 3.28 képletben $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ az α spinű, $n_{\beta}(\mathbf{r})$ a β spinű elektronok sűrűsége.

Ez a közelítés két esetben alkalmazható megbízhatóan: amikor az elektronsűrűség lassan változik és nagy sűrűségeket akarunk leírni. Ilyen körülmények dominálnak az atomok közelében egy molekulán belül. Azonban, a fizikai és kémiai tulajdonságok szempontjából a intresticiális tér a fontos, ahol a előbb említett feltételek egyike sem teljesül. Ehhez képest — meglepő módon — a DFT-LDA közelítés elég pontosnak bizonyult a szilárdtestek számos tulajdonságának leírásában [11].

Általánosított Gradiens Közelítés (Generalized Gradient Approximation - GGA). Ez a közelítés szemilokális, azonban, figyelembe veszi az elektronsűrűség gradiensét is az adott $\mathbf{r}$ pontban a 3.29 képlet szerint [16].

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int f(n_{\alpha}, n_{\beta}, \vec{\nabla}n_{\alpha}, \vec{\nabla}n_{\beta})d^3r. \quad (3.29)$$

A fenti kicserélődési-korrelációs energia kifejezésében $\vec{\nabla}n_{\alpha}$ és $\vec{\nabla}n_{\beta}$ jelöli rendre az α és a β spinű elektronok sűrűségének a deriváltját. Számos próbálkozás irányul afelé, hogy meg tudják határozni az integrálban látható f függvény pontos alakját. Erre van néhány konstrukció [16], viszont ezeket a dolgozat keretein belül nem részletezem.

Ezzel az egzakt energiafunkcionált ($E_{xc}[n(\mathbf{r})]$) a közelítő E_{xc}^{GGA} értékkel helyettesítjük. Ahogy látható a 3.29 képletben, figyelembe vettük a spinsűrűségeket is. Még pontosabb kicserélődési-korrelációs energiaértékek érhetőek el, ha az $n(\mathbf{r})$ sűrűség magasabb rendű deriváltjait is figye-

lembe vesszük. Ilyenek az ún. *meta-GGA* közeítések, amelyek a GGA módszer természetes továbbfejlesztései.

3.1.3. Hibrid sűrűségfukcionálok

Bár a DFT megfelelő kicserélődési-korrelációs energia közelítéssel nagy pontosságú módszer és ésszerű számítógépes kapacitás felhasználásával számolható, további problémák merülnek fel: a KS részecskék ön-kölcsönhatása, a kicserélődési-korrelációs potenciál deriváltjának nincs szakadása egész betöltési számoknál, valamint kvalitatív problémák jelennek meg erősen korrelált rendszereknél [17].

Az egyik lehetséges módja annak, hogy pontos leírást kapjunk — a lokális és szemi-lokális DFT-n túl — a hibrid fukcionálok használata, amelyekben keveredik az egzakt kicserélődési energiája a KS részecskéknek a DFT (szemi-)lokális közelítésével [17].

A hibrid fukcionálok bevezetése Axel Becke 1993-as cikkéhez köthető [18]. Ezek az objektumok lehetővé teszik a kicserélődési-korrelációs energia közelítését a KS pályák — HF módszerből származó — nemlokális kicserélődési energiájának lokális kicserélődési energiafukcionállal való keverésével. A keverési paraméter *sp* hibrid pályákkal rendelkező anyagokban megközelítőleg 0.25 [17]. Tekintve, hogy a SiC vegyértéksávjában elhelyezkedő elektronállapotok *sp*³ hibridizációt mutatnak, ezt az értéket használtam a számolások során.

A hibrid technika terjedésével és egyre szélesebb körű felhasználásával további problémák merültek fel, amelyek periodikus szilárdtestekben a hosszú távú, nemlokális kicserélődési potenciál nem megfelelő kezeléséből erednek [17]. A probléma orvoslására bevezették az ún. *HSE06* tartomány-szeparált hibrid fukcionált. A HSE06 alkalmazásával csökkenthető az ön-kölcsönhatás mértéke, valamint megjelenik a szakadás a kicserélődési-korrelációs energia deriváltjában egész betöltési számoknál.

3.1.4. HSE06

A hibrid fukcionálokban a nemlokális kicserélődési potenciál nem megfelelő kezelése indokolja azt a tartomány szeparációt, ami a HSE06 (*Heyd-Scuseria-Ernzerhof*) fukcionálban implementálva van. [17]. Míg a "tradicionális" hibrid fukcionálok a HF egzakt kicserélődésnek és a lokális kicserélődési energiának a keveréséből épülnek fel, a HSE06-ban egy árnyékolt Coulomb-potenciált használunk annak érdekében, hogy a HF-kicserélődés hosszútávú része ne keveredjen a lokálisan közelített kicserélődési energiával. Más szavakkal: csak a rövidtávú HF és DFT kicserélődési energiákat keverjük. A hosszútávú kicserélődési kölcsönhatásokat a $E_X^{\text{PBE,LR}}$ mennyiség-

gel vesszük figyelembe. A fentiek szellemében a HSE06 funkcionál matematikailag a következő formában írható fel:

$$E_{XC}^{HSE06} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}, \quad (3.30)$$

ahol $\alpha = 0.25$ jelöli az ún. *keverési paramétert*; a felső indexek utalnak az adott mennyiség számítási módjára, valamint a tartomány szeparációra. Az alsó index jelöli a kölcsönhatási energia fajtáját úgy, mint C: korrelációs; X: kicserélődési energia. Ezek alapján például az $E_X^{PBE,LR}$ mennyiség az a hosszú távú (Long Range - LR) kicserélődési (X) energia, amelyet a PBE funkcionál segítségével számoltunk ki. (A PBE egy GGA közelítésen alapuló sűrűségfunkcionál [16].) Fontos megjegyezni, hogy $E_X^{HF,SR}$ az egzakt HF kicserélődés, amelyet a 3.14 képlettel számolhatunk (ennek most csak a rövidtávú részét használjuk fel, erre utal az "SR" felső index). Az ω paraméter a tartomány szeparáció határát jelző mennyiség, értéke ebben az esetben: $\omega = 0.2 \frac{1}{\text{\AA}}$.

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.31)$$

A 3.31 egyenletben $\text{erf}(\omega)$ a Gauss féle hibafüggvény és $\text{erfc}(\omega) = 1 - \text{erf}(\omega)$; r jelöli a távolságot. Az előző kifejezésekben ω egy állítható paraméter, amely a rövidtávú kölcsönhatások hatókörét szabályozza [19]. A tartomány szeparációval a HSE06 képes felülkerekedni azokon a nehézségeken, amelyeket a periodikus rendszerekben korábban tapasztalhattunk.

A HSE06 nagy sikere ellenére, a térfüggő jelenségek nehezen leírhatóak csupán egyetlen keverési és egyetlen tartomány szeparációs paraméterrel [20]. Ez azt jelenti a mi esetünkben, hogy egy TM pont hiba és a SiC mátrix nem feltétlenül kezelhető ugyanazokkal a paraméterekkel a TM atom erősen lokalizált d -pályái miatt. Ezért további korrekcióra lehet szükség.

Korrekció: a HSE06+ V_w séma

Erősen korrelált rendszerek feltérképezéséhez a HSE06 funkcionál korrekciója szükségessé válhat. A HSE06 alkalmazása TM ponthibákra a lokalizált d elektronok közti Coulomb kölcsönhatás nem megfelelő árnyékolásához vezethet, ami miatt felléphet ön-kölcsönhatás az elektronok között. Amíg ez a probléma fennáll, az általánosított *Koopmans tétel* nem teljesülhet [20].

A HF elméletben a Koopmans tétel szerint bármely betöltött állapothoz tartozó ionizációs energia megegyezik az adott pályáról eltávolított egyelektron energiájával.

Míg a Koopmans tétel a HF elmélet bármely egyelektron állapotára igaz, az általánosított Koopmans tétel azt mondja ki, hogy a legmagasabb betöltött KS energiaszint (HOMO) (ε_N) és az első ionizációs energia közti különbség (E_i) (3.32) zérus kell, hogy legyen, azaz ez a tétel csak a

HOMO szinten tartózkodó KS kvázirészecskére igaz. Azonban, az ön-kölcsönhatás eredményeképpen (ha ez fennáll) ez az érték nem zérus. Ezt *non-Koopmans energiának* hívjuk (E_{NK}).

$$E_{\text{NK}} = \varepsilon_N - E_i = \varepsilon_N - (E_N - E_{N-1}), \quad (3.32)$$

ahol E_N, E_{N-1} szimbólumokkal jelöltem rendre az N -elektronos és $(N-1)$ -elektronos rendszereket, ahol az utóbbit a HOMO szinten lévő KS elektron eltávolításával kaptuk.

Hogy orvosolni tudjuk ezt a hiányosságot, egy betöltéstől-függő potenciált vezethetünk be [20], amely a TM atomok d pályáira hat. A korrekciót úgy realizálhatjuk, hogy egyszerűen hozzáadjuk ezt a potenciált a HSE06 hibrid funkcionálhoz, ezzel előállítva a HSE06+ V_w sémát.

$$V_w = \frac{w}{2}(1 - 2n) \quad (3.33)$$

A szóban forgó potenciál kifejezésében (3.33) a w jelöli a potenciál nagyságát. Az n paraméter egyfajta betöltést jelöl: azt mutatja meg, hogy a vizsgált d pályával milyen mértékben fednek át a rendszer elektronpályái. Így például egy atomi d pályát tekintve $n = 1$, viszont egy — a TM és a C atomok közt létrejövő — pd hibridkötés esetén $n < 1$, hiszen ez csak részben d jellegű. Ha megtaláljuk a megfelelő w paramétert, a hiba és a mátrix leírható ugyanazzal a funkcionállal.

A w paraméter meghatározása. Tekintettel arra, hogy a w paraméter a TM adalékatom elektronszerkezetétől függ, minden egyes esetre külön ki kell számolnunk, vagy más szavakkal: nem létezik univerzális w , amely mindegyik TM hiba esetében megfelelő pontossággal adná meg a V_w potenciált. A keresésnél kihasználhatjuk azt, hogy a non-Koopmans energiával lineárisan változik a w paraméter [21]. Tehát, a módszer az, hogy a kérdéses rendszerre semleges, illetve egyszeresen pozitív töltésű ponthiba esetén — rögzített geometriák mellett — kiszámoljuk a teljes energiákat (amelyekből később az első ionizációs energiát, majd a non-Koopmans energiát is meghatározzuk) különböző w értékek mellett. Ekkor a $w(E_{\text{NK}})$ adatpárok pontjaira lineáris görbét illeszthetünk. Ennek a görbének az y -tengellyel (w skálája) vett metszéspontja adja meg az adott rendszerre megfelelő w értéket, ugyanis — ha E_{NK} van az x -tengelyen — ebben a pontban kapunk $E_{\text{NK}} = 0$ -t. A módszer megbízhatósága értelemszerűen növekszik az adatpontok számával. Vagyis minél több w érték mellett végezzük el a számolásokat, annál kisebb lesz a pontok szórása.

3.2. Az általam számított mennyiségek

Végeztem számításokat tiszta SiC-ra, MoSi-t tartalmazó 4H-SiC-ra, valamint MoSi-Vac_C komplexumra. A SiC politipizmusának köszönhetően az egyes hibakonfigurációk is többféleképpen jöhetnek létre, így a szubsztitúciós hiba lehet a 4H-SiC k/h helyén, az ASV pedig a következő módon állhat elő: $h-h$, $h-k$, $k-h$ és $k-k$ pozíciókban. Az egyes esetekben a legstabilabb hibakonfigurációhoz tartozó képződési energia minimális, vagyis ez alapján választottam ki hogy melyikkel érdemes tovább számolni.

Minden esetben kiszámoltam a rendszer elektronszerkezetét, így a tiltott sávban elhelyezkedő hibaszintekből, valamint az ún. *betöltési szintekből* következtethetünk az optikai átmenetre, amely — vélhetően — felelős a Mo-4H-SiC NIR emissziójáért. A rendszer karakterizációja érdekében vizsgáltam a kötэшosszokat és a hibapályák lokalizáltságát. Az irodalmi adatokkal való könnyebb összehasonlíthatóság érdekében kiszámoltam az ún. *hiperfinom állandókat* és a rendszer *D-tenzorát*.

3.2.1. Hiperfinom-kölcsönhatás

A hiperfinom csatolás az atommag és az elektronok mágneses momentuma között létrejött kölcsönhatás, ami a mag és az elektronok spinjétől származik. Azaz a kölcsönhatás létrejöttéhez szükséges, hogy a magra is fennálljon az $I > 0$ reláció, vagyis legyen eredő spinje. A hiperfinom kölcsönhatás Hamilton operátora a következő formában írható:

$$\hat{H}_{\text{hf}} = \hat{S} \mathbf{A} \hat{I}, \quad (3.34)$$

ahol $\hat{S}$ és $\hat{I}$ jelölik a spin operátorokat rendre az egymással kölcsönható elektronra és az atommagra és $\mathbf{A}$ a másodrendű hiperfinom tenzor. A tenzorelemek a 3.35 egyenlettel írhatóak fel [22].

$$A_{ij} = \frac{1}{2S} \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_e \hbar^2 \int n_s(\mathbf{r}) \left[\frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) + \left(\frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \right) \right] d^3r, \quad (3.35)$$

ahol S az elektronspin várható értéke, γ_I és γ_e jelöli rendre az $\mathbf{R}_I$ pontban elhelyezkedő atommag és az $\mathbf{r}$ pozícióban lévő elektron giromágneses arányát, $n_s(\mathbf{r})$ pedig a spinsűrűség, amelyre a 3.36 képlettel számolható ki. Az integrál első tagja az izotróp ún. *Fermi kontakt* kölcsönhatást reprezentálja, míg a második tag az anizotróp ún. *dipól-dipól* kölcsönhatásért felelős.

$$n_s(\mathbf{r}) = n_\alpha(\mathbf{r}) - n_\beta(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

A hiperfinom tenzort — így a vizsgált rendszert is — a sajátértékeik keresztül szokás jellemezni, amelyeket a következő két szimbólummal jelöljük C_{3v} szimmetria esetén: $A_{\perp}$ és $A_{\parallel}$. Az első mennyiség ($A_{\perp}$) a mágneses tér c-tengelyre merőleges két komponenséből származik, míg az utóbbi ($A_{\parallel}$) a párhuzamos komponensből ered.

A spinsűrűség eloszlás erősen korrelál a párosítatlan elektronok hullámfüggvényével. Ez teszi az ESR méréseket kiválóan a pont hibák felderítésére félvezető mátrixban. Mind az adalék atommag, mind a mátrix atommagjainak a spinje lehet nullnál nagyobb ($I > 0$), így a hiperfinom paraméterek mérésével azonosítható(ak) azok az atomok, amely(ek) hibá(ka)t képeznek a mátrixban [22].

3.2.2. A D-tenzor

Az atommag és elektronok közti hiperfinom kölcsönhatás analógiájára értelmezhető az elektronok közt is hasonló kölcsönhatás, persze ebben az esetben is az $S \geq 1$ feltétel szükséges hozzá. Ez a jelenség is felhasadást okozhat az energiaszintekben zérus mágneses tér esetében is. Innen kapta nevét: *nulltér-felhasadás*(ZFS).

A jelenség Hamilton-operátorát a következők szerint írhatjuk fel [23]:

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \hat{S}_i D_{ij} \hat{S}_j \quad (3.37)$$

A 3.37 képletben $\hat{S}$ a spinoperátor, a D_{ij} mennyiség a másodrendű D-tenzor (ami egy 3x3-as mátrix) egy eleme. Az i és j indexek a tér irányaira utalnak, így az x, y, z irányok valamelyikét vehetik fel. A D-tenzor hasonló a hiperfinom mátrixhoz azzal a különbséggel, hogy ebből hiányzik a Fermi-kontakt tag az elektronokra érvényes Pauli elv miatt, így csak a dipól-dipól kölcsönhatás játszik szerepet.

3.2.3. Képződési energiák és betöltési szintek

A q töltésállapot képződési energiája — az entrópia figyelmen kívül hagyásával — a 3.38 képlettel definiálható

$$E_{\text{form}}^q = E_{\text{tot}}^q - n_C \mu_C - n_{\text{Si}} \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{Mo}} + q E_F + \Delta V(q), \quad (3.38)$$

ahol E_{tot}^q a ponthiba teljes energiája, μ_C , μ_{Si} és μ_{Mo} jelölik rendre az n_C mennyiségű C atom, az n_{Si} számú Si atom és az 1 Mo atom kémiai potenciálját a SiC mátrixban. Az elektronok kémiai potenciálját, vagyis a Fermi-szintet E_F -fel jelöltem, a $\Delta V(q)$ korrekciós potenciál, pedig

a töltött rendszerek esetén szükséges(erről a későbbiekben még lesz szó) [24]. A Fermi-szintet — mint általában az KS elektronenergiákat — a tökéletes cella vegyértéksávjának tetejéhez(VBM, energiája: E_{VBM}) viszonyítva szokás megadni.

A képződési energia számításánál nem triviális, hogy hogyan választjuk meg az egyes atomok kémiai potenciálját. A C atomra széngazdag környezetbeli kémiai potenciált vettem figyelembe, amelyet a gyémántbeli C-atom kémiai potenciállal lehet közelíttettem, amely egyenlő a gyémánt egyetlen atomjára eső teljes energiával. Erre $\mu_{\text{C}} = -11.28$ eV-ot kaptam. A széngazdag eset gyakori a CVD módszerrel növesztett SiC mintákban. Ebből a Si atom kémiai potenciálját tudjuk számolni olyan módon, hogy vesszük a tökéletes 4H-SiC rács teljes energiáját és elosztjuk az atomok számának a felével. (Én 576 atomos szupercellával számoltam, így $\frac{E_{\text{tot}}^{\text{perf}}}{288} = \mu_{\text{Si-C}}$.) Így megkapjuk a C-Si atompár kémiai potenciálját, amelyből levonva a C atomét kapjuk a Si atom kémiai potenciálját, ami $\mu_{\text{Si}} = -6.19$ eV-nak adódott. A Mo esetében hasonló az eljárás. Az ún. γ -molibdén-karbidbeli (MoC) kémiai potenciált számítottam ki. Ennek az az oka, hogy elképzelhető, hogy a Mo atom a SiC rácsába CVD kristálynövesztés közben kerül be. Ez történhet a kamrafalról vagy a mintatartó anyagából történő kipárolgással. Akár az is lehetséges, hogy a Mo nem atomként hanem MoC_3 egységként kerül be a SiC rácsába. Más részről pedig, mivel ebben az esetben nem tud elég sok Mo atom feldúsulni ahhoz, hogy Mo kristályként kiváljon, ezért feltételezhető, hogy ha történne ilyen kiválás a rácsból, akkor az ebben a γ -MoC formában történne meg, így emiatt is célszerű ezzel a kémiai potenciállal számolni. A fentiek szellemében: $\mu_{\text{Mo}} = -11.75$ eV. Ezt — hasonlóan μ_{Si} kiszámításához — úgy végeztem, hogy kiszámoltam a Mo-C egység kémiai potenciálját, majd ebből levontam a szén atomét. Ezzel előállt a Mo atom kémiai potenciálja is.

A képződési energiák segítségével meghatározhatóak adott ponthibák betöltési szintjei. Két töltésállapot közti betöltési szint a Fermi-szintnek az a pozíciója (E_{F}) a tiszta SiC tiltott sávjában, ahol a két töltésállapot — legyen ez most q és $q+1$ — képződési energiája megegyezik. Ez a feltételt matematikailag egy — a két töltésállapot teljes energiái közti — egyszerű különbség-képzéssel írható fel [24].

$$E_{\text{F}} = E_{\text{tot}}^q - E_{\text{tot}}^{q+1} + \Delta V(q) - \Delta V(q+1). \quad (3.39)$$

4. fejezet

Módszertan

Ebben a fejezetben ismertetem a számítások során alkalmazott modelleket, közelítéseket, amelyek kisebb teljesítmény-igényűvé és egyáltalán lehetővé teszik a számításokat. Egy szilárdtest-fizikai rendszert többféle eszköz segítségével is megpróbálhatunk leírni, így például az egyrészecske hullámfüggvényeket megpróbálhatjuk síkhullám-függvényekből vagy Gauss típusú függvényekből kifejezni. Ezen kívül szó lesz a rendszer geometriájának implementációjáról: tekintve, hogy nyilvánvalóan nem tudunk végtelen méretű, globális szimmetria nélküli rendszerre számításokat végezni, itt is modellezéssel kell élnünk. A felhasznált közelítések bemutatása után a 4.2 alfejezetben leírom a számítások konkrét technikai kivitelezésének lépéseit.

4.1. Az alkalmazott modellek

4.1.1. Szupercella modell (SCM)

A tiszta egykristályos anyagok definíció szerint rendelkeznek diszkrét translációs és esetlegesen más, magasabb rendű szimmetriákkal. Ezt kihasználva az igényelt számítógépes kapacitás nagy mértékben csökkenthető [11]. Azonban, ha egy ponthibát helyezünk a kristályba, azaz akár egyetlen atomot kicserélünk (vagy elveszünk), akkor a translációs szimmetria elvész. Elméletileg, az adalék atom hatását figyelembe kellene vennünk a teljes kristályrácsra, azaz a Schrödinger-egyenletet egy olyan rendszerre kellene megoldanunk, amely végtelen számú atomot tartalmaz. Nyilvánvalóan ez kivitelezhetetlen, ezért geometriai modellezésre van szükség.

Mindegyik modell a rács feldarabolásán alapszik: a rács egy megfelelő részét kiválasztjuk (ezt hívjuk *klaszternek*), és ennek a résznek a környezetét valahogyan megkonstruáljuk. Lényegében ennek a környezetnek a megalkotási módjában térnek el az egyes modellek. Alapvetően

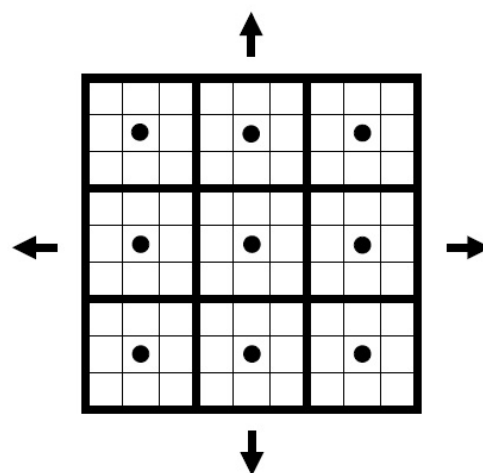
két modellt alkalmaznak: az ún. *beágyazott klaszter* és a *szupercella modellt (SCM)* [11]. Mivel a számításaim során az utóbbit alkalmaztam, így ebben az alfejezetben erről írok részletesebben.

Ahogy azt említettem, a kristályrácsnak egy megfelelő részét kell kiválasztanunk ahhoz, hogy elfogadható pontossággal tudjuk a rendszert leírni. Egy ilyen struktúrában, amely egyetlen TM-atomot tartalmaz, ezen kívül csak a mátrix atomjait, egy olyan kristályrác-darabot érdemes kiválasztani, amelynek a szélein a ponthiba hatása már elhanyagolható. Sőt, mi több, töltéssel rendelkező ponthiba esetén (a hosszútávú Coulomb kölcsönhatás miatt) egy akkora rácsrészlet kellene vennünk, amelyet már nem engedhetünk meg a korlátozott számítógépes kapacitás miatt, ezért ebben az esetben töltéskorrekció szükséges, amelyet a 4.1.4 alfejezetben fogom ismertetni.

Az SCM-ben a teljes kristály választott tartományát többszörözzük meg és pakoljuk egymás mellé, azaz *periodikus határfeltételt* használunk: egy végtelen, tökéletes, háromdimenziós lefedése a térnek az adott kristályrészlettel. Ennek az szemléltetése látható a 4.1 ábrán.

Ahogy az a szilárdtestfizikából megtanultuk, a rácsperiodikus fizikai mennyiségek könnyedén meghatározhatóak az első *Brillouin-zóna(BZ)* segítségével. Az első BZ (vagy egyszerűen csak BZ) a reciprok rács Wigner-Seitz cellája, és a pontjai az ún. *K-pontok*.

Például, ha ki szeretnénk számolni a töltéssűrűséget az elemi cellán belül, akkor ez a BZ-ra történő térbeli integrálással tehetjük meg a 4.1 egyenlet szerint.



4.1. ábra. Egy szupercella sematikus reprezentációja. A cella háromdimenziós, tehát a tér mindhárom irányában folytatódik. [11]

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} n_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) d^3k \quad (4.1)$$

A számítás egyszerűsíthető, ha összeállítunk egy halmazt speciális *K*-pontokból: az integrál diszkrét összegzéssé egyszerűsödik:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_q \omega(\mathbf{K}_q) n_{\mathbf{K}_q}(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

ahol $\omega(\mathbf{K}_q)$ egy súlytényező és

$$\sum_q \omega(\mathbf{K}_q) = 1. \quad (4.3)$$

Most definiáljuk a szupercella rácsvektorát ($\mathbf{a}^{\text{sc}}$):

$$\mathbf{a}^{\text{sc}} = \mathbf{T}\mathbf{a}^{\text{P}}, \quad (4.4)$$

ahol $\mathbf{a}^{\text{P}}$ jelöli a primitív cella vektorát, $\det(\mathbf{T})$ a cella multiplicitása, ebből következően $\det(\mathbf{T}) > 1$. A szupercella reciprok rácsvektora ($\mathbf{b}^{\text{sc}}$) előállítható 4.5 képlet segítségével.

$$a_i^{\text{sc}} b_j^{\text{sc}} = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.5)$$

A 4.4 és 4.5 egyenletekből levezethető a következő képletet:

$$\mathbf{b}^{\text{sc}} = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{b}^{\text{P}}, \quad (4.6)$$

ami azt jelenti, hogy a primitív reciprokrács vektor ($\mathbf{b}^{\text{P}}$) $\det(\mathbf{T})$ -szer hosszabb $\mathbf{b}^{\text{sc}}$ -nél, ami a szupercella rácsvektora a reciprok térben. Ennek köszönhetően több $\mathbf{K}$ -pont átlapolódik, és így elégséges kevesebbet tekinteni belőlük.

A számítások során az ún. *Monkhorst-Pack(MP) sémát* [11] alkalmaztam, ami egy eljárás ad a $\mathbf{K}$ -pontok megfelelő megválasztására. A $\mathbf{K}$ -pontokat a BZ-ből mintavételezzük a gyorsabb számítás elérésének érdekében. Gyakorlatban, egy eléggé nagy szupercellában egyetlen $\mathbf{K}$ -pont elégséges lehet a konvergens töltéssűrűség eléréséhez.

4.1.2. Síkhullámbázis

A számításaimban tehát SCM-t használtam periodikus határfeltételekkel. Ebben a képen egy KS elektron hullámfüggvényének síkhullámbázison (PW) történő kifejtése természetes választás.

Egy elektron hullámfüggvényének PW-n történő kifejtését írhatjuk az alábbi formában [11]

$$\Psi_{j,\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{K}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (4.7)$$

a 4.8 reláció szerinti feltétel mellett.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cutoff}}. \quad (4.8)$$

A 4.7 és 4.8 kifejezésekben $j = 1 \dots n_{\text{el}}$, $\mathbf{G}$ jelöli a reciprokrács vektort és $\mathbf{K} \in \text{BZ}$. Az E_{cutoff}

menyiség az ún. levágási energiát reprezentálja, amely egyfajta küszöbenergia. Egy jól definiált energiagát alatt a számítások egyes lépéseinek eredményei már elhanyagolhatóan kis mértékben változnak, ami azt jelenti, hogy a sorfejtés (4.7) konvergens. Bevezetve a levágási energiát a számítások futásideje csökkenthető.

A továbbiakban felvázolom a PW előnyeit és a hátrányait [11], kezdve a hasznos tulajdonságokkal:

- a) A bázisfüggvények ortogonálisak, azaz nincsen szükség átfedési mátrix definiálására;
- b) Semmilyen "mesterséges lokalizációt" nem viszünk be a rendszerbe: az elektron állapotok kiterjedhetnek akár az egész rendszerre;
- c) A felhasznált PW függvények halmaza variálható (amennyiben szükséges) csupán egyetlen paraméter (E_{cutoff}) változtatásával és növelésével tetszőleges pontosság elérhető.

A PW hátrányai abból fakadnak, hogy a könnyű elemek leírásához sok síkhullámra van szükség — az atommagok közelében lévő törzselektronok gyorsan oszcilláló hullámfüggvénye miatt — ami jelentősen megnövelheti a futásidőt. Annak érdekében, hogy elkerüljük a nagy levágási energiákat, a számításokban az ún. *Projector Augmented-Wave (PAW)* módszert alkalmaztam [25], hogy belső, zárt héjakon lévő elektronokat elimináljuk a számításokból. Ennek értelmében, a DFT számítások során explicite csak a vegyértékelektronokat vesszük figyelembe.

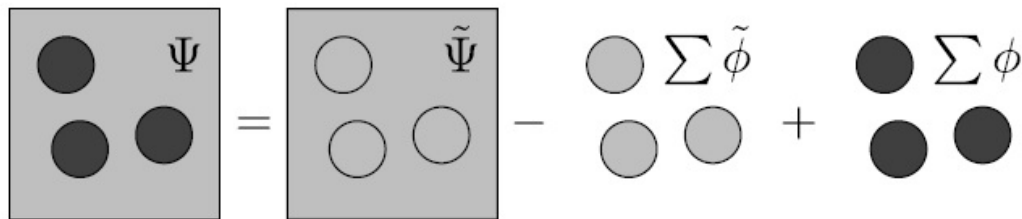
4.1.3. A PAW-módszer

A maghoz közeli elektronok pályáinak gyors változásai miatt ezek kifejtéséhez sok síkhullámra van szükség (nagy energiájú síkhullámokra is). Ennek elkerülése végett alkalmazható a PAW módszer, amelyben a magok közelében gyorsan változó KS pályákat (Ψ_i) simább pszeudo-hullámfüggvényekkel ($\tilde{\Psi}_i$) helyettesítjük. A pszeudo- és az eredeti pályák közti kapcsolatot egy lineáris operátor ($\hat{A}$) segítségével teremthetjük meg (4.9).

$$|\Psi_i\rangle = \hat{A}|\tilde{\Psi}_i\rangle \quad (4.9)$$

A 4.9 képlet jobb oldala — a levezetés mellőzésével — három tagból áll, amelyeket szemléletesen a 4.2 ábrán tekinthetjük meg.

Tehát szemléletesen a PAW módszerben a teljes teret leírjuk $\tilde{\Psi}$ kellően sima pszeudo-hullámfüggvényekkel PW bázison [23], viszont ekkor értelemszerűen az atomi jellegű pályákat hibásan kezeljük. Emiatt kivonjuk az atomi tartományokon belüli részt ($\sum \tilde{\Phi}$) és hozzáadjuk ugyanazon



4.2. ábra. A PAW módszer szemléletes képe. A világos szürke szín reprezentálja a sima hullámfüggvények "területét", a sötét szürke pedig a gyorsan oszcilláló atomi törzselektronok hullámfüggvényét jelöli. Ψ a teljes rendszer elektron-hullámfüggvénye, Φ pedig az atomi hullámfüggvényeket jelöli [23].

az atomi térrészen a valódi, atomi hullámfüggvényeket ($\sum \Phi$), amelyek a VASP-ban implementálva vannak (számításaim során ezt a programot használtam). Az atomi tartomány határát tipikusan az atomi vegyértékpályának az atomtól legtávolabb eső csomósíkja után választjuk meg, ahol ez a pálya már sima függvényként viselkedik.

A PAW-módszer keretein belül a vegyértékelektronok állapotait számítjuk közvetlenül. Ezt tehetjük, mivel a kémiai tulajdonságokat a vegyértékelektronok határozzák meg, valamint a fizikai változások nem befolyásolják a lokalizált törzselektronok állapotait. Ugyanakkor a PAW egy teljeselektron módszer abban az értelemben, hogy a vegyértékelektronok pályái ortogonálisak maradnak a törzselektronok pályáira. Ezáltal a magok közelében is pontos hullámfüggvényeket kapunk. Így ez az eljárás ideális a hiperfinom-paraméterek meghatározásához.

4.1.4. Töltéskorrekció

Mivel az SCM modellt alkalmaztuk, így töltött Mo-hiba esetében a cella kiterjesztésével keletkezett képével kölcsön tud hatni. Ennek a problémának az orvoslására egy elkent háttér töltést alkalmazunk ellentétes előjellel úgy, hogy az össztöltés zérus legyen, azaz —globálisan— semleges töltésállapotot hozunk létre (jellium modell). Ilyen módon a rendszer teljes energiája nem divergál. A jellium és a töltött Mo-hiba önkölcsönhatásai saját képükkel $\frac{1}{r}$ -rel csengenek le első rendben [26]. A gyakorlatban egy ilyen nagy szupercella (amelynek a szélein ezek a kölcsönhatások elhanyagolhatóak) nem alkalmazható, ezért a kapott teljes energiát korrigálni kell. A korrekció a képződési energia végtelen cellára való extrapolációjával történik. Ehhez az ún. *Freyssoldt-korrekciót* [27] használtam.

4.2. A számítások technikai kivitelezése

A dolgozat eddigi részében ismertettem a számítások megvalósításának fizikai alapjait. Ebben a fejezetben áttekintem a feladat konkrét kivitelezését.

4.2.1. Bemenő fájlok és paraméterek

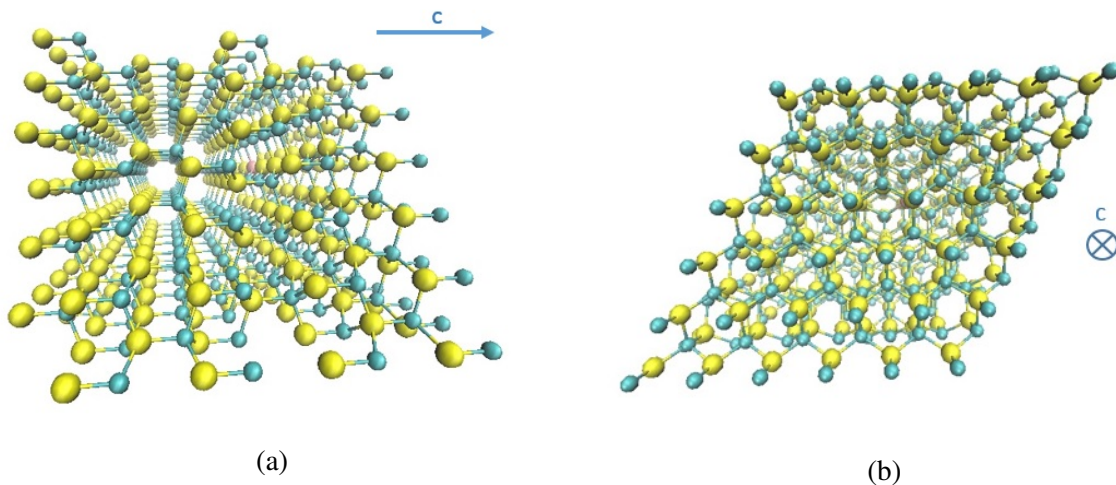
A számításoknak 3 kötelező bemenő paramétere van. Az egyik tartalmazza a rendszer geometriáját, azaz az atommagok pozícióját x -, y - és z -koordinátákban; valamint a rácsállandót. A második fájlban lehet beállítani a K pontjainak megválasztási módját. Az utolsó a parancs fájl, amelyben a konvergencia paramétereit és az alkalmazni kívánt funkcionált állíthatjuk be. Bizonyos esetekben egy negyedik bemenetet is használhatunk, ami egy kiinduló, kezdeti hullámfüggvényt tartalmaz, aminek alkalmazásával jelentősen csökkenthető a futásidő. A továbbiakban a feladat szempontjából említést érdemlő paramétereket ismertetem.

A szimulációkat a *VASP* (*Vienna Ab initio Simulation Package*) szoftver segítségével végeztem el, amely PW bázist és PAW módszert használ az elektron hullámfüggvények közelítésére. A PW bázison történő kifejtéshez $E_{\text{cutoff}} = 420$ eV-os levágási energiát használtam.

A szubsztitúciós Mo ponthibát tartalmazó rendszer modellezésére egy 576 atomos szupercellát alkalmaztam, amelyben az egyik Si atomot Mo-re cseréltem. Mivel vizsgáltam, mind k , mind h helyen elhelyezkedő Mo hibát, így ezzel a cserével összesen két különböző geometriát kaptam. A Mo-ASV-t tartalmazó cella 575 atomból áll, amit az eredeti 576 atomból kivéve egy szomszédos Si- és C-atomot és az Si helyére Mo-atomot helyezve kaptam. Ezzel összesen 4 geometriát állítottam elő, hiszen az eltávolított Si-C atompár lehet h - h , h - k , k - h és k - k konfigurációjú. Természetesen lehetett volna vizsgálni azt az esetet is, amikor az előbb említett geometriákban a C atomot cserélem le Mo-re, viszont — a Si és C atomok közti méretkülönbség miatt — ennek egyértelműen magasabb képződési energiája lenne, így ez felesleges.

Az általam alkalmazott szupercella elég nagy ahhoz, hogy a BZ Γ -pontjainak mintavételezése elégséges legyen a konvergens töltéssűrűség eléréséhez. A geometriák optimálását az ionok közötti erők minimalizálásával végeztük. Amikor ezek az erők egy küszöb ($2 \cdot 10^{-2}$ eV/Å) alá csökkennek, akkor az optimálás megáll: a számítás befejeződik és kezdődhet az eredmények kiértékelése.

Egy másik kezdeti paraméter az elektronok száma. A VASP-ban csak a vegyértékelektronok számát kell rögzítenünk, a törzselektronok egy átlagpotenciállal vannak figyelembe véve, a PAW módszerből következően. Azonban, TM adalékatomok esetében, ahol erősen lokalizált vegyérték d elektronok vannak jelen, ajánlott néhány belső pályát is figyelembe venni. Én konk-



4.3. ábra. A fenti ábrákon látható az implementált geometria, azaz a teljes cella, amire a számítást végeztük. Az ábrákon bejelöltük a c-tengely irányát.

rétan a Mo vegyértékelektronjain kívül figyelembe vettem még a $4p^6$ pályát is, ez szintén beállítható a VASP-ban. Összegezve: a mátrix Si és C atomjaira figyelembe vettem 4-4 elektront és összesen 12 darabot a Mo-re, azaz a $4p^6 5s^1 4d^5$ pályákat.

Ahogy a 3.1.4 alfejezetben említettem, TM adalék atomok esetén egy korrekciós V_w potenciál bevezetése szükségessé válhat, amelynek megfelelő értékét a $w(E_{\text{NK}})$ függvényből tudjuk meghatározni. Ehhez a diagramon 3 pontot vettem fel a $w = 0$ eV; -1 eV; -2 eV és -3 eV értékeknél.

4.2.2. A számítások főbb lépései

A legelső feladatunk az, hogy meghatározzuk az egzakt funkcionált — azaz a V_w korrekciós potenciált — az egyes hibakonfigurációkra. Ehhez elvégeztem a teljes energiák kiszámítását — rögzített geometria mellett — semleges és egyszerűen pozitív Mo atomot tartalmazó rendszerekre, hogy ki tudjam számolni E_{NK} -t. Az eredmények azt mutatták, hogy minden esetben elég-séges a korrekció nélküli HSE06 funkcionált használni, ugyanis a E_{NK} mennyiség jó közelítéssel (0.1 eV-os pontossággal) zérus, azaz nem szükséges használni a korrekciós potenciált. (Ezt részletes számításokkal tudom igazolni, viszont a dolgozat korlátozott terjedelme miatt ezek nem kerültek be. A szakdolgozatom keretein belül egyébként a korrigált és korrigálatlan HSE06 által szolgáltatott fizikai mennyiségeket is összehasonlítottam, és elhanyagolható eltérést kaptam az eredmények között.) Tehát a további számításokat, amelyekben már megengedtem a geometriai

optimalizálást, HSE06 funkcionállal végeztem.

Következő lépésként megvizsgáltam, hogy mely — semleges Mo-t tartalmazó — konfigurációk a stabilabbak: a szubsztitúciós esetben nem volt jelentős eltérés, így a k és h helyen lévő Mo atomot tartalmazó rendszert is vizsgáltam. A Mo-ASV komplexum esetén a $h-h$ (Mo-Si_{VAC}) elrendezésű konfiguráció képződési energiája jelentősen alacsonyabb volt a többihez képest, így a részletesebb vizsgálatokat ezen a geometrián végeztem.

A megfelelő funkcionál és geometriák kiválasztása után feltérképeztem ezek elektronszerkezetét. Ezt követően meghatároztam a releváns betöltési szinteket, a hiperfinom állandókat (az irodalomban feltételezett spinű geometriákra), valamint szintén az irodalmi összehasonlítás szempontjából releváns geometriákra a D-tenzort.

5. fejezet

Eredmények és diszkusszió

Ahogy az már a 4.2 fejezetben említettem, mindkét hibakonfigurációt elégséges a HSE06 funkcionállal számolni, nincs szükség korrekcióra. A továbbiakban ezzel a funkcionállal kapott eredményeket ismertetem. A hibát tartalmazó rendszer előtt a tökéletes 4H-SiC kristályt jellemzem. Ezt követően mutatom be a Mo_{Si} és a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ eredményeket.

5.1. A tökéletes 4H-SiC kristály tulajdonságai

Mielőtt megvizsgálom a hibát tartalmazó 4H-SiC-ot, áttekintem a tökéletes rendszer jellemző paramétereit. Ezeket a 5.1 táblázatban foglaltam össze.

5.1. táblázat. A tökéletes 4H-SiC jellemzése. A c-tengellyel párhuzamos kötéseket '*' -gal jelöltem. Az irodalomban a SiC_4 tetraéder kötéshosszait lehet megtalálni ('***'), így a kapott eredményeket ezzel az értékkel hasonlítom össze. Az energiaértékeket a VBM-hez viszonyítva adtam meg (E_{VBM}).

	Számítási eredmények		Irodalmi adatok [11]
A Si-C kötések hosszai [Å]	1.88	1.89*	1.89**
E_{gap} [eV]	3.17		3.26

Tekintve, hogy a 4H-SiC-ban C_{6v} tércsoport szimmetria uralkodik, a c-tengellyel párhuzamos Si-C kötések hosszabbak a többinél. A széles tiltott sáv (E_{gap}) erős kötés szerkezetet tételez fel, ami a 4H-SiC mechanikai és kémiai hatásokkal szembeni nagy ellenállóképességében nyilvánul meg. A tiltott sáv értékét viszonylag pontosan visszkapjuk, az relatív eltérés az irodalmi adathoz képest kb. 3%.

5.2. Mo ponthibát tartalmazó 4H-SiC

A továbbiakban a Mo ponthibát tartalmazó rendszerre kapott eredményeket ismertetem. Az olyan esetek, amikor a Mo atom egy C vakanciában helyezkedik el, kizárhatóak a Si és C atomok méretkülönbsége miatt, azaz szemléletesen: a Mo atom Si szomszédok mellett nehezebben fér el, mint C szomszédok között. A képződési energiák alapján azt mondhatjuk, hogy a szubsztitúciós konfiguráció esetén érdemes foglalkozni mind a h , mind a k pozíciójú Mo hibával, viszont Mo_{Si} - Vac_{C} esetén a $h-h$ konfiguráció teljes energiája jelentősen alacsonyabb, mint a többi esetben, ezért most csak ezt vizsgálom. A teljes energiák és a képződési energiák a 5.2 táblázatban tekinthetők meg. A képződési energiákat a 3.38 egyenlet segítségével számítottam ki.

5.2. táblázat. A teljes energiák és az ebből — a 3.38 képlet segítségével — kiszámított képződési energiák az egyes hibakonfigurációk esetében, semleges töltésállapotban. A teljes energiát $E_0[\text{eV}]$, a képződési energiát $E_{\text{F}}[\text{eV}]$ jelöli.

Hibakonfiguráció	Pozíció	$E_0[\text{eV}]$	$E_{\text{F}}[\text{eV}]$
Mo_{Si}	h	-5033.30	2.64
	k	-5033.00	2.94
$\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$	h-h	-5021.25	3.41
	h-k	-5019.87	4.79
	k-h	-5020.24	4.42
	k-k	-5019.88	4.78

Látható a 5.2 táblázatban, hogy a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ $h-h$ konfiguráció teljes energiája több, mint 1 eV-tal alacsonyabb a többinél, ami jelentős különbségnek mondható, emiatt nagy valószínűséggel csak a $h-h$ konfiguráció valósulhat meg. A Mo_{Si} hiba esetén 0.3 eV-tal tér el a két rendszer képződési energiája, ami nem túl sok, így érdemes vizsgálni mindkét esetet. A képződési energiák segítségével a különböző hibakonfigurációk egymáshoz képesti stabilitásáról nyilatkozhatunk: a szubsztitúciós hibák stabilabbnak mondhatóak semleges esetben. Ez arra utal, hogy a Mo beépülése esetén a szubsztitúciós eset a preferált. Ugyanakkor itt fontos megemlíteni, hogy a 0.5-0.8 eV képződési energiakülönbség nem tekinthető olyan nagynak, amely kizárná az ASV $h-h$ konfiguráció kialakulását. Különösen fontos azt hangsúlyozni, hogy a képződési energia esetünkben csak zsinórmértékül szolgál, mert a Mo beépülése nem diffúzióval történik, hanem a SiC növesztése során a Mo tartalmú prekurzorok a SiC felületén egységként épülnek be. A felületen a kinetikai effektusok jelentősek lehetnek, amelyet nem tudunk megbecsülni a képződési energiákból.

A továbbiakban a kiválasztott hibakonfigurációk (h - és k -helyű Mo_{Si} , valamint a $h-h$ pozíciójú $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$) jellemzőit vizsgálom. Először is megmutatom, hogy jelen esetben nincs szükség a HSE06 funkcionál korrigálására. Ezt követően a két hibakonfiguráció elektronszerkezetét mutatom be és hasonlítom össze a csoportelmélet alapján várhatóval. Az 5.2.3 és 5.2.4 alfejezetekben pedig a rendszert jellemző további mennyiségek eredményeit mutatom be: betöltési szintek, hiperfinom-állandók és D-tenzor.

5.2.1. Non-Koopmans energiák

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy TM hibát tartalmazó rendszer leírásához nem minden esetben elég pusztán a HSE06 funkcionál az adalékatom erősen lokalizált d pályái miatt. Ennek kiküszöbölése céljából javasolták a HSE06 + V_w sémát [20], erről részletesebben volt szó a 3.1.4 alfejezetben. Ahogyan azt már a 4.2.2 alfejezetben említettem, a Mo-nel adalékoltt 4H-SiC esetében azonban mégsem szükséges korrigálnunk, mivel a HSE06 funkcionállal kapott eredmények kielégítik az általánosított Koopmans tételt, vagyis $E_{\text{NK}} = 0(\pm 0.1)$ eV.

5.3. táblázat. Non-Koopmans energiák az egyes hibakonfigurációk esetében. A táblázatban szereplő mennyiségek: E_{HOMO} a HOMO szint energiája; E_0 a teljes energia; E_{corr} a töltéskorrekció; $E_{\text{ionization}}$ az ionizációs energia és E_{NK} a non-Koopmans energia.

Konfiguráció	Töltésállapot	$E_{\text{HOMO}}[\text{eV}]$	$E_0[\text{eV}]$	$E_{\text{corr}}[\text{eV}]$	$E_{\text{ionization}}[\text{eV}]$	$E_{\text{NK}}[\text{eV}]$
k	(0)	8.51	-5033.00	-	8.56	-0.05
	(+1)	-	-5041.70	0.12		
h	(0)	8.58	-5033.30	-	8.59	0.01
	(+1)	-	-5042.02	0.13		
h-h	(0)	7.93	-5021.26	-	7.95	-0.02
	(+1)	-	-5029.33	0.12		

A 5.3 táblázat utolsó oszlopában láthatjuk a non-Koopmans energiákat, amelyekre elmondható, hogy abszolút értékben mindegyik kisebb, mint 0.1 eV, így tehát azt mondhatjuk, hogy ez esetben a HSE06 funkcionál megközelítőleg egzakt, így megbízhatóan alkalmazható a rendszer jellemzésére.

5.2.2. A Mo hibák számított geometriája és elektronszerkezete

Ebben az alfejezetben ismertetem a semleges ponthibákra kapott kötэшosszokat és elektronszerkezetet. Ezek az adatok megtekinthetők a 5.4 és 5.5 táblázatokban.

5.4. táblázat. Eredmények szubsztitúciós Mo ponthibát tartalmazó 4H-SiC-ra. A c-tengellyel párhuzamos kötéseket '*' -gal jelöltem. A tiltott sávban megjelenő hibaállapotok energiaszintjeit a VBM-hez viszonyítva adtam meg.

	k		h	
Si-C kötэшossz [$\text{\AA}$]	1.88	1.89*	1.88	1.89*
Mo-C kötэшossz [$\text{\AA}$]	2.02	2.06*	2.02	2.03*
Hibasintek [eV]	0.93		0.95	

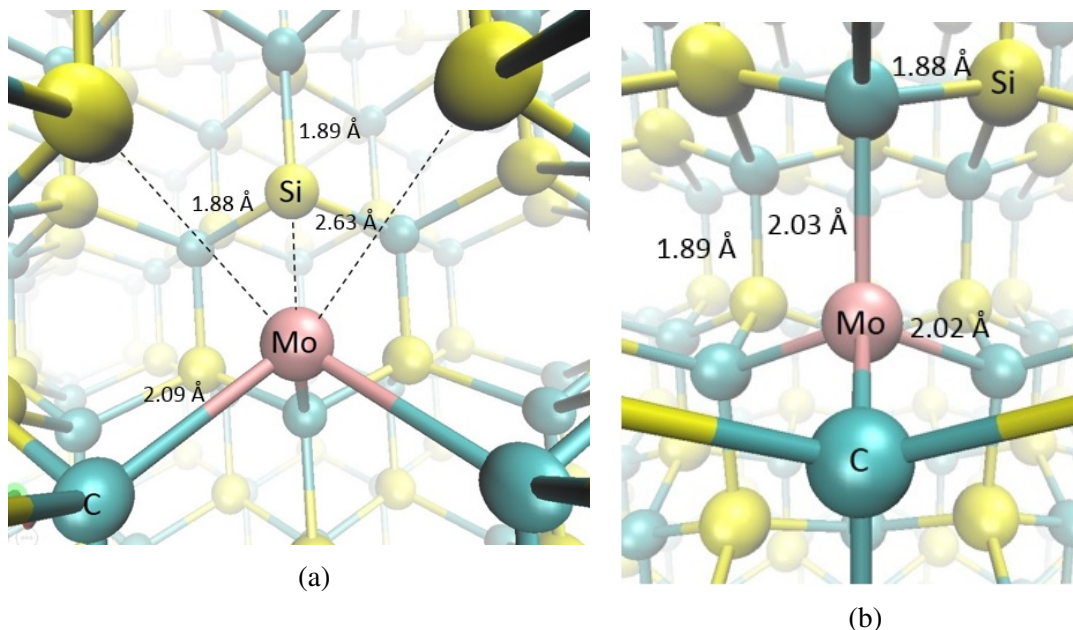
A Mo_{Si} esetén a tiltott sávban egy kétszeresen degenerált e szint jelenik meg, mind a h -, mind a k -helyzetű Mo ponthibában. A kötэшosszok alapján azt láthatjuk, hogy a hibát tartalmazó rendszer is megtartja a C_{3v} szimmetriát, hiszen a Mo 4 kötése közül csak a c-tengely irányában eltérő a kötэшossz.

5.5. táblázat. Eredmények a Mo-ASV komplexumot tartalmazó 4H-SiC-ra. A c-tengellyel párhuzamos kötéseket '*' -gal jelöltem. A tiltott sávban megjelenő hibaállapotok energiaszintjeit a VBM-hez viszonyítva adtam meg. Az első szint teljesen betöltött, a másik kettő szint üres állapotokhoz tartozik.

	$h - h$		
Si-C kötэшossz [$\text{\AA}$]	1.88	1.89*	
Mo-C kötэшossz [$\text{\AA}$]	2.09		
Mo-Si távolság [$\text{\AA}$]	2.63		
Hibasintek [eV]	0.32	2.72	2.79

$\text{Mo}_{\text{Si}}\text{-Vac}_{\text{C}}$ hiba esetén azt láthatjuk, hogy a Si-C kötэшosszok nem változtak meg, ellenben a Mo-C kötések hosszabbak a szubsztitúciós hibához képest. Ez várható volt, hiszen a szénvakancia miatt a Mo eltolódik a 3 Si atom felé, így a C atomoktól való távolsága nagyobb lesz. A 5.5 táblázatban jelöltem a Mo-Si atomok távolságát is: összehasonlítva a Mo-C kötэшosszal látható, hogy a Mo atom a vakanciában nem szimmetrikusan helyezkedik el, közelebb van a C-atomokhoz. Ez a Si és C atomok közti jelentős méretkülönbségnek köszönhető. A kötэшosszakat szemlélteti a 5.1 ábra.

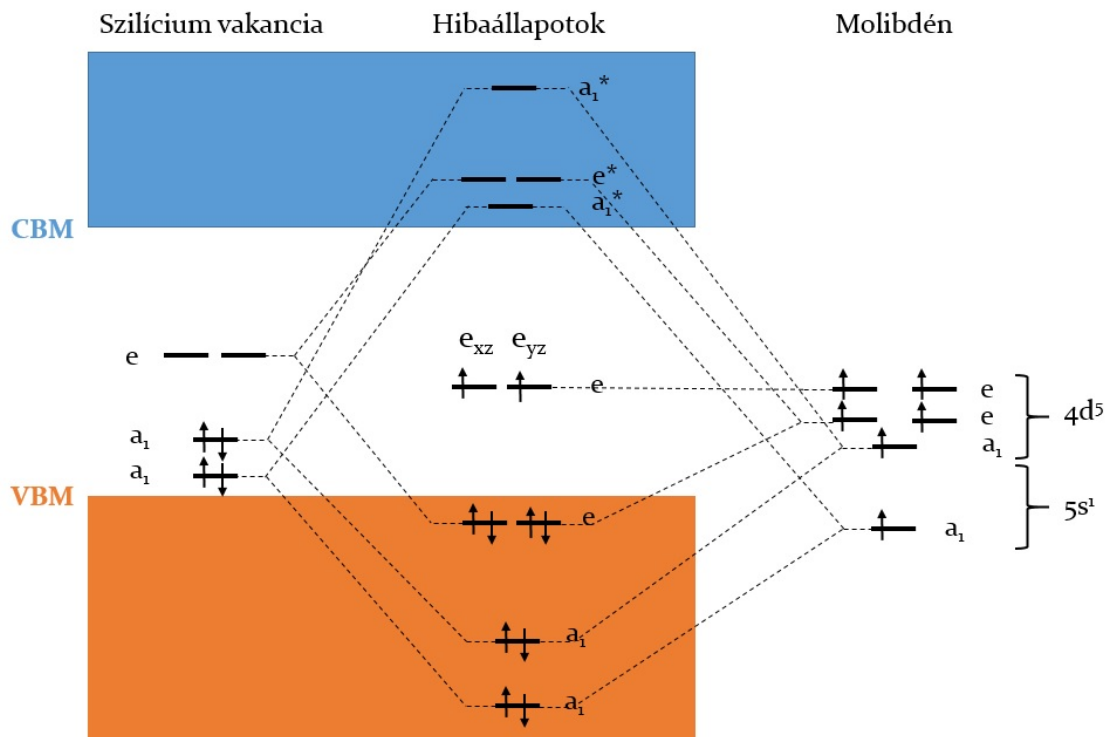
A Mo_{Si} elektronszerkezet sematikus képe a 5.2 ábrán, a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibáé a 5.4 ábrán látható. A kötэшosszok alapján beláttam, hogy mindkét esetben C_{3v} szimmetriájú a kristálytér. Ebben a



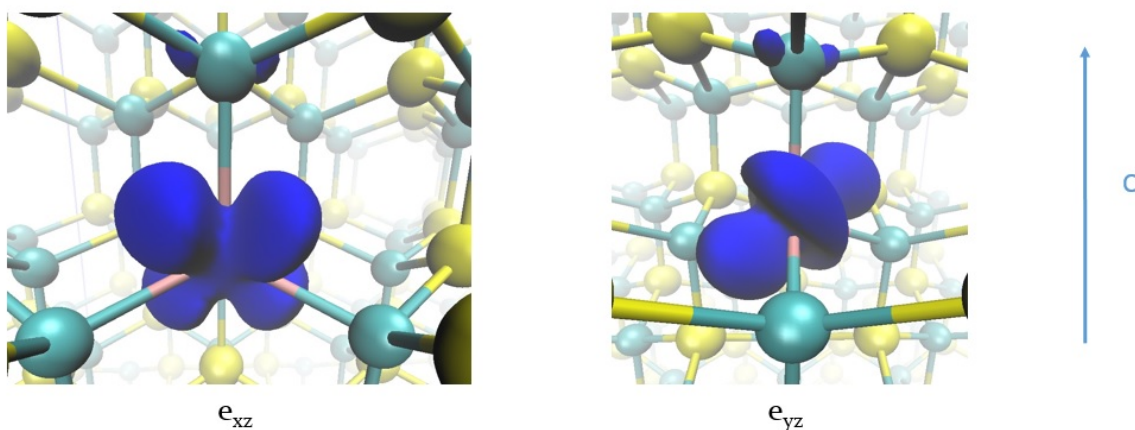
5.1. ábra. A fenti ábrákon jelöltem a jellemző kötéshosszakat az egyes hibakonfigurációk esetére: Mo-ASV komplexum (bal oldali ábra) és Mo_{Si} helyen (jobb oldali ábra).

szimmetriában az állapotok kétszeresen degenerált e és nem degenerált a_1 állapotok lesznek. Mindkét diagram esetén nyilvánvalóan a Mo atomnak ugyanolyanok az energiaszintjei. A Mo_{Si} konfiguráció esetén a Mo atom 4 C atommal létesít kapcsolatot, ami 4 elektront jelent. Ez a 4 elektron 2 a_1 szinten helyezkedik el, és látható, hogy a Si vakanciában van egy kétszeresen degenerált, betöltetlen e szint is. A $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibát tekintve azt mondhatjuk, hogy a divakanciában megjelenik egy újabb kétszeresen degenerált e szint, két — azonos spinű — elektronnal betöltve, valamint az alsó a_1 szint a vegyértéksávba csúszik le.

A hibaszintek mennyisége és jellege között is eltérést láthatunk. A szubsztitúciós esetben a tiltott sávban kialakul egy kétszeresen degenerált e szint, két elektronnal betöltve, amelyek azonos spinnel rendelkeznek. Ezek az állapotok atomi d pálya jellegűek maradnak a 5.3 ábra tanúsága szerint. Ezzel szemben $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hiba esetén a tiltott sávban láthatunk egy teljesen betöltött, kétszeresen degenerált e állapotot, egy nem betöltött a_1 és egy szintén üres kétszeresen degenerált e szinten. A 5.5 ábrán láthatóak ezeknek az állapotoknak az izofelületei. Azt láthatjuk, hogy a betöltött e állapotok átfednek a környező Si atomok p pályáival ezzel pd hibridállapotokat kialakítva. Ezzel szemben a betöltetlen hibapályák ugyanúgy atomi jellegűek maradnak erősen a Mo atomra lokalizálódva, mint a Mo_{Si} esetében.



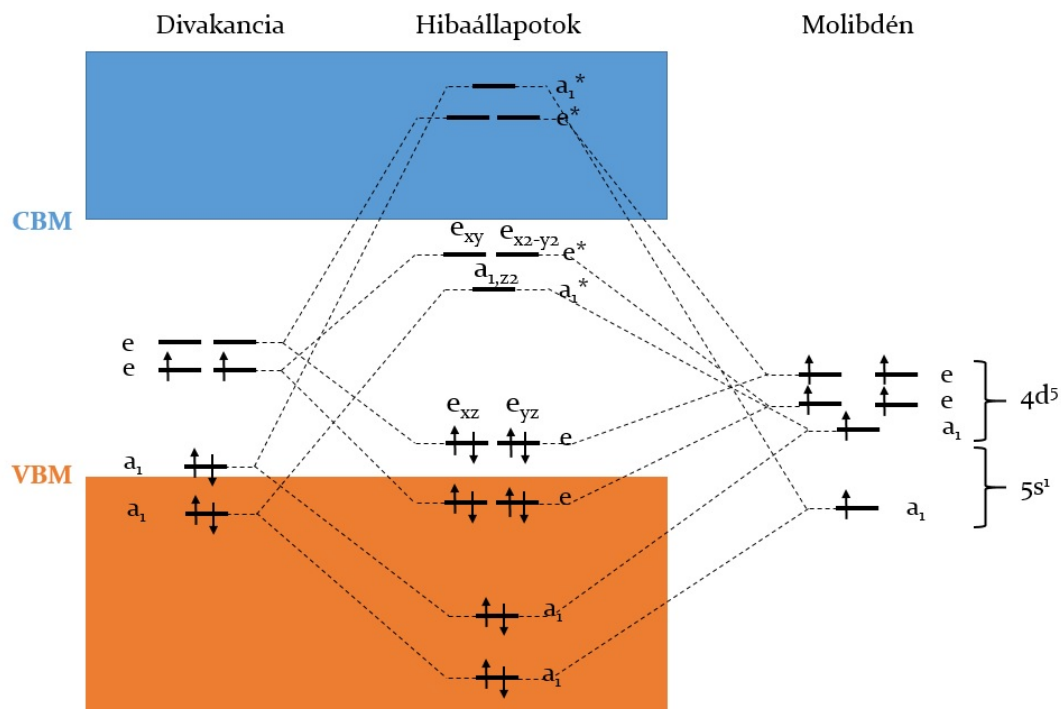
5.2. ábra. A Mo atom és a Si vakanciában lévő lógó C kötések által kialakított elektronszerkezet (bal oldali ábra). A VBM és CBM jelöli rendre a vegyértéksáv maximumát és a vezetési sáv minimumát.



5.3. ábra. A h pozíciójú MoSi konfigurációt degenerált hibaállapotai. Látható, hogy a tiltott sávban kialakuló állapotok a Mo atomra erősen lokalizált atomi d jellegű állapotok lesznek. Jobb oldalt feltüntettem a c -tengely irányát.

5.2.3. Betöltési szintek

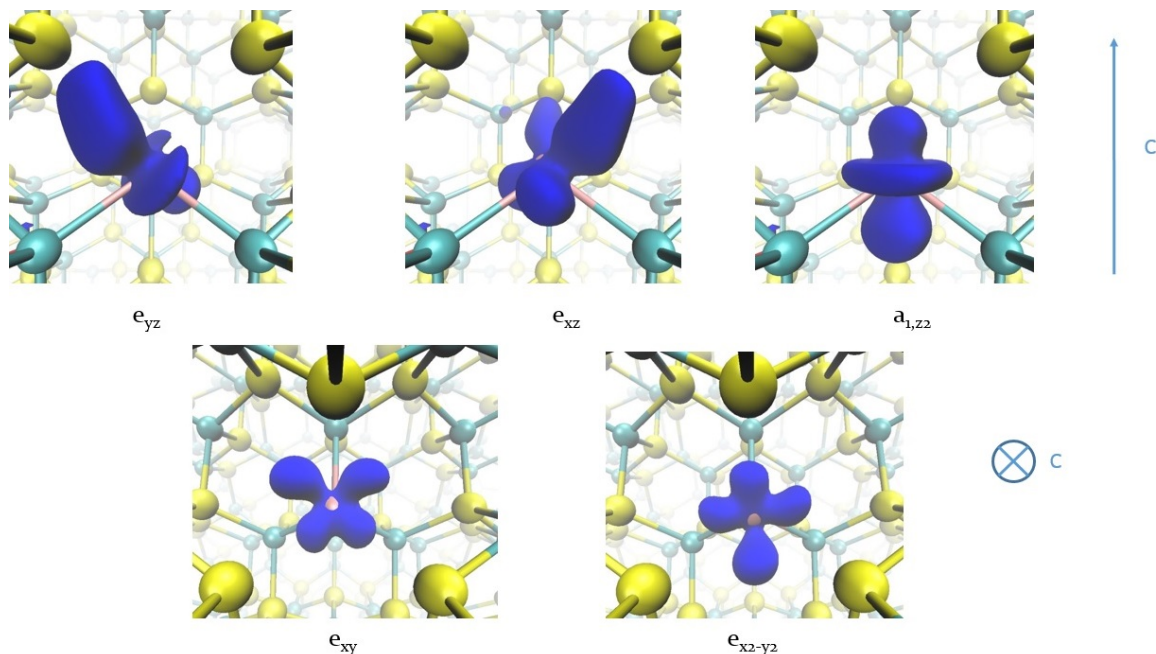
Félvezetőkben a Fermi szint (vagy kémiai potenciál) eltolódhat hőmérsékletváltozás vagy adalékolás hatására. A kémiai potenciál azon szintjét, ahol a Mo hiba töltésállapota megváltozik



5.4. ábra. A Mo-ASV komplexum elektronszerkezetének sematikus ábrája. Jelen esetben a divakanciában 6 vegyértékelektron helyezkedik el, e és a_1 állapotokban. A Mo atom ugyancsak e és a_1 szintjei ezekkel hozza létre a Mo-ASV elektronszerkezetet. A VBM és CBM jelöli rendre a vegyértéksáv maximumát és a vezetési sáv minimumát.

betöltési szintnek nevezzük. A releváns betöltési szinteket kiszámoltam mind Mo_{Si} , mind $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_C$ esetére a 3.39 egyenlet alapján.

Az 5.6 táblázatban összegeztem azokat az adatokat, amelyekből számolhatóak a betöltési szintek a Mo_{Si} hibára.



5.5. ábra. A Mo-ASV komplexumban kialakuló hibaállapotok. A felső három ábra mutatja rendre a betöltött e pályákat, valamint az a_1 állapotot. Az alsó két ábra az üres e pályák lokalizáltságát szemlélteti. Mindkét ábrásor esetén jobb oldalt jelöltem a c -tengely irányát.

5.6. táblázat. Betöltési szintek MoSi hibakonfiguráció esetén 4H-SiC-ban, az egyes töltésállapotok spin-jének (S) megjelölésével. A betöltési szinteket a VBM-hez képest adtam meg. A töltött rendszerek esetén a teljes energia korrekcióját is feltüntettem.

	k	h	S
$E_{\text{tot}0}$ [eV]	-5033.30	-5033.00	1
$E_{\text{tot}+}$ [eV]	-5042.02	-5041.70	$\frac{1}{2}$
$E_{\text{tot}-}$ [eV]	-5022.68	-5022.61	$\frac{1}{2}$
$E_{\text{corr}+}$ [eV]	0.12	0.13	
$E_{\text{corr}-}$ [eV]	0.11	0.12	
$E_{+/0}$ [eV]	0.95	0.92	
$E_{0/-}$ [eV]	3.09	2.87	

Ugyanígy összefoglaltam az eredményeket a $\text{MoSi} - \text{Vac}_C$ esetre is a 5.7 táblázatban.

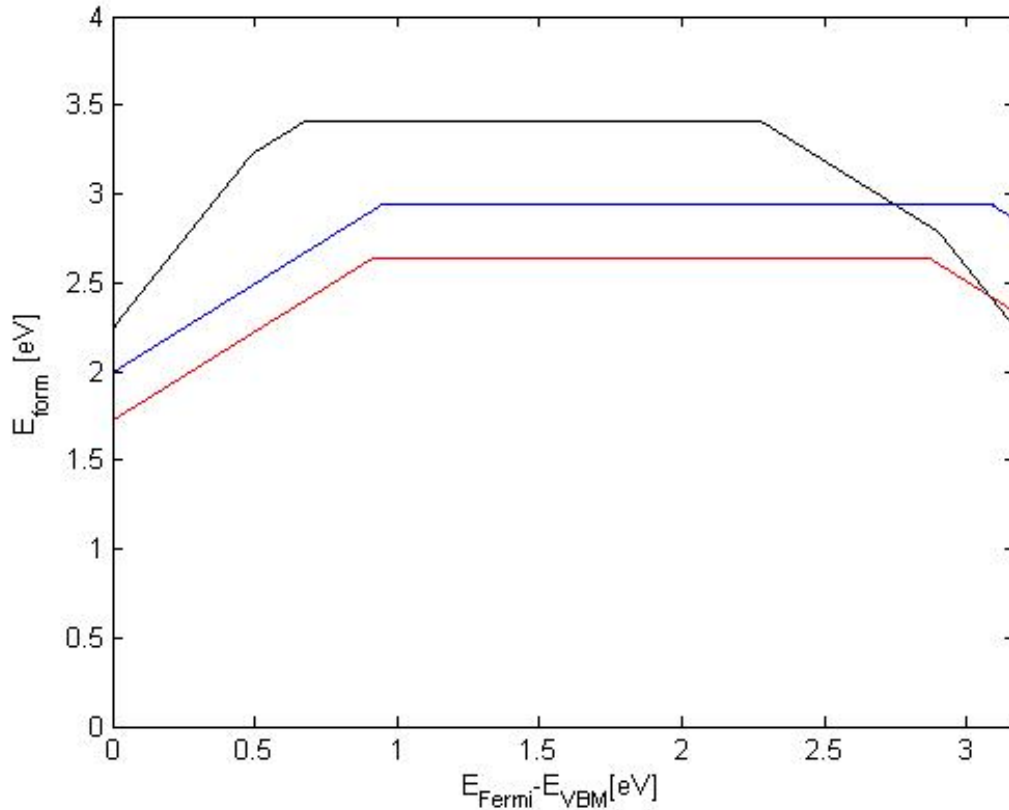
5.7. táblázat. Betöltési szintek $\text{MoSi} - \text{Vac}_\text{C}$ hibakonfiguráció esetén 4H-SiC-ban, az egyes töltésállapotok spinjének (S) megjelölésével. A betöltési szinteket a VBM-hez képest adtam meg. A töltött rendszerek esetén a teljes energia korrekcióját is feltüntettem.

	$h - h$	S
$E_{\text{tot}0}$ [eV]	-5021.26	0
$E_{\text{tot}+}$ [eV]	-5029.68	$\frac{1}{2}$
$E_{\text{tot}2+}$ [eV]	-5038.13	1
$E_{\text{tot}-}$ [eV]	-5011.46	$\frac{1}{2}$
$E_{\text{tot}2-}$ [eV]	-5001.39	1
$E_{\text{corr}-}$ [eV]	0.10	
$E_{\text{corr}2-}$ [eV]	0.42	
$E_{\text{corr}-}$ [eV]	0.12	
$E_{\text{corr}2-}$ [eV]	0.47	
$E_{2+/+}$ [eV]	0.49	
$E_{+/0}$ [eV]	0.68	
$E_{0/-}$ [eV]	2.28	
$E_{-/2-}$ [eV]	2.90	

Kompenzált félvezetőkben a Fermi szint a tiltott sáv közepénél helyezkedik el. Azonban p- és n-típusú mintákban eltolódik a vegyértéksáv vagy a vezetési sáv felé. Például, ha a Fermi-szint meghaladja a $E_{+/0}/E_{0/-}$ betöltési szintet a Mo töltésállapota pozitívra/negatívra vált. A betöltési szintek elhelyezkedését grafikusan is ábrázoltam az 5.6 ábrán.

Az ESR mérések eredményei [3], amelyek azt mutatják, hogy a kialakuló hiba $S = 1$ spinnel rendelkezik. Ez a semleges szubsztitúciós hiba esetén teljesül, valamint a $\text{MoSi} - \text{Vac}_\text{C}$ 2- és 2+ töltésállapotaira igaz. Amit még fontos megjegyezni, hogy a Mo-ASV komplexum esetében a 2- töltésállapotnak meg van az esélye $S = 0$ spinnel létezni olyan módon, hogy az a_1 szint teljesen betöltődik a tiltott sávban, míg a felső degenerált e szint teljesen üres marad. A másik lehetőség, hogy egy elektron helyezkedik el az a_1 szinten, valamint még egy — azonos spinnel — a degenerált e szinten a tiltott sávban. Mivel itt nem volt teljesen biztos, hogy melyik eset fog megvalósulni, ezért kiszámítottam mindkét spinállapotra a képződési energiát és azt kaptam, hogy az $S = 1$ állapot 1.23 eV-tal stabilabb.

Fontos megjegyezni, hogy a töltött geometriák optimálása közben — egyes esetekben — figyelembe kell venni az ún. *Jahn-Teller effektust*, amely jelenség akkor áll fenn, amikor nem teljesen betöltött degenerált elektronállapotok vannak a rendszerben. A mostani esetben ez a MoSi

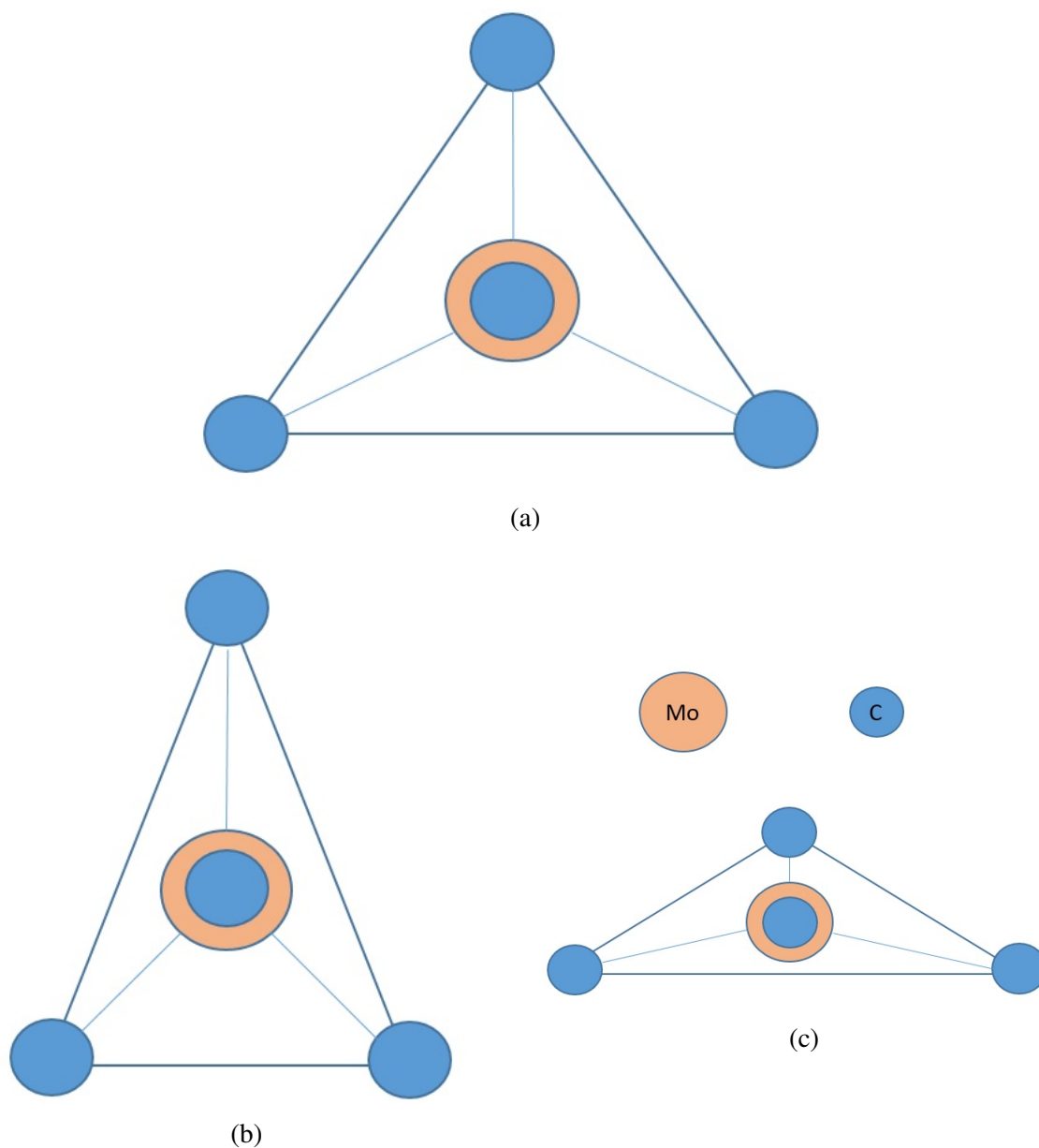


5.6. ábra. A képződési energiák a betöltési szintek függvényében. Fekete színnel jelöltem a $h - h$ konfigurációjú Mo-ASV komplexum, kékkel és pirossal rendre a k - és h -pozíciójú Mo_{Si} hiba görbáját.

hiba egyszeresen pozitív töltésállapotára, valamint a Mo_{Si} - Vac_C konfiguráció 2- töltésállapotára — $S = 1$ spinállapot mellett — áll fenn, mivel mindkét esetben van egy olyan degenerált e szint a tiltott sávban, amelyen összesen egy elektron helyezkedik el. A szubsztitúciós hiba esetén fellépő JT effektus az 5.7 ábrán tekinthető meg. Az aktuális konfigurációkra a JT torzulás az eredeti C_{3v} szimmetria C_{1h} -ra való csökkenéséhez vezet, ami a degenerált szintek felhasadását eredményezi. A Mo-ASV esetén a szimmetriacsökkentés nem hozott új eredményt, ami azt jelenti, hogy a JT energia nagyon alacsony, ezért csak a szubsztitúciós esetben kellett ezzel foglalkoznom.

5.2.4. Hiperfinom paraméterek és D-tenzor

Kiszámítottam a HSE06 funkcionál segítségével a hiperfinom-állandókat, valamint a D tenzort jellemző paramétert a Mo_{Si} és a Mo_{Si} - Vac_C hibára is. A természetben összesen 7 Mo izotóp fordul elő, azonban közülük csak kettőnek van magspinje (⁹⁵Mo és ⁹⁷Mo izotópoknak, amelyek ter-



5.7. ábra. Sematikus ábra egy Mo-C tetraéderről felülnézetben. Semleges Mo hiba esetén a tetraéder C_{3v} szimmetriát mutat a SiC kristályban ((a) ábra). A töltéssel rendelkező Mo hiba esetén a JT effektus a szimmetria C_{1h} -ra csökkenésében mutatkozik meg. Ezt jelen esetben kétféle geometria elégítheti ki. ((b) és (c) ábra).

mészetes előfordulása rendre 15.92% és 9.55%), amelynek magspinje: $I = \frac{5}{2}$ mindkét izotópra. A hiperfinom paramétereket a nagyobb arányban előforduló izotóp figyelembevételével számítottam. Ehhez szükségem volt ^{95}Mo izotóp giromágneses arányára, ennek értéke: $-1.751 \cdot 10^7 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}}$. (Forrás: <http://www.webelements.com/molybdenum/isotopes.html>)

Egy atomon belül a spinpolarizált vegyértékelektronok képesek polarizálni a törzselektronokat, ezért a hiperfinom paraméterek Fermi-kontakt tagjának számításánál törzs-korrekciót alkalmaztam.

Ahogy a 3.2.2 alfejezetben említettem, a D-tenzor egy 3x3-as mátrix, amelynek diagonalizálása után három sajátértéket kapunk. Az általam vizsgált C_{3v} szimmetriában két érték degenerált lesz, amelyek az $M_s = \pm 1$ spinállapothoz tartoznak. Az ESR spektrumban mért mikrohullámú átmenetet eközött és az $M_s = 0$ spinállapothoz tartozó szint között lép fel, amelyet egyetlen egy energiaértékkel jellemezhetünk. Ezt nevezik D-konstansnak, amelyet a megfelelő sajátértékek különbségéből kaphatunk meg.

A 5.8 táblázatban összefoglaltam a számítási eredményeket Mo-nel adalékolt 4H-SiC-ra, valamint — az összehasonlíthatóság végett — kísérleti adatokat is közöltem Mo-nel adalékolt 6H-SiC-ra. Bár a 6H egy másik politípusa a SiC-nak, a két politípus nagyjából összehasonlítható a kristálytér hasonlósága miatt. (Azért a 6H politípus kísérleti adatait használom, mert 4H-ra nem állnak rendelkezésre irodalmi adatok.)

Az irodalomban $S = 1$ spinű Mo hibát feltételeznek. Ezért — hogy össze tudjuk hasonlítani a számítási eredményeket az irodalmi adatokkal — szubsztitúciós esetben semleges hibára, Mo-ASV komplexum esetén pedig (2-) és a (2+) töltésű hibát vettünk figyelembe, ugyanis ezekre a töltésállapotokra igaz, hogy $S = 1$.

5.8. táblázat. Az alábbi táblázatban láthatóak a hiperfinom-állandók és a D-paraméterek összefoglalva. A '*'-gal jelölt sor jelöli az irodalmi (mért) értékeket a Mo_{Si} hibára 6H-SiC-ban.

Hibakonfiguráció	Pozíció	D [MHz]	$A_{ }$ [MHz]	$A_{\perp}$ [MHz]
Mo_{Si}^*	k_1	3054	91.50	91.20
	k_2	3324	91.20	91.50
Mo_{Si}	h	136.82	27.18	28.43
	k	212.74	27.80	26.21
$Mo_{Si} - Vac_C$	$h - h$	3703.61	-	-

Sajnos, 6H-SiC-ban a h pozíciójú Mo-adalékatomra nem áll rendelkezésre kísérleti adat. A [3] cikkben Mo_{Si} hibát feltételeznek. Azonban a számított hiperfinom-állandók és a D-paraméter jelentősen eltérnek a [3] cikkben közöltektől, vagyis a kapott eredmények nem támasztják alá ezt a feltételezést.

A $h - h$ pozíciójú $Mo_{Si} - Vac_C$ hibakonfigurációra időhiány miatt, sajnos még nem tudom közölni a hiperfinom-állandók adatait. Természetesen a jövőben ezt is ki fogom számítani annak

érdekében, hogy megfelelően tudjam jellemezni a rendszert.

5.3. Diszkusszió

Tekintettel arra, hogy vizsgált rendszerekre a non-Koopmans energiák hibahatáron (± 0.1 eV) belül megegyeznek nullával, a számításokhoz megbízhatóan használható a korrigálatlan HSE06 funkcionál. Összehasonlítva a h pozíciójú, valamint a k pozíciójú Mo_{Si} hibát tartalmazó rendszerekre vonatkozó eredményeket azt mondhatjuk, hogy ezek fizikai tulajdonságai nem térnek el jelentős mértékben. Ezt általánosítva: a különböző politípusokban az eltérő kvázi-szimmetriával rendelkező pozíciókban elhelyezkedő Mo_{Si} esetén nem várható nagy mértékű eltérést a fizikai tulajdonságokban.

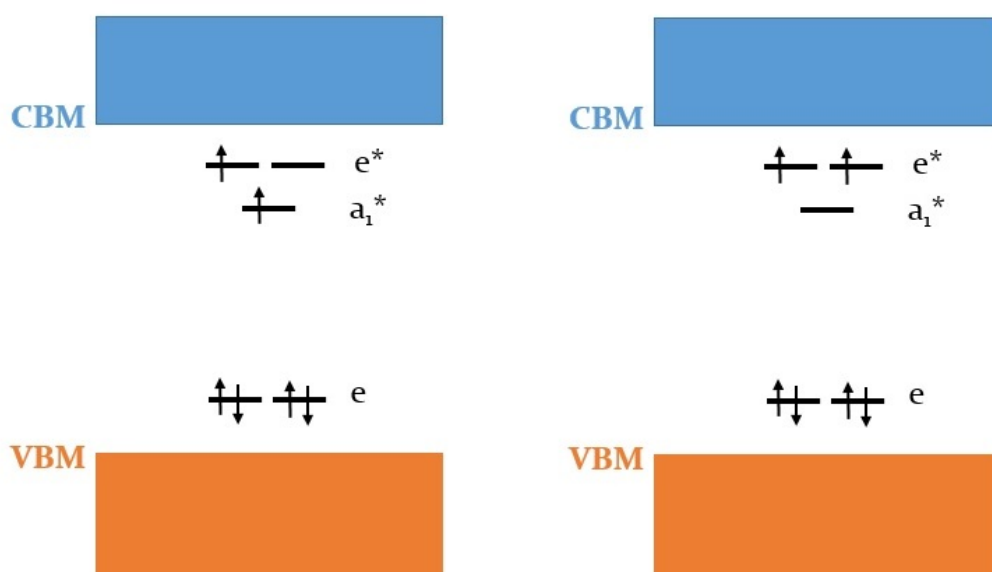
Mind a Mo_{Si} , mind a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibát tartalmazó 4H-SiC tiltott sávjában megjelenik egy degenerált e szint a VBM-hez közel. Ez az előbbi esetben két — azonos spinű — elektronnal van betöltve és ezek a pályák atomi d jellegűek maradnak erősen a Mo atomra lokalizálódva, míg az utóbbi konfiguráció esetében ez a szint teljesen betöltött viszont a környező Si atomok p pályáival pd hibridpályákat alakítanak ki, így ezek lokalizáltsága kiterjed a Si atomokra is. A $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ esetében a tiltott sávban további hibaszintek jelennek meg, amelyek erősen atomi d pálya jellegűek: egy a_1 és — magasabban — egy újabb degenerált e szint, amelyek nem betöltöttek semleges töltésállapotban.

A betöltési szintek tanúsága szerint a Mo_{Si} hiba semleges kompenzált rendszerekben. Ilyen jellegű mintákban figyelték meg a NIR emissziót is [1]. Tekintve, hogy ebben az esetben csak egy degenerált e szint jelenik meg a tiltott sávban, a gerjesztés erről a szintről történhet a CBM környezetében található hibaszintekre, vagy a VBM-ről az e szintre. Az említett átmenetek energiáit közelíthetjük a $(+/0)$ és $(0/-)$ betöltési szintek rendre a CBM-hez illetve a VBM-hez történő viszonyításával. Ebben a közelítésben elhanyagoljuk az exciton kötési energiákat, amelyek 0.1 eV-os nagyságrendbe esnek. Elvégezve ezeket a számításokat — h és k pozíciójú Mo_{Si} hibákra egyaránt — azt találtam, hogy ezek a betöltési szintek legalább kétszer akkorák, mint amilyen PL energiákat mértek.

Az irodalom a PL mérési adatokat összefüggésbe hozza ESR mérésekkel [8], amelyek segítségével mérhetőek a hiperfinom- és D-paraméterek. Az általam számított értékek ezekre a paraméterekre szintén nagy eltéréseket úgy h helyzetű Mo_{Si} hibára, mint k helyzetűre, amely csak megerősíti, hogy a NIR emisszióért valószínűleg nem a Mo_{Si} hibakonfigurációt tartalmazó 4H-SiC a felelős. Egy másik bizonyíték, ami erősíti ezt a feltételezést az, hogy — tekintettel arra, hogy a h és k pozíciójú Mo_{Si} hibák képződési energiája nagyon közel van egymáshoz, azaz vél-

hetően mindkét pozícióban ki tud alakulni szubsztitúciós hiba ugyanazon 4H-SiC mintán belül — két csúcsot kellene látni a PL spektrumban, ha a szubsztitúciós hiba állna a mérési adatok háttérében, viszont csak egy csúcsot látnak [8].

Elemezve a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibakonfigurációra kapott eredményeket azt lehet mondani, hogy $S = 1$ spinállapot a $(2+)$, illetve a $(2-)$ töltésállapotnál tud stabilan kialakulni. Az irodalomban azt feltételezik, hogy a PL jel 3A_2 gerjesztett állapotból történik a 3E alapállapotba [8]. Egy ilyen gerjesztési modellt $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hiba $(2-)$ töltésállapota esetén fel tudunk állítani, a 5.8 ábra szerint.



5.8. ábra. A feltételezett gerjesztési modell sematikus képe. A jobb oldali ábrán látható a gerjesztett 3A_2 állapot, bal oldalon pedig a 3E alapállapot.

Ahhoz, hogy pontosan tudjuk, hogy mekkora a két állapot közti átmenet energiája ún. *kényszerített (constrained) DFT (CDFT)* számításra van szükség, amelyet a továbbiakban fogok elvégezni. Hovatovább, a D-konstans értéke Mo-ASV komplexumra sokkal közelebb van a mért értékhez [3], mint a szubsztitúciós esetekre számított D-konstans. Ahogyan említettem a PL spektrumban egyetlen csúcsot látnak, ami tartozhat a $h - h$ pozíciójú $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$, mivel — ahogyan azt a 5.2 alfejezetben megmutattam — a geometriailag lehetséges Mo-ASV komplexumok közül ennek a képződési energiája jóval alacsonyabb a többinél, így nagy valószínűséggel ez a konfiguráció képes kialakulni.

Összességében tehát azt mondhatjuk, hogy a mért PL és ESR jelekért nagyobb eséllyel lehet felelős a $h - h$ pozíciójú $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hiba, sőt, mi több a Mo_{Si} hibakonfiguráció gyakorlatilag

kizárható ebben a kontextusban.

6. fejezet

Összefoglalás

A TDK dolgozatomban a Mo ponthibát tartalmazó 4H-SiC-ot vizsgáltam. Célom a kísérletileg tapasztalt NIR [1] emisszió elméleti magyarázata, valamint a rendszer globális jellemzése volt. Ez azért fontos, mert ez a tulajdonság nagyon előnyös a Mo ponthibát tartalmazó 4H-SiC nanokristály biológiai jelzőrendszerként történő felhasználásának tekintetében. A Mo két stabil hibakonfigurációt alakíthat ki a SiC kristályban: szubsztitúciós Mo hiba egy Si vakanciában (Mo_{Si}), illetve a Si-C divakanciában aszimmetrikusan elhelyezkedő Mo atom közelebb a Si vakanciához ($\text{Mo}_{\text{Si}}\text{-Vac}_{\text{C}}$) [4]. A képződési energiák tanúsága alapján a Mo_{Si} hiba esetén vizsgáltam a k és a h pozíciójú Mo hibát, $\text{Mo}_{\text{Si}}\text{-Vac}_{\text{C}}$ esetén, pedig a $h-h$ konfigurációt.

Az atomi szintű szimulációkat DFT segítségével — ezen belül a HSE06 hibrid funkcionállal — végeztem el. Bár TM atomot tartalmazó rendszer esetén a funkcionál korrigálásra szorul, ebben az esetben megfelelő pontosságú eredményeket kaphatunk enélkül is. Ezt a non-Koopmans energiákon keresztül igazoltam az 5.2.1 alfejezetben.

A HSE06 segítségével feltérképeztem az egyes konfiguráció elektronszerkezetét, kiszámoltam a betöltési szinteket, a hiperfinom-állandókat és a D-paramétereket. Bár az irodalomban azt feltételezik, hogy a NIR emisszióért felelős hibakonfiguráció a Mo_{Si} , a számítási eredményeim ezt nem támasztják alá. Nem találtam hasonló energiájú optikai átmenetet, valamint a hiperfinom- és D-paraméterek is jelentős mértékben eltérnek az irodalmi adatoktól. A h és k pozíciójú Mo_{Si} hibák közti csekély mértékű képződési energia-különbség miatt két PL jelet kellene látni, viszont az irodalom csak egy csúcsról számol be [8], ami szintén megerősíti, hogy nem ez a hibakonfiguráció a felelős a tapasztalt jelenségekért.

Ugyanezeket megvizsgálva a Mo-ASV komplexumra azt mondhatjuk, hogy ebben az esetben felállíthatjuk az irodalomban feltételezett $^3A_2 \rightarrow ^3E$ átmenet egy lehetséges modelljét. Az átmenet energiáját CDFT számításokat kell még végezni, hogy validálhassam ezt az elképzelést.

Továbbá elmondható, hogy D-konstans értéke sokkal közelebb van a mérthez [3], mint a Mo_{Si} hiba esetében.

Bár még további számítások szükségesek ahhoz, hogy messzebb menő kijelentéseket tehesünk a dolgozatban tárgyalt problémával kapcsolatban, azt kijelenthetjük, hogy — a jelenleg rendelkezésre álló számítási eredmények alapján — Mo_{Si} hibakonfiguráció jószérivel kizárható, mint a tapasztalt jelenségek okozója. Ellenben a $h - h$ pozíciójú $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibára kapott eddigi eredmények alapján megfelelő magyarázat lehet a mért PL és ESR jelek vonatkozásában. A jövőben további számításokat fogok végezni (CDFT, hiperfinom-állandók a $\text{Mo}_{\text{Si}} - \text{Vac}_{\text{C}}$ hibára, valamint vibrációs számítások) annak érdekében, hogy pontosabb képet kapjak a Mo-ASV komplexum természetéről és az irodalmi adatokkal való megbízhatóbb összehasonlíthatóság végett.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Somogyi, V. Zólyomi, and A. Gali, „Near-infrared luminescent cubic silicon carbide nanocrystals for in vivo biomarker applications: an ab initio study,” Nanoscale, vol. 4, pp. 7720–7726, 2012.
- [2] P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, E. Jánzén, and A. Gali, „Accurate defect levels obtained from the hse06 range-separated hybrid functional,” Phys. Rev. B, vol. 81, p. 153203, Apr 2010.
- [3] J. Baur, M. Kunzer, and J. Schneider, „Transition metals in sic polytypes, as studied by magnetic resonance techniques,” physica status solidi (a), vol. 162, no. 1, pp. 153–172, 1997.
- [4] V. Ivády, A. Gällström, N. T. Son, E. Jánzén, and A. Gali, „Asymmetric split-vacancy defects in sic polytypes: A combined theoretical and electron spin resonance study,” Phys. Rev. Lett., vol. 107, p. 195501, Nov 2011.
- [5] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu, „A new field-effect transistor with selectively doped gaas/n-al x ga 1- x as heterojunctions,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 19, no. 5, p. L225, 1980.
- [6] J. Britt and C. Ferekides, „Thin-film cds/cdte solar cell with 15.8% efficiency,” Applied Physics Letters, vol. 62, no. 22, pp. 2851–2852, 1993.
- [7] X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. G. Siu, and P. K. Chu, „Experimental evidence for the quantum confinement effect in 3c-sic nanocrystallites,” Phys. Rev. Lett., vol. 94, p. 026102, Jan 2005.
- [8] A. Gällström, B. Magnusson, and E. Jánzén, „Optical identification of mo related deep level defect in 4h and 6h sic,” in Materials Science Forum Vols. 615-617, pp. 405–, Trans Tech Publications, 2009.

- [9] M. E. Berndt and W. E. S. Jr., „Rates of aragonite conversion to calcite in dilute aqueous fluids at 50 to 100°C: experimental calibration using ca-isotope attenuation,” Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 63, no. 3–4, pp. 373 – 381, 1999.
- [10] P. Verma and A. R. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals. J. Wiley & Sons, 1966.
- [11] Ádám Gali. PhD thesis.
- [12] T. Ayalew. PhD thesis.
- [13] M. Born and R. Oppenheimer, „Zur quantentheorie der molekeln,” Annalen der Physik, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [14] E. Pavarini, E. Koch, and U. Schollwöck, Emergent Phenomena in Correlated Matter, vol. 3 of Modeling and Simulation. Jülich: Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Verlag, 09/23/2013 - 09/27/2013 2013.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Phys. Rev., vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, „Generalized gradient approximation made simple,” Phys. Rev. Lett., vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [17] V. Ivády, R. Armiento, K. Szász, E. Janzén, A. Gali, and I. A. Abrikosov, „Theoretical unification of hybrid-dft and DFT + *u* methods for the treatment of localized orbitals,” Phys. Rev. B, vol. 90, p. 035146, Jul 2014.
- [18] A. D. Becke, „A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories,” The Journal of Chemical Physics, vol. 98, no. 2, 1993.
- [19] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, „Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” The Journal of Chemical Physics, vol. 118, no. 18, 2003.
- [20] V. Ivády, I. A. Abrikosov, E. Janzén, and A. Gali, „Role of screening in the density functional applied to transition-metal defects in semiconductors,” Phys. Rev. B, vol. 87, p. 205201, May 2013.
- [21] S. Lany and A. Zunger, „Generalized koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of no in zno,” Phys. Rev. B, vol. 81, p. 205209, May 2010.

- [22] K. Szász, T. Hornos, M. Marsman, and A. Gali, „Hyperfine coupling of point defects in semiconductors by hybrid density functional calculations: The role of core spin polarization,” Phys. Rev. B, vol. 88, p. 075202, Aug 2013.
- [23] Z. Bodrog and A. Gali, „The spin–spin zero-field splitting tensor in the projector-augmented-wave method,” Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 26, no. 1, p. 015305, 2014.
- [24] A. Gali and J. R. Maze, „Ab initio,” Phys. Rev. B, vol. 88, p. 235205, Dec 2013.
- [25] P. E. Blöchl, „Projector augmented-wave method,” Phys. Rev. B, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [26] G. Makov and M. C. Payne, „Periodic boundary conditions in ab initio calculations,” Phys. Rev. B, vol. 51, pp. 4014–4022, Feb 1995.
- [27] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, „Fully ab initio finite-size corrections for charged-defect supercell calculations,” Phys. Rev. Lett., vol. 102, p. 016402, Jan 2009.